



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

CENTRO MEXICANO PARA LA PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA

TESIS

Proceso de electroprecipitación para la remoción y recuperación de sales de cromo de efluentes de la industria de la curtiduría

**Que para obtener el grado de
Maestro en Ingeniería en Producción más Limpia**

**Presenta:
I.N. Joel Fuentes García**

**Director de tesis:
Dr. Raúl Hernández Altamirano**



Agosto de 2018



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 15:00 horas del día 30 del mes de julio del 2018 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CMP+L para examinar la tesis titulada:
"Proceso de electroprecipitación para la remoción y recuperación de sales de cromo de efluentes de la industria de la curtiduría"

Presentada por el alumno:

| Fuentes | García | Joel |
|------------------|------------------|---------------|
| Apellido paterno | Apellido materno | Nombre |
| | | Con registro: |
| | | B 1 6 0 8 1 3 |

aspirante de:

Maestría en ingeniería en Producción Más Limpia

Después de intercambiar opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

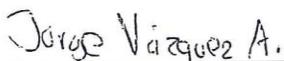
LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis


Dr. Raúl Hernández Altamirano


Dr. Gabriel Pineda Flores


Dra. Sandra Soledad Morales García


Dr. Jorge Gabriel Vázquez Arenas


Dr. Manuel de Atocha Hernández Cortázar

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


Dr. Abelardo Irineo Flores Vela

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
CENTRO MEXICANO PARA LA
PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA



SIP-13

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

*ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS
Y DESIGNACIÓN DE DIRECTOR DE TESIS*

México, D.F. a 22 de Mayo del 2018

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CMLP en su sesión extraordinaria No. 5 celebrada el día 22 del mes de Mayo conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

| | | | | | | | | | |
|---|------------------|------------|---|---|---|---|---|---|---|
| Fuentes | García | Joel | | | | | | | |
| Apellido paterno | Apellido materno | Nombre (s) | | | | | | | |
| Con registro: | | | | | | | | | |
| <table border="1"><tr><td>B</td><td>1</td><td>6</td><td>0</td><td>8</td><td>1</td><td>3</td></tr></table> | | | B | 1 | 6 | 0 | 8 | 1 | 3 |
| B | 1 | 6 | 0 | 8 | 1 | 3 | | | |

Aspirante de:

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:
Proceso de electroprecipitación para la remoción y recuperación de sales de cromo de efluentes de la industria de la curtiduría

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:
Antecedentes, estado del arte y de la técnica de los procesos de remoción de cromo.
Desarrollo experimental para el proceso de electroprecipitación de remoción y recuperación de cromo que incluye materiales, métodos, técnicas electroquímicas y caracterización espectroscópica y de materiales.
Análisis de resultados y conclusiones.

2.- Se designa como Director de Tesis al Profesor:
Dr. Raúl Hernández Altamirano

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesina será elaborado por el alumno en:
Centro Mexicano para la Producción más Limpia
que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Director de Tesis


Dr. Raúl Hernández Altamirano

Aspirante


Ing. Joel Fuentes García

Presidente del Colegio


Dr. Abelardo Irineo Flotes Vela



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
CENTRO MEXICANO PARA LA
PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

En la Ciudad de México, el día **31** del mes de **agosto** del año 2018, el que suscribe Joel Fuentes García, alumno del Programa de Maestría en Ingeniería en Producción Más Limpia, con número de registro **B160813**, adscrito al Centro Mexicano para la Producción Más Limpia, manifiesto que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Raúl Hernández Altamirano y cede los derechos del trabajo titulado *Proceso de electroprecipitación para la remoción y recuperación de sales de cromo de efluentes de la industria de la curtiduría*, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben de reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones, **rhaltamirano@gmail.com** **joelfg21@yahoo.com.mx**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



Joel Fuentes García



Agradecimientos

Al IPN

Expreso mi más sincero agradecimiento al Instituto Politécnico Nacional por acogerme y por ser parte de mi formación.

Al CONACyT

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo otorgado para la realización de mis estudios de posgrado y ésta tesis a través de la beca CONACyT. Y agradezco por permitirme ser parte del proyecto “Eliminación sustentable de cromo en aguas residuales mediante energías renovables” con registro CONACyT 246178.

Al LaNDACBio

Agradezco al Laboratorio Nacional de Desarrollo y Aseguramiento de la Calidad de Biocombustibles con registro CONACyT 293981, por la caracterización realizada y el préstamo de equipo.

Al CMP+L

Finalmente agradezco al Centro Mexicano para la Producción más Limpia por brindarme la oportunidad de ser parte de su comunidad y permitirme trabajar al lado de grandes mentes.

Dedico este trabajo:

A mi padre, Joel Fuentes López por haberme dado la oportunidad de vivir en esta vida a su lado y por haberme enseñado que la vida nunca es fácil y que “el hierro se afila con hierro”.

A mi madre, Bertha López García por enseñarme que una madre no es quien te parió, si no quien te crio. También por ser mi sombra de San Pedro y cuidarme incondicionalmente; Y simplemente por ser la razón de mi existencia.

A mi padre, Félix Fuentes Molina por todos sus consejos, enseñanzas y regaños; por enseñarme que el éxito sólo se encuentra en uno mismo.

A mi amada, María del Carmen León Ambrocio por el apoyo y comprensión; por ser la luz de mi vida, por ser la alegría de mis días, por ser parte de mi familia, como yo soy de la suya; por haber convertido cada pestañeo de sus ojos en un latido de mi corazón.

A mi familia por haberme dado momentos inolvidables y de gran felicidad.

A mis amigos, el Owen, el Duvas, el Deivid y el Kike les agradezco por haberme marcado la vida como a nadie.

A mis compas, Dany, mi Estimado, el Patrocinador, el Compita, Adancito y en especial al Jefe, gracias por el apoyo otorgado.

Por último y no menos importante, quisiera dedicar esta tesis al Dr. Raúl Hernández Altamirano por su apoyo, por permitirme trabajar con él y por ser un ejemplo de superación.

Resumen

Existen tres problemas importantes relacionados con el uso del agua dentro de la industria mexicana; Uno es el manejo irracional, una inadecuada manipulación de los residuos y una falta de tratamiento de estos residuos generados por los distintos procesos industriales. Debido a que gran parte de la industria curtidora en México son empresas familiares, las medidas o tratamientos para los residuos generados no son aplicados, lo que genera que existan principalmente efluentes con grandes concentraciones de contaminantes, como lo es el cromo.

Dentro de este trabajo se propuso el método de electroprecipitación para la remoción y recuperación de sales de cromo provenientes de efluentes de la industria de la curtiduría. Se realizó una selección de metales para ser usados como electrodos de trabajo considerando los diagramas de Pourbaix, el pH de los efluentes y el potencial óxido-reducción del agua, dando como resultado los mejores candidatos al cobre y el aluminio y como contraelectrodo al grafito. Utilizando los métodos electroquímicos de potencial de circuito abierto (OCP) y experimentos de voltametría cíclica (VC), se determinó la electroactividad de los metales dando como resultado el cobre con mejor actividad. Se evaluó la recuperación de sales de cromo utilizando el proceso de electroprecipitación en una solución sintética de sulfato básico de cromo y en un efluente real proveniente de la industria de la curtiduría, los precipitados se recuperaron por decantación y filtración.

Mediante el uso de la electroprecipitación y utilizando el cobre como electrodo de trabajo, se logró una remoción de cromo mayor al 99% en un lapso de 4 horas, para ambas soluciones. La formación de los precipitados se presentó debido a la oxidación potencioestática del cobre; estos precipitados se caracterizaron por Espectroscopia de Infrarrojo y Difracción de Rayos X, dando como resultado óxidos e hidróxidos de cromo principalmente. Para el efluente real se obtuvieron resultados similares a la solución ideal, sin embargo, se encontró que en los compuestos insolubles existían algunas impurezas. La concentración total de cromo del efluente real disminuyó de 2775 a 0.12 mg L⁻¹, lo que indicó que el método de electroprecipitación desarrollado en el presente trabajo de tesis es eficiente para reducir la concentración de cromo total de efluentes de la industria de la curtiduría por debajo de los límites máximos permisibles (0.5 mg.L⁻¹) de la norma oficial mexicana NOM 002.

Abstract

There are three major problems related to the use of water within Mexican industry; One is the irrational management of water, inadequate management of waste and a lack of treatment of this waste generated by the various industrial processes. Because much of the tanning industry in Mexico are family businesses, the measures or treatments for the waste generated are not applied, which means that there are mainly effluents with high concentrations of pollutants, such as chromium.

Within this work the electroprecipitation method was proposed for the removal and recovery of chromium salts from effluents from the tannery industry. A selection of metals was made to be used as working electrodes considering the Pourbaix diagrams, the pH of the effluents and the oxide-reduction potential of water, resulting as best candidates copper and aluminum. Using the electrochemical methods of open circuit potential (OCP) and cyclic voltammetry (VC) experiments, the electroactivity of metals was determined, from which copper with the best results. The removal and recovery of chromium salts was evaluated using the electroprecipitation process in a synthetic solution of basic chromium sulphate and a real effluent from the tannery industry and the precipitates were recovered by decantation and filtration.

By using electroprecipitation and using copper as the work electrode, a chromium removal greater than 99% was achieved in a 4 hour period, for both solutions. The formation of the precipitates occurred due to the potentiostatic oxidation of the copper; these precipitates were characterized by infrared spectroscopy and X-ray diffraction resulting in chromium oxides and hydroxides mainly. For the actual effluent, results similar to the ideal solution were obtained, however, it was found that in the insoluble compounds there were some impurities. The total chromium concentration of the actual effluent decreased from 2775 to 0.12 mg.L⁻¹, which indicated that the electroprecipitation method developed in the present thesis work is efficient to reduce the total chromium concentration of effluents from the tannery industry below the maximum permissible limits (0.5 mg.L⁻¹) of the official Mexican standard.

Contenido

| | |
|---|-------------------------------|
| Resumen..... | 7 |
| Abstract..... | 8 |
| Introducción | 15 |
| Objetivo general | 17 |
| Objetivos particulares | 17 |
| Hipótesis..... | 17 |
| Capítulo 1. Generalidades..... | 18 |
| 1.1 Industria de la Curtiduría | 19 |
| 1.2 Métodos de remoción de cromo de aguas residuales. | 23 |
| 1.2.1 Métodos de remoción de cromo de aguas residuales. ¡Error! Marcador no definido. | |
| 1.3 Normatividad..... | 27 |
| 1.4 Métodos electroquímicos aplicados al tratamiento de aguas | 28 |
| 1.4.1 Electrodeposición | 30 |
| 1.4.2 Electroprecipitación..... | 31 |
| 1.4.3 Electrodiálisis | 32 |
| 1.4.4 Electrooxidación..... | 32 |
| 1.4.5 Electrofenton | 33 |
| 1.4.6 Tabla comparativa de los métodos | ¡Error! Marcador no definido. |
| Tabla 1.6 Ventajas y desventajas de los métodos electroquímicos para el tratamiento de aguas residuales..... | 34 |
| 1.5 Reacciones electroquímicas del cromo | 35 |
| 1.6 Diagrama de Pourbaix | 36 |
| 1.7 Técnicas electroquímicas utilizadas para la caracterización de efluentes contaminados..... | 37 |
| 1.7.1 Voltametría Cíclica | 37 |
| 1.7.2 Cronoamperometría | 39 |
| 1.8 Estado del arte y de la técnica de tratamientos electroquímicos. | 40 |

| | | |
|--------------------|---|-----------|
| Capítulo 2. | Metodología | 44 |
| 2.1 | Soluciones utilizadas para la electroprecipitación | 45 |
| 2.2 | Materiales utilizados | 46 |
| 2.3 | Equipos..... | 47 |
| 2.3.1 | Potenciostato-Galvanostato..... | 47 |
| 2.3.1.1 | Equipo Solartron..... | 48 |
| 2.3.2 | FTIR (Espectrofotometría Infrarroja con Transformada de Fourier) | 50 |
| 2.3.3 | Potenciómetro..... | 50 |
| 2.3.4 | Difracción de rayos X (DRX) | 51 |
| 2.4 | Experimentación desarrollada | 51 |
| 2.5 | Metodología..... | 54 |
| Capítulo 3. | Resultados y discusión..... | 56 |
| 3.2 | Diagramas termodinámicos de Pourbaix | 57 |
| 3.3 | Análisis electroquímico de la solución sintética..... | 60 |
| 3.4 | Análisis del efluente real de curtido..... | 68 |
| 3.5 | Eficiencia de eliminación de cromo para efluentes sintéticos y reales | 73 |
| 3.6 | Análisis de costos | 74 |
| Conclusiones | | 78 |
| Bibliografía | | 79 |
| Anexos | | 85 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 Diagrama de flujo del proceso de curtido. | 20 |
| Figura 1.2 Esquema de los complejos de oxalación de cromo (III) formados durante la acomplejación con una proteína. | 21 |
| Figura 1.3 Origen e interconversión de diferentes formas de Cr en el agua. La ruta 1 es la fuente general más importante de Cr (VI), mientras que la ruta 2 describe el proceso natural más importante de formación de Cr (VI) (Elaboración propia)..... | 22 |
| Figura 1.4 Daño celular por la presencia de cromo. | 23 |
| Figura 1.5 Principales procesos que pueden desarrollarse en una celda electrolítica (Elaboración propia)..... | 30 |
| Figura 1.6 Esquema de proceso de electrodeposición (Elaboración propia)..... | 31 |
| Figura 1.7 Esquema del proceso de electroprecipitación (Elaboración propia). | 31 |
| Figura 1.8 Mecanismo de funcionamiento de membranas anódicas y catiónicas. (Elaboración propia)..... | 32 |
| Figura 1.9 Diagrama esquemático de la electrogeneración del reactivo de Fenton empleando ánodo de hierro y cátodo de grafito (Elaboración propia)..... | 33 |
| Figura 1.10 Diagrama de Pourbaix del Cromo (Fuente software Medusa). | 36 |
| Figura 1.11 Voltametría cíclica triangular. | 37 |
| Figura 1.12 Voltametría cíclica típica. | 38 |
| Figura 1.13 De izquierda a derecha: Programa de perturbación del pulso cronoamperométrico $E_{impuesto}=\mathbf{t}$, patrón de respuesta $i_{faradai}=\mathbf{f}(\mathbf{t})$, y procesamiento de datos $i_{dfusion}=\mathbf{f}(E\tau)$ | 39 |
| Figura 2.1 Placa de cobre (izquierda) y placa de aluminio (derecha). | 46 |
| Figura 2.2 Grafito utilizado dentro del sistema electroquímico | 47 |
| Figura 2.3 Potentiostato / Galvanostato Solartron Modulab XM | 48 |
| Figura 2.4 Potenciostato-Galvanostato. | 48 |
| Figura 2.5 Espectrofotómetro de Transformada de Fourier, Frontier Perkin Elmer. | 50 |
| Figura 2.6 Potenciómetro SevenMulti - Mettler Toledo..... | 50 |
| Figura 2.7 Difractómetro marca PANalytical modelo Empyrean..... | 51 |

| | |
|--|-----------|
| Figura 2.8 La configuración experimental de los electrodos (izquierda) y RE con capilar Luggin (derecha) (Elaboración propia)..... | 52 |
| Figura 2.9 Programación de la técnica de voltametría cíclica dentro del software XM. | 52 |
| Figura 2.10 Bomba de vacío (derecha) y papel filtro (izquierda)..... | 53 |
| Figura 2.11 Diagrama de bloques de la metodología..... | 54 |
| Figura 3.1 Diagrama Eh-pH para el sistema $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C . $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 1 \text{ M}$ | 58 |
| Figura 3.2 Diagrama Eh-pH para el sistema $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C . $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ | 58 |
| Figura 3.3 Diagrama Eh-pH para el sistema $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C . $[\text{Cu}(\text{SO}_4)] = 1 \text{ M}$ | 59 |
| Figura 3.4 Diagrama Eh-pH para el sistema $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C . $[\text{Cu}(\text{SO}_4)] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ | 59 |
| Figura 3.5 Diagramas de Pourbaix de diferentes materiales a condiciones de 25°C | 61 |
| Figura 3.6. Voltamperograma cíclico de aluminio en soluciones que contienen $2654,4 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cr}$ | 62 |
| Figura 3.7. Imágenes del Al del (a) antes y (b) el después de la cronoamperometría..... | 63 |
| Figura 3.8. Voltamperograma cíclico de cobre en soluciones que contienen $2654,4 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cr}$ | 64 |
| Figura 3.9. Imágenes del Cu del (a) antes y (b) el después de la cronoamperometría. | 65 |
| Figura 3.10. Pruebas de Cronoamperometría realizadas a 1.3 V durante 4 h en una solución sintética (línea negra) que contiene $2654,4 \text{ mg L}^{-1}$ de Cr (Tabla 2.2), y una agua residual real de la curtiduría (línea roja) que contiene 2775 mg L^{-1} Cr (Tabla 2.1). | 65 |
| Figura 3.11. Aspecto de la (a) solución sintética $2654,4 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cr}$, (b) después del tratamiento y (c) compuesto insoluble resultante del tratamiento. | 66 |
| Figura 3.12. Espectros FTIR del reactivo de $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$, y compuestos insolubles de la solución sintética. | 67 |
| Figura 3.13. Aspecto de la (a) solución real (b) después del tratamiento y (c) compuesto insoluble resultante del tratamiento..... | 68 |

| | |
|---|-----------|
| Figura 3.14. Probeta para medir el volumen..... | 68 |
| Figura 3.15. Espectros FTIR del reactivo de $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$, y compuestos insolubles de la solución real..... | 71 |
| Figura 3.16. Difracción de rayos X para los lodos electrogenerados. | 72 |

Índice de Tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 1.1 Ventajas y desventajas de los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales. | 26 |
| Tabla 1.2 Límites máximos permisibles de acuerdo a la norma NOM-001-SEMARNAT-1996..... | 27 |
| Tabla 1.3 Límites máximos permisibles de acuerdo a la norma NOM-002-SEMARNAT-1996..... | 28 |
| Tabla 1.4 Límites máximos permisibles de acuerdo a la EPA..... | 28 |
| Tabla 1.5 Límites máximos permisibles de acuerdo a OMS..... | 28 |
| Tabla 1.6 Ventajas y desventajas de los métodos electroquímicos para el tratamiento de aguas residuales..... | 34 |
| Tabla 1.7 Potenciales estándar en soluciones acuosas a 25 ° C en V vs. NHE Incluir Al y hierro..... | 35 |
| Tabla 2.1 Caracterización del efluente de curtido de la tenería..... | 45 |
| Tabla 2.2 Caracterización del efluente sintético de cromo. | 46 |
| Tabla 3.1 Potencial electroquímico obtenido con diferentes materiales en una solución con 2654.4 ppm Cr(OH)SO ₄ a 22°C | 60 |
| Tabla 3.2 Composición química del efluente real de la curtiduría después del tratamiento. | 69 |
| Tabla 3.3 Composición química del efluente sintético después del tratamiento..... | 69 |
| Tabla 3.4 Comparación de las placas después de la oxidación potencioestática. | 70 |
| Tabla 3.5 Parámetros para el calcular costos..... | 75 |
| Tabla 3.6 Costos de la solución sintética..... | 76 |
| Tabla 3.7 Costos de la solución sintética..... | 76 |
| Tabla 3.8 Parámetros para el costo de la precipitación química..... | 77 |
| Tabla 3.9 Costo de la precipitación | 77 |

Introducción

En México, el 14.1% del recurso hídrico es de uso público, el 76.7% es de uso agrícola y el 9.2% es de uso industrial [FAO, 2008]. La industria de curtido de pieles tiene altos índices de consumo de agua y debido a esto genera grandes volúmenes de aguas residuales con alto contenido de sólidos, salinidad, grasas y presencia de contaminantes específicos, tales como cromo, sulfuros y amoníaco. El índice de descarga que se ha determinado para la industria de curtido en México está en el rango de 10 - 100 L por kg de materia prima [Álvarez, 2004] y el índice de descarga reportado por la U.S. EPA (1980) varía desde 14 hasta 116 L de aguas residuales por kg de materia prima.

La mayoría de las empresas curtidoras en México están clasificadas en su mayoría como microcurtidurías o pequeñas curtidurías, ya que emplean a no más de 15 obreros y su administración es familiar [Obvia, 2014]. Debido a esto solamente el 1% de las plantas curtidoras cuentan con instalaciones adecuadas para el tratamiento de las aguas residuales. Generalmente el único pretratamiento que se les da a los efluentes es la remoción del material grueso mediante la instalación de rejillas [Tchobanoglous 1998, Doménech 2000].

Dentro de los efluentes de la curtiduría el principal contaminante es el cromo, donde se presenta en dos formas acuosas: trivalente y hexavalente. El cromo hexavalente es mucho más tóxico que el cromo trivalente, debido a esto los principales tratamientos se basan en retirar el cromo hexavalente de estos efluentes. Los principales métodos para tratar las aguas residuales que contienen cromo trivalente incluyen la adsorción, el intercambio iónico, la ósmosis inversa, la biosorción y la precipitación química.

El crecimiento de la electroquímica a la par con la sensibilización ambiental genera varias ventajas con respecto a los métodos no electroquímicos para el tratamiento de aguas residuales. Dentro de los métodos electroquímicos no se utilizan reactivos químicos, dado que el electrón es el único “reactivo” intercambiado. También los procesos electroquímicos se suelen desarrollar a presión atmosférica y a temperaturas próximas a la temperatura ambiente. El control del potencial puede permitir un tratamiento selectivo de determinadas especies más fácilmente oxidables o reducibles.

Ventaja importante respecto a otras tecnologías ambientales, en las que la selectividad es prácticamente nula [**Barrera Díaz, 2014**].

Con base a lo anterior en el presente trabajo de investigación se desarrolla un proceso de electroprecipitación para la remoción y recuperación de sales de cromo de efluentes de la industria de la curtiduría.

En el Capítulo 1 se describe el proceso de curtido; Al igual se muestran las afectaciones que provoca el cromo sobre la salud. También se muestran algunos de los métodos electroquímicos utilizados para el tratamiento de aguas residuales.

En el Capítulo 2 se describe la secuencia experimental para la recuperación del cromo con el método de electroprecipitación. También se muestran las diferentes técnicas de caracterización que se utilizaron para los precipitados obtenidos.

Finalmente en el Capítulo 3 se discuten los resultados obtenidos de la caracterización y se mide la eficiencia del método en comparación con la precipitación química.

Objetivo general

Remover y recuperar sales de cromo de efluentes de la industria de la curtiduría a través de un proceso de electroprecipitación.

Objetivos particulares

- Seleccionar los materiales adecuados como electrodos de trabajo para el proceso de electroprecipitación considerando los diagramas de Pourbaix, el pH de los efluentes y el potencial óxido-reducción del agua.
- Determinar la electroactividad de los materiales seleccionados de acuerdo al potencial de circuito abierto y experimentos de voltametría cíclica para el proceso de electroprecipitación.
- Evaluar la remoción y recuperación de sales de cromo mediante un proceso de electroprecipitación en una solución sintética de sulfato básico de cromo y en un efluente real proveniente de la industria de la curtiduría.
- Caracterizar los precipitados de cromo recuperados por espectroscopia de infrarrojo y difracción de rayos X.

Hipótesis

A través de un proceso de electroprecipitación será posible remover y recuperar las sales de cromo de efluentes de la industria de la curtiduría, que contienen altas concentraciones ($>1000\text{ppm}$) de iones Cr (III), logrando un rendimiento superior al 90% mediante la oxidación y disolución de los iones metálicos del ánodo, y la reducción de protones y agua sobre la superficie del cátodo. Estos iones metálicos generan el desplazamiento del Cr (III) de la esfera de coordinación del sulfato básico contenidos en el efluente de la industria de la curtiduría por medio de una reacción química en solución y su precipitación como óxido e hidróxidos de cromo.

Capítulo 1.

Generalidades

1.1 Industria de la Curtiduría

La industria de la curtiduría consume grandes cantidades de agua y genera enormes volúmenes de efluentes residuales con un alto contenido de sustancias químicas (por ejemplo, ácidos, álcalis, sales de cromo, sulfatos, fenoles, surfactantes, biosidas, etc.) incluyendo sustancias tóxicas, donde la relación de demanda biológica de oxígeno y la demanda química de oxígeno (DBO)/nd(DQO) están por debajo de 0.3, lo que indica que contienen especies de carbono no biodegradables. Además, estas descargas se caracterizan por una gran cantidad de sólidos totales disueltos (TDS), sólidos suspendidos totales (TSS), dureza elevada, pH bajo y aspecto turbio [S.G. Alvarez, M. Maldonado, 2015].

La industria del curtido descarga aproximadamente al medio ambiente de 90 a 400 litros de aguas residuales por cada kilogramo de cuero producido. Los volúmenes y características de estas aguas residuales dependen principalmente de la combinación de operaciones y procesos que utiliza cada etapa, así como los métodos de preservación del cuero y las sustancias químicas utilizadas durante el procesamiento [JRC, 2013].

El proceso de curtido consiste en 4 etapas que se describen a continuación:

- I. La primera etapa se denomina “Ribera” y en ella se lleva a cabo la limpieza de la piel que se recibe como materia prima, la cual puede estar conservada con “sal común (cloruro de sodio), en cuyo caso se denomina “verde salada” o recibirse fresca o seca. En esta etapa se eliminan todos los componentes de la piel que no son transformables a cuero, como el pelo y material proteínico.
- II. La segunda etapa comprende propiamente el proceso de “Curtido”, mediante el cual se logra impartir estabilidad química y física a la piel evitando su putrefacción y haciéndola resistente a cambios de temperatura y humedad. En el curtido se utilizan materiales de origen vegetal (Curtido Vegetal) o sales inorgánicas, especialmente sales de cromo (Curtido al Cromo). La piel curtida se denomina cuero azul o con el término inglés wet blue.

- III. La tercera etapa se conoce como Recurtido, Teñido y Engrase “RTE”, y en ella se logra que el cuero adquiera suavidad, color y otras características que son necesarias para fabricar artículos comerciales.
- IV. Finalmente, en la cuarta etapa denominada “Acabado” se imparte al cuero las características específicas que el mercado impone a cada tipo de producto, como puede ser el grabado, color y tacto, entre otros [SEMARNAP, 1999].

La cantidad y composición de los residuos que se generan dependen, principalmente de la técnica de curtido utilizada; Además del número y tipo de operaciones realizadas, ya que algunas son opcionales; así como de la secuencia de las mismas, de la dosificación de productos químicos y, en general, del control de proceso. En la **Figura 1.1** se detalla el proceso de curtido.

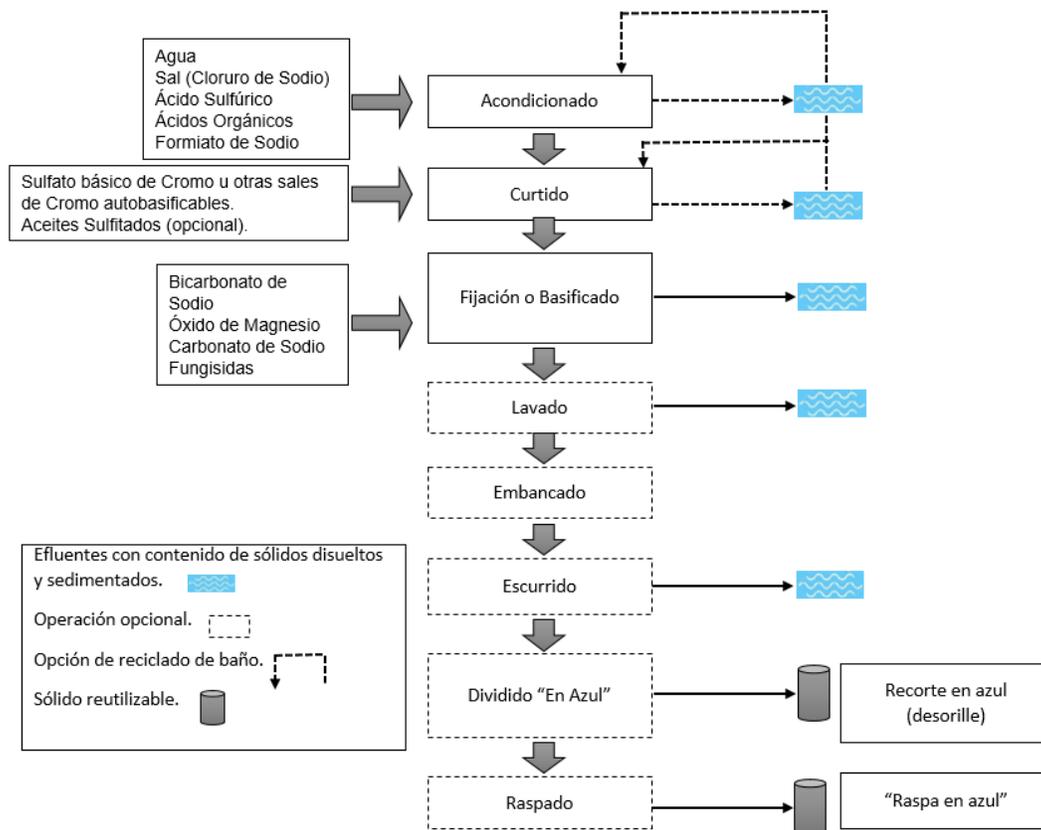


Figura 1.1 Diagrama de flujo del proceso de curtido.

En particular, el sulfato básico de cromo es el reactivo más comúnmente utilizado para el curtido de pieles debido a su capacidad para producir pieles más blandas y livianas con alta resistencia al calor húmedo en tiempos cortos.

El Cromo es utilizado debido a la formación de complejos con las proteínas, como lo es el colágeno, esto sucede para dar estabilidad y evitar la putrefacción de las pieles [Mu, Lin, Zhang, & Zhu, 2003]. En la **Figura 1.2**, se muestra como interactúa el cromo para aacomplejarse con las proteínas de la piel.

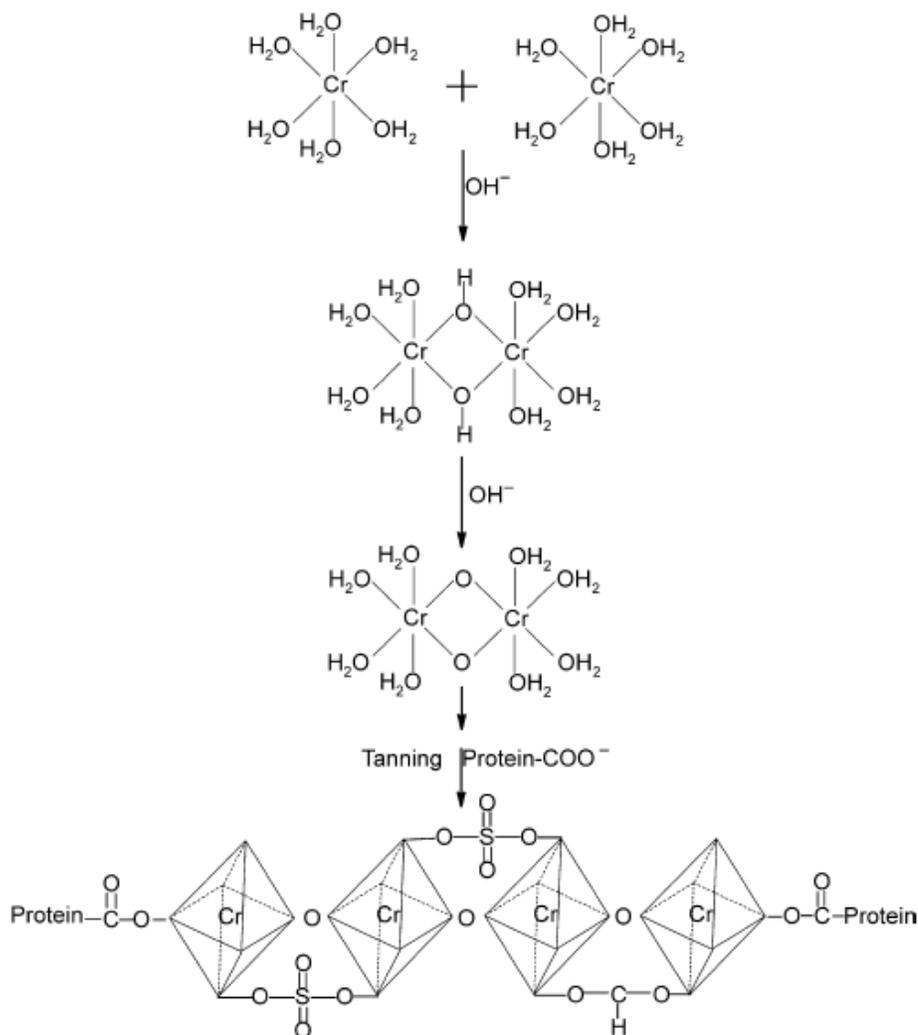


Figura 1.2 Esquema de los complejos de oxalación de cromo (III) formados durante la aacomplejación con una proteína.

Debido al uso de sales de cromo, los principales residuos generados en el proceso de curtido son efluentes contaminados con Cromo (III) y Cromo (VI) (>1000 ppm y <5 ppm, respectivamente), estos residuos afectan a la salud humana como al medio ambiente.

El cromo (VI) está considerado por la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC por sus siglas en inglés) como cancerígeno; El IARC realizó un estudio con compuestos solubles en agua de cromo (VI) principalmente los cromatos, donde se demostró que en cuanto a transformación celular, mutagenicidad y daño cromosómico, el cromo (VI) es muy activo [Biederman y Landolph, 1987].

El cromo (III) no está considerado como un compuesto cancerígeno, pero se vuelve un problema cuando este entra en contacto con ciertos minerales, principalmente óxidos de manganeso (VI), ya que este mineral tiene la propiedad de oxidar al cromo (III) a su estado (VI). Al entrar en contacto con las células puede generar daños, como se muestra en la **Figura 1.4**. En la **Figura 1.3**, se muestra un esquema de las principales rutas de oxidación del cromo (III) [Zhitkovich, 2011].

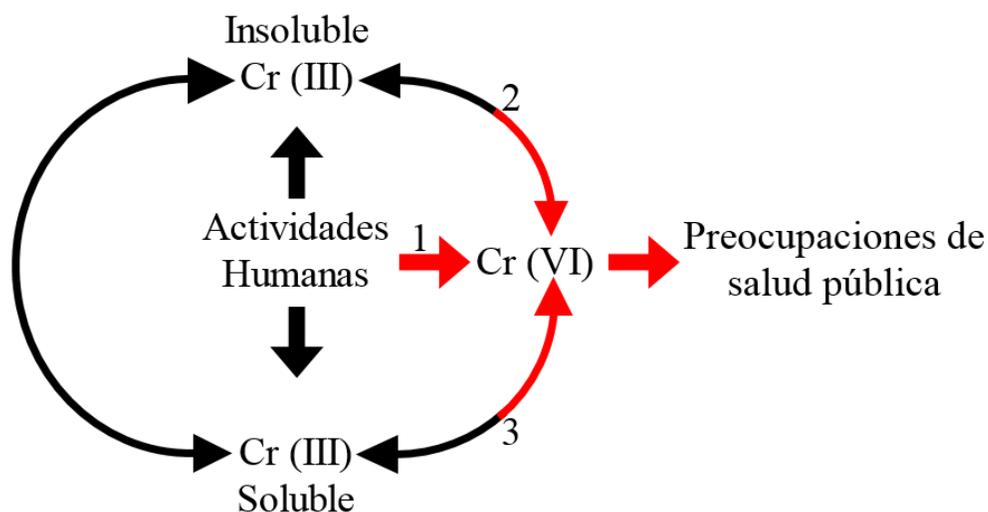


Figura 1.3 Origen e interconversión de diferentes formas de Cr en el agua. La ruta 1 es la fuente general más importante de Cr (VI), mientras que la ruta 2 describe el proceso natural más importante de formación de Cr (VI) (Elaboración propia).

En México, el límite máximo permisible para la concentración total de cromo varía de 0.5 a 1.0 mg.L⁻¹ como promedio mensual, y de 1.0-1.5 mg.L⁻¹ como promedio diario, dependiendo del tipo de receptor. Mientras que a nivel internacional las concentraciones máximas permisibles para cromo total son de 0.5 mg.L⁻¹ y para Cr (VI) de 0.05 mg.L⁻¹ [SEMARNAT, 2013].

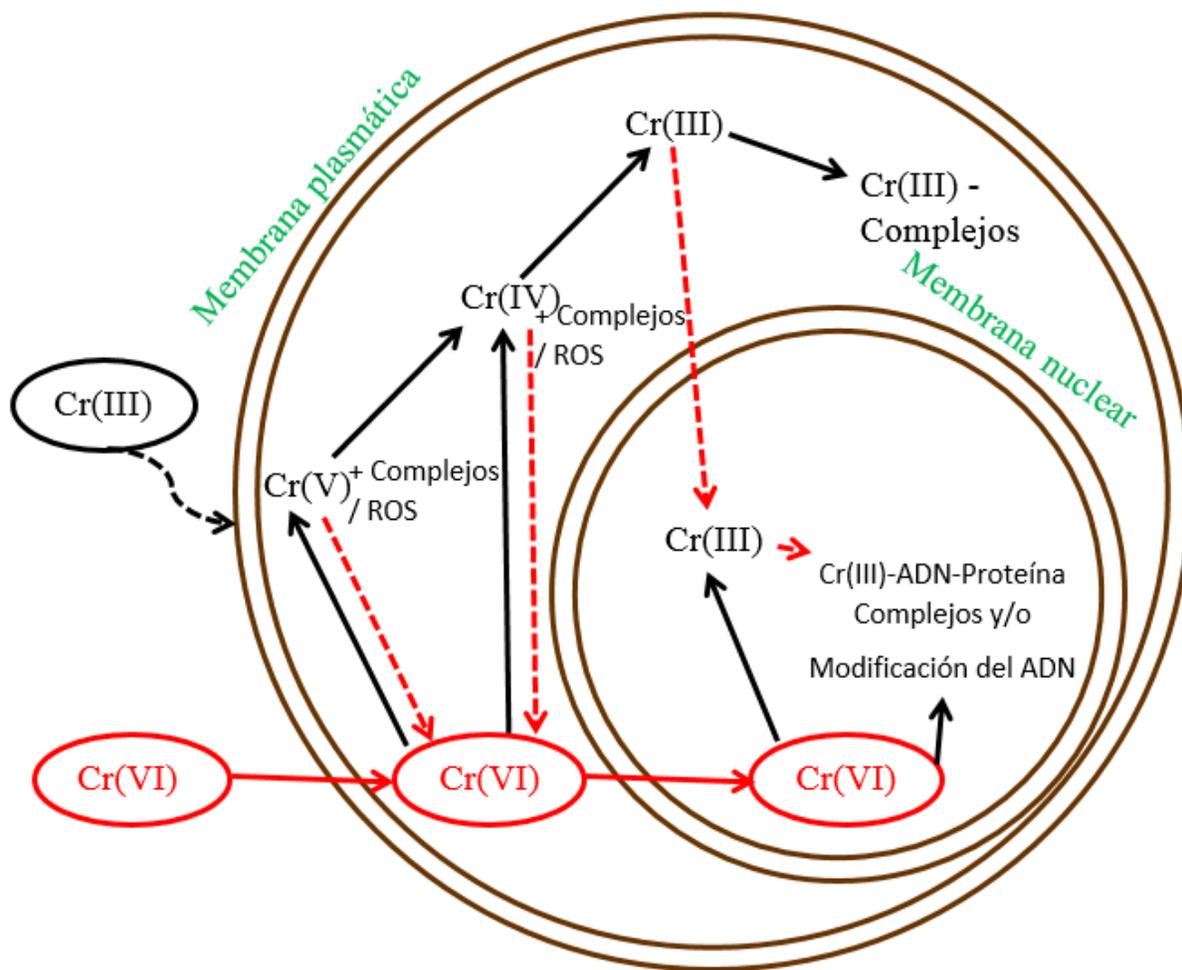


Figura 1.4 Daño celular por la presencia de cromo.

1.2 Métodos de remoción de cromo de aguas residuales.

Las especies de cromo en las aguas residuales de curtido se presentan en dos formas acuosas: trivalente y hexavalente. El Cr (VI) es quinientas veces más tóxico que el Cr (III), por lo que los métodos de tratamiento para especies trivalentes han recibido menos atención [EPA, 1998]. Los

principales métodos para tratar las aguas residuales que contienen Cr (III) incluyen la adsorción, el intercambio iónico, la ósmosis inversa, la biosorción y la reducción por precipitación química.

El carbón activado de la industria azucarera (con una eficacia máxima de eliminación en el rango del 98%) y la zeolita NaX (no se informó eficiencia de eliminación) se han usado en el tratamiento para la eliminar Cr (III), aunque no se ha discutió su regeneración para ser reutilizado [**Fahim, Barsoum, Eid, & Khalil, 2006**] [**Barros et al., 2004**].

El intercambio iónico tiene un enfoque manejable para tratar los efluentes de Cr (III), principalmente enfocado en las descargas de enjuague de la metalización y el procesamiento de metales, caracterizado por tener bajas concentraciones de Cr (III) y bajos valores de pH. Este proceso puede lograr una eliminación del 80-95% de Cr (III) en 2 h de tiempo de contacto en un intervalo de pH 3 a 6 en condiciones diluidas [**Gode & Pehlivan, 2003**]. También se han realizado tratamiento de reducción de Cr (III) utilizando resinas de intercambio iónico. Sin embargo, la operación de las resinas para el intercambio iónico es compleja y costosa, y se requiere que los agentes químicos regeneren las resinas gastadas. Un inconveniente adicional es el hecho de que esta tecnología se basa en las concentraciones iniciales de sorbato, adsorbente, tiempo de contacto y pH, lo que puede obstaculizar su funcionamiento a niveles industriales [**Rengaraj, Yeon, & Moon, 2001**].

Los biosorbentes de fuentes naturales, también puede proporcionar una solución eficiente y competitiva para tratar los efluentes que contienen Cr (III) a bajo costo [**Miretzky & Cirelli, 2010**]. Sin embargo, la eficacia de eliminación es con frecuencia deficiente en concentraciones elevadas, la regeneración del biosorbente es baja, pueden requerirse varios ciclos y las exposiciones a las especies de Cr (III) son largas [**Ferraz, Tavares, & Teixeira, 2004**].

Por otro lado, la precipitación química ha sido particularmente descrita para llevar a cabo la reducción de Cr (VI) (cromato o dicromato) a Cr (III), usando agentes reductores como Fe (II) u O_2 , ya que las especies de Cr (VI) no precipitan fácilmente usando métodos de precipitación típicos.

Posteriormente, los compuestos de Cr (III) se precipitan como hidróxido en condiciones alcalinas [Eary & Rai, 1988]. Aunque este enfoque es efectivo presenta inconvenientes importantes como el uso de grandes cantidades de reactivos, alta producción de lodos, una contaminación secundaria al medio ambiente debido a lixiviados y la dificultad de recuperación de cromo para reutilizar [Muñoz, Robles, García, & Gutiérrez, 2011].

Por la parte electroquímica existen dos técnicas efectivas que en las últimas dos décadas han sobresalido y se reportaron para la eliminación de cromo: la electrólisis de membrana que se ha desarrollado especialmente para la eliminación de Cr (VI) y es costosa [Paidar, Fateev, & Bouzek, 2016], y la precipitación electroquímica donde todo el Cr (VI) inicial se reduce a Cr (III), que luego es precipitado por especies de hierro oxidadas en el ánodo.

Tabla 1.1 Ventajas y desventajas de los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales.

| Método | Ventajas | Desventajas |
|------------------------------|--|---|
| Adsorción | <ul style="list-style-type: none"> • El carbón activado es económico. • Es posible regenerarlo después de la fisisorción. • Permite la adsorción de metales en presencia de otros cationes. | <ul style="list-style-type: none"> • No recomendable para concentraciones altas. • El costo la regeneración puede ser muy alto. • La capacidad de adsorción es dependiente del pH. |
| Intercambio iónico | <ul style="list-style-type: none"> • Es posible la eliminación de metales a bajas concentraciones. • Presentan alta selectividad. | <ul style="list-style-type: none"> • La presencia de calcio, sodio y magnesio disminuye su rendimiento debido a que pueden saturar la resina. • Las resinas no son muy tolerantes al cambio de pH. • No recomendable para concentraciones altas. |
| Ósmosis inversa | <ul style="list-style-type: none"> • No hay cambio en la composición química de las aguas residuales. • La recuperación de metales pesados es posible. | <ul style="list-style-type: none"> • Requiere de mantenimiento frecuente para evitar la saturación de la membrana. • Alto costo por reemplazo de la membrana. • No recomendable para concentraciones altas. |
| Precipitación química | <ul style="list-style-type: none"> • Simplicidad de operación. • Alto nivel de eliminación de metales pesados. | <ul style="list-style-type: none"> • No es selectivo. • Generación de lodos con alto costo de tratamiento. |

1.3 Normatividad.

Debido al alto grado de contaminación ambiental y daños que ocasionan al ser humano la exposición al cromo por encima de ciertos límites de concentración, las dependencias gubernamentales tanto nacional como internacional han establecido normas en las que se especifica las concentraciones máximas permisibles de cromo que pueden ser descargadas al medio ambiente.

Las normas nacionales que determinan los límites máximos permisibles son, la norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, y la norma oficial mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, dentro de la Tabla 1.1 y 1.2, se muestran los límites máximos permisibles de acuerdo a cada norma.

Tabla 1.2 Límites máximos permisibles de acuerdo a la norma NOM-001-SEMARNAT- 1996.

| NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-001-SEMARNAT- 1996, QUE ESTABLECE LOS LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE CONTAMINANTES EN LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES EN AGUAS Y BIENES NACIONALES. | | | | | | | | | | |
|---|-----------------------|------|--------------------|------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------------------|---------------------|--------------------|------|
| Parámetros (miligramo por litro) | Ríos | | | | | | Embalses naturales y artificiales | | | |
| | Uso en riego agrícola | | Uso público urbano | | Protección de vida acuática | | Uso en riego agrícola | | Uso público urbano | |
| | P.M. | P.D. | P.M. | P.D. | P.M. | P.D. | P.M. | P.D. | P.M. | P.D. |
| Cromo | 1.0 | 1.5 | 0.5 | 1.0 | 0.5 | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 0.5 | 1.0 |
| P.D. = Promedio Diario y P.M. = Promedio Mensual. | | | | | | | | | | |
| Explotación pesquera, navegación y otros usos. | Aguas Costeras | | | | | Suelo | | Humedales naturales | | |
| | Recreación | | Estuarios | | | Uso en riego agrícola | | | | |
| | P.M. | P.D. | P.M. | P.D. | P.M. | P.D. | P.M. | P.D. | P.M. | P.D. |
| | 0.5 | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 0.5 | 1.0 | 0.5 | 1.0 | 0.5 | 1.0 |

Tabla 1.3 Límites máximos permisibles de acuerdo a la norma NOM-002-SEMARNAT- 1996.

| NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-002-SEMARNAT-1996 QUE ESTABLECE LO LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE CONTAMINANTES EN LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES A LOS SISTEMAS DE ALCANTARILLADO URBANO O MUNICIPAL. | | | |
|---|------|------|-------------|
| Parámetros (miligramo por litro). | P.M. | P.D. | Instantáneo |
| Cromo hexavalente | 0.5 | 0.75 | 1 |
| P.D. = Promedio Diario y P.M. = Promedio Mensual. | | | |

En el ámbito internacional los límites máximos permisibles de exposición al Cromo están regulados y se pueden citar como ejemplos, el caso de las normas Environmental Protection Agency (EPA 2006) y World Health Organization (WHO 2010). En las Tablas 1.3 y 1.4 se muestra los límites máximos permisibles vigentes para cromo.

Tabla 1.4 Límites máximos permisibles de acuerdo a la EPA.

| Contaminante | Concentración máxima permisible (CMP) en mg/L | Efectos potenciales a la salud por la exposición a largo plazo por encima de la CMP | Fuentes de Contaminante en el Agua Potable |
|--|---|---|---|
| Cromo (total) | 0.1 | Dermatitis | Descarga de la industria acerera y fábrica de celulosa; erosión de depósitos naturales. |
| [United States Environmental Protection Agency, 2017] | | | |

Tabla 1.5 Límites máximos permisibles de acuerdo a OMS.

| Contaminante | Límite máximo permisible en mg/L |
|--|----------------------------------|
| Cromo hexavalente | 0.05 |
| [World Health Organization, 2010] | |

1.4 Métodos electroquímicos aplicados al tratamiento de aguas

El crecimiento de la electroquímica a la par con la sensibilización ambiental genera varias ventajas con respecto a los métodos no electroquímicos, como son las siguientes [Barrera Díaz, 2014]:

- No se utilizan reactivos químicos, dado que el electrón es el único “reactivo” intercambiado. Como consecuencia, se evita el transporte y la manipulación de compuestos altamente

oxidantes y aumentan las condiciones de seguridad laborales. Además, la degradación del agente oxidante no genera ningún tipo de residuos, como sucede en otras tecnologías de remediación.

- Los procesos electroquímicos se suelen desarrollar a presión atmosférica y a temperaturas próximas a la temperatura ambiente. Por tanto, el ahorro en los materiales de construcción de los procesos es evidente, siendo la inversión muy inferior a la requerida en sistemas tales como la incineración o la oxidación supercrítica.
- En cualquier proceso electroquímico se genera un campo eléctrico entre el ánodo y el cátodo, que actúa como fuerza impulsora en la migración de iones entre ambos sistemas.
- El equipo que se requiere para el tratamiento es muy sencillo, en comparación con el que se utiliza en otras técnicas de remediación como, por ejemplo, la ozonización. El componente central de este equipo es un reactor electroquímico, en el que el agua a tratar entra en contacto con dos electrodos, entre los que se establece una diferencia de potencial por medio de una fuente de alimentación. Esta diferencia de potencial provoca la movilidad de electrones y las correspondientes reacciones de oxidación en uno de los electrodos y de reducción en el otro. La sencillez del equipo y la facilidad de medida de las variables involucradas en los procesos hacen que estos procesos sean fácilmente automatizables.
- El control del potencial puede permitir un tratamiento selectivo de determinadas especies más fácilmente oxidables o reducibles. Ventaja importante respecto a otras tecnologías ambientales, en las que la selectividad es prácticamente nula.

Dentro de un sistema electroquímico se tienen dos electrodos que están conectados a una fuente de alimentación de corriente continua, esto provoca un transporte de electrones desde un electrodo hasta el otro. El electrodo conectado al polo negativo de la fuente de alimentación se denomina “cátodo”, y en él tienen lugar los procesos de reducción (transferencia electrónica desde el electrodo a la especie química). Los productos reducidos resultantes pueden pasar a formar parte del cátodo (electrodeposición) o pueden continuar en disolución (electrorreducción). El electrodo conectado al polo positivo se denomina “ánodo”, y en él tiene lugar la oxidación (transferencia electrónica hacia el electrodo desde la especie química de algún compuesto presente en la

disolución (electrooxidación)), o bien la oxidación de parte del electrodo (electrodisolución) [Perez, 2016]. En la **Figura 1.5** se muestran las principales reacciones que se llevan a cabo en una celda electroquímica.

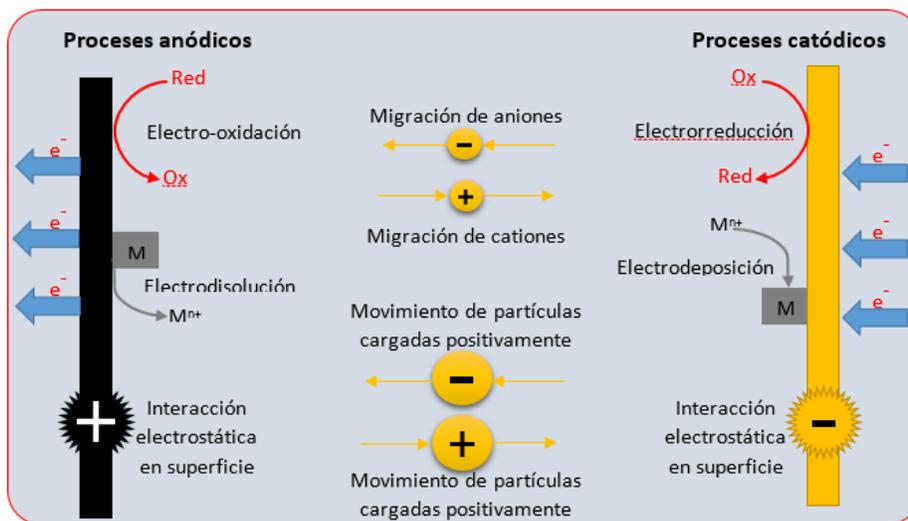


Figura 1.5 Principales procesos que pueden desarrollarse en una celda electroquímica (Elaboración propia).

1.4.1 Electrodeposición

La electrodeposición es un proceso de reducción en el que la especie reducida se deposita sobre la superficie del cátodo como se muestra en la **Figura 1.6**. Pero esto en la práctica no es siempre tan correcto, debido a que dentro de la electrodeposición suceden tres reacciones que no a menudo son estudiadas a profundidad para este sistema. Las reacciones que suceden son las siguientes:

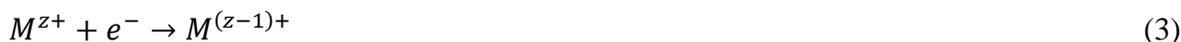
Deposición del metal



Evolución del hidrogeno



Reducción del ion metálico



La reducción del ion metálico (**Reacción 3**), representa el 2-3% de la corriente total en la mayoría de los casos. Y dentro del sistema existe una competencia entre la reducción del Cr y la reducción del agua, donde el sistema favorece a la evolución de hidrogeno debido al potencial de reducción

(véase en **Tabla 1.5**), es por esto que la electrodeposición no es un método viable para la recuperación de Cr (III) [Gabe, 1997].

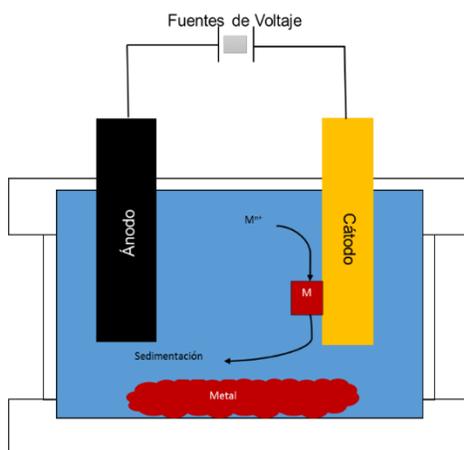


Figura 1.6 Esquema de proceso de electrodeposición (Elaboración propia).

1.4.2 Electroprecipitación

La electroprecipitación es un proceso electroquímico donde, a partir de la disolución del ánodo se generan compuestos capaces de reaccionar con los minerales presentes en estos efluentes, y por medio de un intercambio iónico llegan a formar precipitados, lo cual permite retirarlos con métodos más sencillos como la filtración convencional [El-Taweel, Nassef, Elkheriany, & Sayed, 2015]. En la **Figura 1.7** se observa un ejemplo de electroprecipitación.

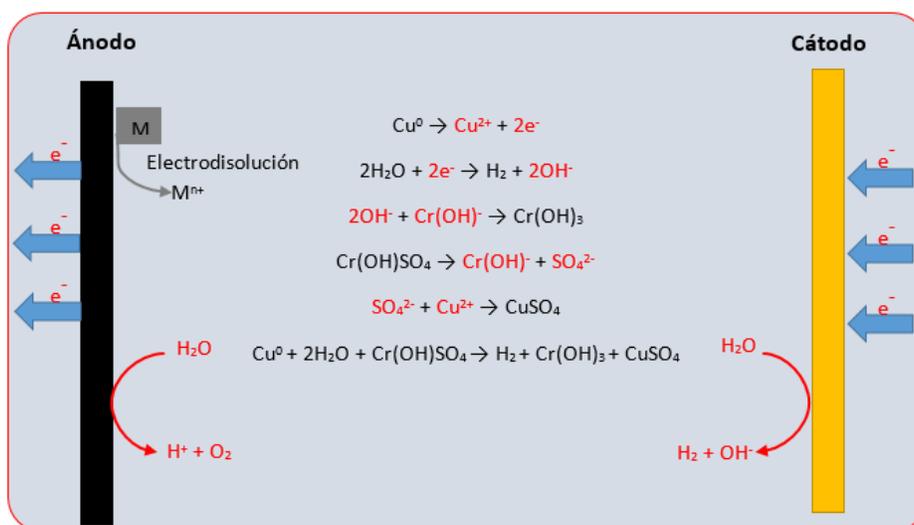


Figura 1.7 Esquema del proceso de electroprecipitación (Elaboración propia).

1.4.3 Electrodiálisis

Dentro de una celda electroquímica las cargas de los iones son movidas por el campo electrostático de los electrodos (ver **Figura 1.8**) y si es agregada una membrana (puede ser anódica o catódica), se hace selectivo el paso de iones. A este proceso unitario se le llama electrodiálisis [Deghles & Kurt, 2016].

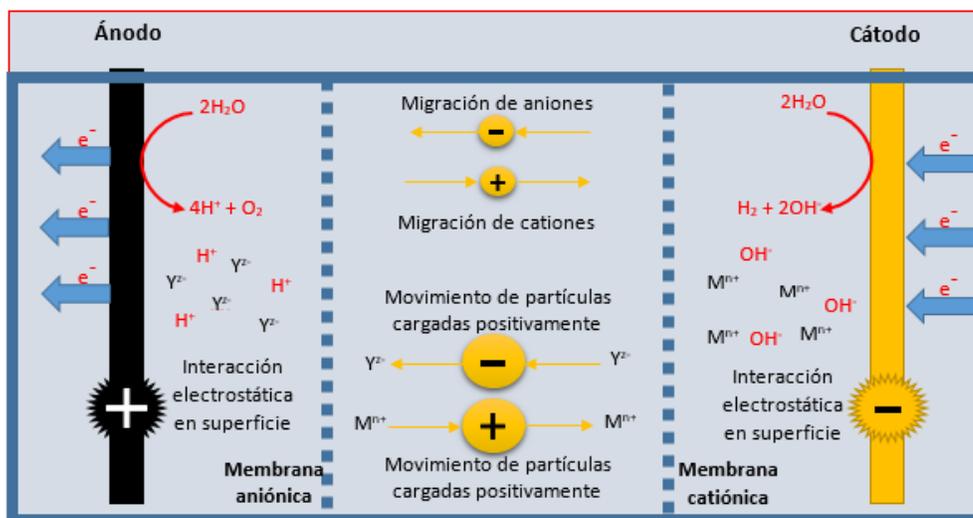


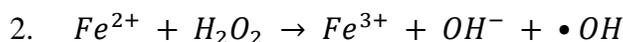
Figura 1.8 Mecanismo de funcionamiento de membranas anódicas y catiónicas. (Elaboración propia).

1.4.4 Electrooxidación

La electrooxidación se da cuando se sumergen ambos electrodos en una celda electroquímica con una solución (que debe de conducir la electricidad) con la molécula que se desea oxidar. El objetivo de la electrooxidación es degradar la molécula mediante la oxidación, a este proceso se le llama combustión electroquímica. También, es posible degradar la molécula con peróxido de hidrógeno generado electroquímicamente o puede suceder una oxidación directa por oxígeno activo que se genera en la superficie de electrodo al realizar las reacciones oxidadas anódicas, cabe mencionar que la actividad anódica depende de los valores de sobre potencial de evolución de oxígeno, [Linares-Hernández, I., Barrera-Díaz, C., Bilyeu, B., Juárez-García Rojas, P., & Campos-Medina, E., 2010], [Masid, 2010].

1.4.5 Electrofonton

El proceso de electro-fenton se basa en la transferencia de electrones entre el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y un catalizador de metal homogéneo (Fe^{2+}) que es generado por la oxidación del ánodo de hierro Fe^0 [Arjunan Babuponnusami & Karuppan Muthukumar, (2012)]. En el proceso de electro-fenton, el peróxido de hidrógeno es catalizado por el ion ferroso para producir radicales hidroxilo [Ting, W., Lu, M., & Huang, Y., (2008)].



Como se muestra en la **Figura 1.9** se observa que en esta reacción existe la regeneración del Fe^{3+} a Fe^{2+} por la reacción de reducción que sucede en el cátodo.

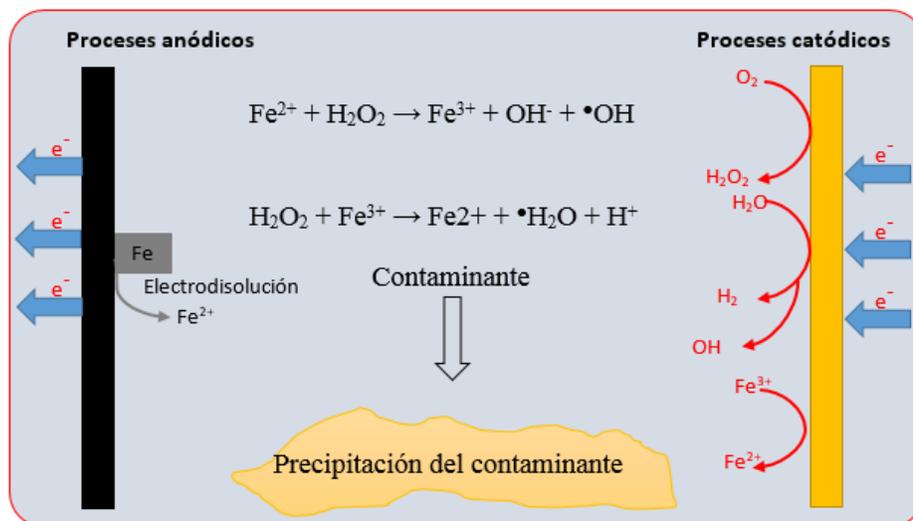


Figura 1.9 Diagrama esquemático de la electrogeneración del reactivo de Fenton empleando ánodo de hierro y cátodo de grafito (Elaboración propia).

Tabla 1.6 Ventajas y desventajas de los métodos electroquímicos para el tratamiento de aguas residuales

| Método | Ventajas | Desventajas |
|-----------------------------|---|--|
| Electrodeposición | <ul style="list-style-type: none"> En el caso del cobre alta adherencia al sustrato. | <ul style="list-style-type: none"> La reducción del ion metálico, representa el 2-3% de la corriente total en la mayoría de los casos. Competencia entre la reducción del metal y la reducción del agua. |
| Electroprecipitación | <ul style="list-style-type: none"> Requiere de equipos simples y de fácil operación. Genera lodos más compactos y en menor cantidad. | <ul style="list-style-type: none"> Es necesario reponer los electrodos de sacrificio. Los lodos contienen altas concentraciones del electrodo de sacrificio utilizado. |
| Electrodialisis | <ul style="list-style-type: none"> Mayor selectividad. Baja demanda de reactivos. | <ul style="list-style-type: none"> Alto costo de las membranas. El tratamiento para altas concentraciones no es recomendable. |
| Electrooxidación | <ul style="list-style-type: none"> No requieren la utilización de reactivos químicos. El reactivo principal es el electrón. Al no incluir reactivos se generan pocos subproductos post-tratamiento. | <ul style="list-style-type: none"> Gran costo energético y por lo tanto alto consumo eléctrico. |
| Electrofenton | <ul style="list-style-type: none"> Trabaja a temperatura y presión ambiente. El hierro es un elemento abundante. El H₂O₂ es fácil de transportar y manejar. | <ul style="list-style-type: none"> Se requiere estricto control del pH. Finalizado el proceso, se necesita una etapa de neutralización para separar el hierro, generando lodos. |

1.5 Reacciones electroquímicas del cromo

Tabla 1.7 Potenciales estándar en soluciones acuosas a 25 ° C en V vs. NHE Incluir Al y hierro.

| Reacción | Potencial (V) |
|--|---------------|
| $Cr^{3+} + 3e^{-} \leftrightarrow Cr$ | -0.90 |
| $Cr^{3+} + e^{-} \leftrightarrow Cr^{2+}$ | -0.424 |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6e^{-} \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | 1.36 |
| $Cu^{+} + e^{-} \leftrightarrow Cu$ | 0.520 |
| $Cu^{2+} + 2CN^{-} + e^{-} \leftrightarrow Cu(CN)_2^{-}$ | 1.12 |
| $Cu^{2+} + e^{-} \leftrightarrow Cu^{+}$ | 0.159 |
| $Cu^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Cu$ | 0.340 |
| $Cu^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Cu(Hg)$ | 0.345 |
| $Al^{3+} + 3e^{-} \leftrightarrow Al$ | -1.676 |
| $Fe^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Fe$ | -0.44 |
| $Fe^{3+} + e^{-} \leftrightarrow Fe^{2+}$ | 0.771 |
| $Fe(CN)_6^{3-} + e^{-} \leftrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$ | 0.3610 |
| $2H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow H_2$ | 0.000 |
| $2H_2O + 2e^{-} \leftrightarrow H_2 + 2OH^{-}$ | -0.828 |
| $H_2O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow 2H_2O$ | 1.763 |
| $O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow H_2O_2$ | 0.695 |
| $O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \leftrightarrow 2H_2O$ | 1.229 |
| $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \leftrightarrow 4OH^{-}$ | 0.401 |
| $O_3 + 2H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow O_2 + H_2O$ | 2.075 |

A. J. Bard, J. Jordan, and R. Parsons, Eds., "Standard Potentials in Aqueous Solutions," Marcel Dekker, New York, 1985 (prepared under the auspices of the Electrochemistry and Electroanalytical Chemistry Commissions of IUPAC).

1.6 Diagrama de Pourbaix

El diagrama de Pourbaix (también denominado diagrama de potencial-pH o diagrama de predominancia-área) es una gráfica de potencial redox en función del pH que muestra las principales especies termodinámicamente estables para un elemento dado [Carriazo, 2007]. A continuación se muestra en la **Figura 1.10**, el diagrama de Pourbaix de Cromo.

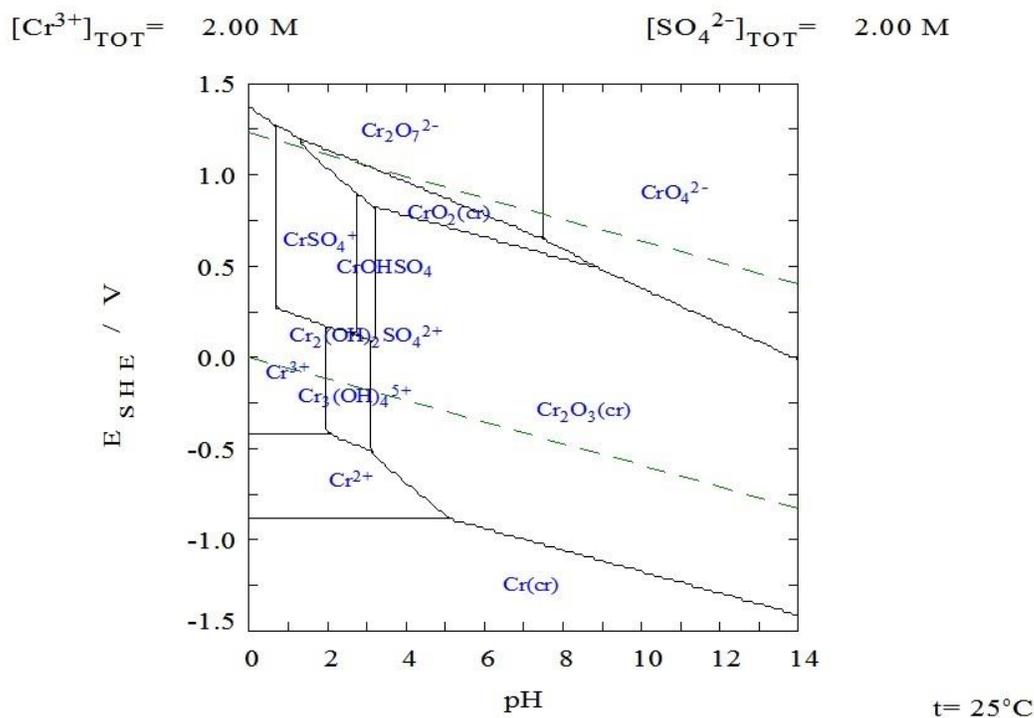


Figura 1.10 Diagrama de Pourbaix del Cromo (Fuente software Medusa).

Varias especies químicas de cromo coexisten en medio acuoso, y su presencia se ve afectada por las condiciones del pH y del potencial. La principal utilidad que tiene un diagrama de Pourbaix es determinar las especies termodinámicamente estables y encontrar los límites de la evolución de hidrogeno para no excederlos y así el sistema sea eficiente.

1.7 Técnicas electroquímicas utilizadas para la caracterización de efluentes contaminados.

1.7.1 Voltametría Cíclica

La voltametría cíclica es la técnica más utilizada para adquirir información cualitativa sobre reacciones electroquímicas. Ofrece una ubicación rápida de los potenciales redox de las especies electroactivas. La técnica de voltametría cíclica consiste en que cuando el voltaje alcanza V_2 de exploración se invierte y el voltaje es barrido de vuelta hasta V_1 , originando una forma triangular y un ciclo (**Figura 1.11**).

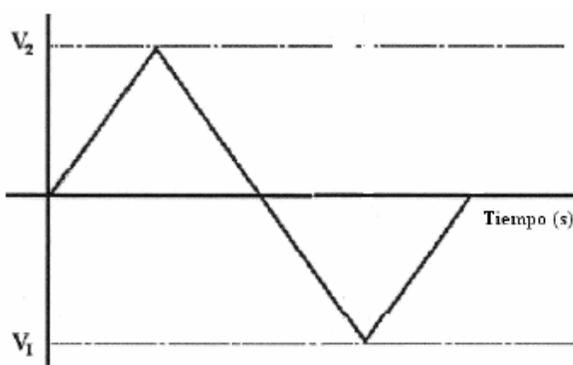


Figura 1.11 Voltametría cíclica triangular.

Si un sistema redox se mantiene en equilibrio al ser sometido a un barrido de potencial, se dice que el proceso redox es reversible (el equilibrio requiere que las concentraciones de superficie de *Oxidación (O)* y de *Reducción (R)* se mantengan en los valores exigidos por la ecuación de Nernst. El voltaje se mantiene al principio en el potencial inicial (E_0), donde no se produce ningún proceso de electrolisis, y por lo tanto no existe flujo de corriente faradaica, la cual, aparece cuando existe un proceso de transferencia directa de electrones en una reacción de oxidación en un electrodo y la reducción en el otro electrodo. La corriente faradaica de reducción (catódica) tiene, por convención en electroanálisis, signo positivo y la corriente de oxidación (anódica) signo negativo [**Bard, Faulkner, Swain, & Robey, 2001**].

Cuando vamos aumentando el voltaje, el compuesto que está reducido empieza a recibir electrones, originando que la superficie del electrodo se oxide. A un valor determinado la dirección del barrido

cambia de sentido, ocasionando a la superficie oxidada vuelve a ser reducida. Una vez que el voltaje vuelve al punto inicial se puede considerar finalizado el experimento.

Posteriormente se mide la respuesta de la especie electroactiva en un gráfico, registrándose curvas I-E, que son comúnmente denominadas *voltamogramas*. El comportamiento típico de la corriente en un experimento de voltametría cíclica se muestra en el siguiente gráfico. (**Figura 1.12**).

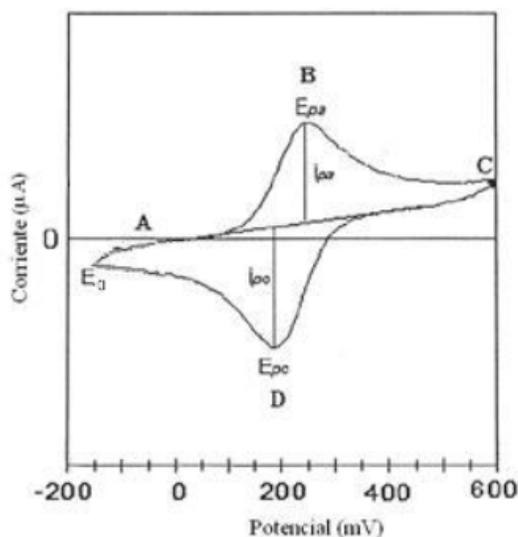


Figura 1.12 Voltametría cíclica típica.

Al principio del experimento la solución contiene sólo la forma reducida del par de especies químicas redox, por lo que a potenciales menores del potencial redox (por ejemplo el potencial inicial “ E_0 ”), no hay conversión del estado reducido al oxidado, la forma oxidada (punto A). Al comenzar el proceso aparece una corriente anódica que crece muy rápidamente hasta llegar al punto máximo del potencial redox. En el pico anódico (punto B, corriente i_{pa} y potencial E_{pa}) el potencial redox es lo suficientemente positivo para que cualquier especie reducida que alcance la superficie del electrodo sea instantáneamente oxidada, pasando a estar en el estado oxidado. La corriente seguirá disminuyendo lentamente, ya que el electrodo se encuentra oxidado hasta que llegue el punto donde el voltaje de barrido cambie de sentido. Por tanto la corriente depende ahora tanto de la tasa de transferencia de masa en la superficie del electrodo como de la dependencia con el tiempo, lo que produce una forma asimétrica del pico. Cuando el barrido cambie de sentido (punto C) la corriente continúa descendiendo con q/t (carga / tiempo) hasta cerca del potencial

redox. En este punto se produce la reducción, pasando la especie activa del estado oxidado al estado reducido, lo que causa una corriente catódica que eventualmente produce una respuesta en forma de pico (punto D) [Bard et al., 2001].

1.7.2 Cronoamperometría

En la **Figura 1.13** se observa el programa de perturbación para un experimento básico de imposición de potencial. Los efectos de la imposición acontecen en la interface entre un conductor sólido y una disolución no agitada que contiene una especie electroactiva, Ox para este ejemplo. Primero se inicia desde un potencial E_1 en un valor en el cual no ocurran procesos faradáicos, es decir, no hay reacción electroquímica. Entonces se impone un pulso de potencial próximo a un valor E_F donde la cinética de electroreducción de Ox es tan rápida que éste no puede coexistir al electrodo, por lo tanto la concentración Ox de en la superficie del electrodo descenderá prácticamente a cero. Se dice que E_F se encuentra en una región limitada por la transferencia de masa, específicamente, por la difusión. El pulso se mantiene por un tiempo determinado.

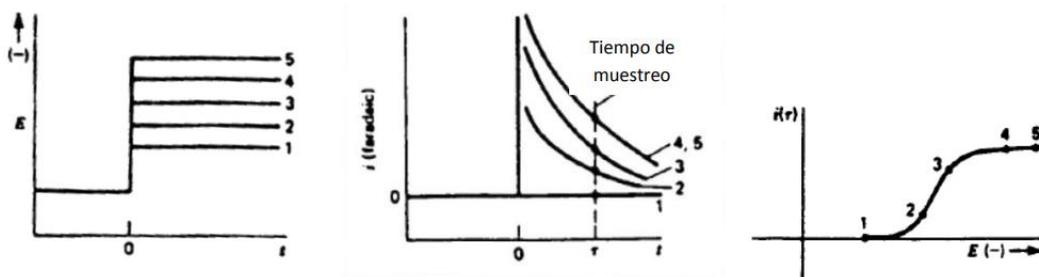


Figura 1.13 De izquierda a derecha: Programa de perturbación del pulso cronoamperométrico $E_{impuesto}=(t)$, patrón de respuesta $i_{faradaica}=f(t)$, y procesamiento de datos $i_{difusion}=f(E\tau)$.

Esta condición requiere de una gran cantidad de corriente, porque ocurre instantáneamente. La corriente fluye subsecuentemente para mantener la condición reducida de Ox en la superficie del electrodo. Como consecuencia se crea un gradiente de concentración en la superficie del electrodo lo cual favorece que llegue nuevo Ox el cual debe ser reducido; sin embargo, este flujo provoca un incremento de la zona donde no hay Ox, por lo que la concentración éste al electrodo disminuye con el tiempo, al igual que la corriente. La medida de la respuesta de la perturbación puede

describirse por medio de la ecuación de Cottrell para un electrodo de disco [Baeza Reyes & García Mendoza, 2011].

1.8 Estado del arte y de la técnica de tratamientos electroquímicos.

Dentro del artículo titulado “Enhanced removal of toxic Cr(VI) in tannery wastewater by photoelectrocatalysis with synthetic TiO₂ hollow spheres”, publicado en el año 2017, los autores Yang Zhao, Wenkai Chang, Zhiding Huang, Xugen Feng, Lin Ma, Xiaoxia Qi, Zenghe Li. Describen el método de electrofotocatálisis donde se utilizó un electrodo de platino y de grafito, adicionando esferas de TiO₂ como catalizador utilizando un potencial de 1V a 10V. A los resultados que llegaron fue a una reducción de Cr (VI) con 77% y 99% de eliminación de Cr (VI).

Dentro del artículo titulado “Treatment of tannery wastewater by a hybrid electrocoagulation/ electro dialysis process”, publicado en el año 2016, los autores Abdalhadi Deghles, Ugur Kurt. Describen la combinación de métodos de Electrocoagulación / Electrodiálisis, donde para un reactor se usaron 5 pares de electrodos hechos de hierro y aluminio, utilizando una densidad de corriente de 7 y 14 mA/cm². A los resultados que llegaron fue a una remoción de Cr del 100%.

Dentro del artículo titulado “Treatment of highly concentrated tannery wastewater using electrocoagulation: Influence of the quality of aluminium used for the electrode”, publicado en el año 2016, los autores S. Elabbas, N. Ouazzani, L. Mandi, F. Berrekhis, M. Perdicakis, S. Pontvianne, M-N. Pons, F. Lopicque, J-P Leclerc. Describen el método de electrocoagulación con duraluminio y electrocoagulación con aluminio de alta calidad utilizando una densidad de corriente para el duraluminio 200, 300, y 400 A/m² y para el aluminio de alta calidad 200, 300, y 400 A/m². A los resultados que llegaron fue a una remoción del 93%, 95.4 y 99.7% respectivamente para las diferentes densidades de corriente para el duraluminio y remoción del 75%, 93% y 99% respectivamente para las diferentes densidades de corriente para el aluminio de alta calidad

Dentro del artículo titulado “Electrochemical studies of metallic chromium electrodeposition from a Cr(III) bath”, publicado en el año 2013, los autores Elisabete S.C. Ferreira, C.M. Pereira, A.F. Silva. Describen el método de electrodeposición donde se utilizó una celda de tres electrodos, como electrodo de trabajo Carbono vítreo, como contra electrodo un alambre de platino y como electrodo de referencia Hg/Hg₂SO₄ saturado con K₂SO₄, utilizando un potencial de 0V. Se realizó el estudio para observar el comportamiento del Cr y se observó las dificultades que se encuentran en este método.

Dentro del artículo titulado “Electrocoagulation and effect of cathode materials on the removal of pollutants from tannery wastewater of Rouïba”, publicado en el año 2011, los autores Amel Benhadji, Mourad Taleb Ahmed, Rachida Maachi. Describen el método de electrocoagulación, donde un litro de efluente fue tratado usando cátodos de aluminio y acero y ánodos de aluminio, utilizando una densidad de 75 A/m². A los resultados que llegaron fue a una remoción del 50%.

Dentro del artículo titulado “Electrolytic recovery of chromium salts from tannery wastewater”, publicado en el año 2007, los autores Sirajuddin, Lutfullah Kakakhel, Ghosia Lutfullah, Muhammad Iqbal Bhangar, Afzal Shah, Abdul Niaz. Describen el método de electrolisis donde se utilizó una lámina de Pb como ánodo y una lámina de Cu como cátodo utilizando un potencial de 1V. A los resultados que llegaron fue a una remoción del 99%.

Dentro del artículo titulado “Integration of electrocoagulation and adsorption for the treatment of tannery wastewater – The case of an Algerian factory, Rouiba”, publicado en el año 2012, los autores Yasmine Ait Ouaisa, Malika. Chabani, Abdelatif. Amrane and Aicha. Bensmaili. Describen tres métodos que son electrocoagulación, adsorción y electrocoagulación/adsorción, utilizando una corriente de 1A. A los resultados que llegaron fue a una remoción para la electrocuagulación un 77% de remoción, para la adsorción un 24% de remoción y para la electrocoagulación/adsorción 92% de remoción.

Dentro del artículo titulado “Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system”, publicado en el año 1997, los autores Apostolos G. Vlyssides and Cleanthes J. Israilides. Describen el método de electrolisis donde se utilizaron como cátodo acero inoxidable 304 y como ánodo un cilindro de titanio cubierto con otro de platino, utilizando un potencial de 15V y una corriente de 100A. A los resultados que llegaron fue 100% de remoción a 15 minutos debido a la alta corriente y al alto potencial.

De la búsqueda de patentes se tienen los siguientes ejemplos relacionados con la remoción de cromo de efluentes de la industria de la curtiduría aplicando técnicas electroquímicas.

La patente americana US20020185382A1. “Method for electrochemical treatment of effluents, especially effluents from leather tanneries, comprising chromium salts”. Describe un método electroquímico y químico para recuperar el cromo de los efluentes del proceso de curtido. El método consiste en oxidar el Cr(III) a Cr(VI) aplicando 5.5 Amperes de corriente por 270 min a una temperatura de 80°C, posteriormente, el Cr(VI) es extraído con una mezcla de tributil fosfato y éter de petróleo a una temperatura de 40-70°C. La fracción orgánica es extraída y se le agrega una solución 0.1M de NaHSO₃ para regenerar al cromo y recuperarlo como Cr₂(SO₄)₃.

La patente americana US4144145. “Process for recovery of reusable chromic acid from the waste chromic acid solution containing impurities”. Describe un método para recuperar el cromo de los efluentes del proceso de platinado, compuestos principalmente de Fe₂(CrO₄)₃, Fe₂(SO₄)₃, Cr₂(CrO₄)₃, Cr₂(SO₄)₃. El método se basa en la aplicación de la electrodiálisis para separar los aniones (Cr₂O₇⁻², CrO₄⁻² y SO₄⁻²) y cationes (Fe⁺², Fe⁺³, Cr⁺³, Na⁺, Ca⁺²). Para la recuperación del cromo, los aniones son convertidos en ácidos de cromo (H₂Cr₂O₇, H₂CrO₄ y H₂SO₄) por adición de H₂SO₄ y extraídos con solventes orgánicos. En la electrodiálisis se utilizan ánodos de Ti-Pt, plomo o grafito, mientras que, los cátodos pueden ser de plomo, acero inoxidable, acero al carbono o piezas metálicas recubiertas de óxidos metálicos.

La patente americana US4948476. "Hybrid Chromium Recovery". Describe un método para la recuperación del cromo presente en los lodos generados en el proceso de electroplatinado. El método se basa oxidación del Cr(III) y la subsecuente recuperación del $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. A los lodos se les adiciona una solución de H_2SO_4 para disolver el cromo en forma de Cr(III), posteriormente, se aplica la electrolisis para oxidar el cromo (III) y convertirlo en Cr(VI). Finalmente, a la corriente acuosa proveniente del ánodo se le adiciona NaOH y se forman compuestos de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, los cuales, son separados a través del uso de membranas de intercambio iónico. Para la electrolisis se utiliza un ánodo de plomo y un cátodo de acero inoxidable, en el proceso se aplica 1.3 Amperes de corriente y dura alrededor de 17 horas.

La patente americana US20180072594. "Device and process for electrocoagulation". Describe es proceso de electrocoagulación y su aplicación en la remoción de metales disueltos. Los OH^- , generados durante la electrolisis del agua, forman agregados coloidales con las especies iónicas, y a su vez, facilita la remoción de los metales presentes en los efluentes.

La patente americana US8460520B2. "Electrochemical system and method for the treatment of water and wastewater". Describe las partes de un dispositivo electroquímico, el cual, es utilizado en el tratamiento de aguas residuales. El fundamento de operación del equipo se basa en los procesos de óxido-reducción de los electrodos y las especies disueltas en el efluente.

Capítulo 2.

Metodología

2.1 Soluciones utilizadas para la electroprecipitación

El agua residual de la curtiduría fue recolectada directamente (sin ningún pretratamiento) de dos tambores de una industria de curtido ubicada en 19 ° 30'32.0 "N 99 ° 04'07.2" W Ecatepec de Morelos, Estado de México (México). La caracterización del agua residual se llevó a cabo de acuerdo con la metodología de la norma oficial mexicana NMX-AA-051-SCFI, y estas mediciones analíticas fueron realizadas por el laboratorio certificado, Intertek Testing Services De México, S.A. De C.V.

Tabla 2.1 Caracterización del efluente de curtido de la tenería.

| Parámetro | Unidades | 1° Tambor | 2° Tambor | Método |
|-------------------------------|----------|-----------|-----------|------------------------|
| Calcio Total | mg/L | 803.3 | 335 | US EPA 6010C-2007 |
| Cobre Total | mg/L | 0.0108 | 0.1983 | US EPA 6010C-2007 |
| Cromo hexavalente | mg/L | 0.025 | 2.48 | US EPA 7196A-1992 |
| Cromo Total | mg/L | 2775 | 1359 | US EPA 6010C-2007 |
| DBO Total | mg/L | 125.2 | 49.88 | NMX AA-028-SCFI-2001 |
| DQO Total | mg/L | 5843.49 | 2323.99 | NMX AA-030/2-SCFI-2011 |
| Grasas y aceites | mg/L | 214.2 | 138.5 | NMX AA-005-SCFI-2013 |
| Mercurio Total | mg/L | 0.000955 | 0.00012 | US EPA 7470A 1994 |
| Níquel Total | mg/L | 0.0593 | 0.0573 | US EPA 6010C-2007 |
| Plomo Total | mg/L | 0.0289 | ND | US EPA 6010C-2007 |
| Sodio Total | mg/L | 22320 | 3725 | US EPA 6010C-2007 |
| Sólidos Sedimentables | mg/L | 6 | 0.3 | NMX AA-004-SCFI-2013 |
| Sólidos Suspendidos Totales | mg/L | 1066.7 | 275 | NMX AA-034-SCFI-2015 |
| Sólidos Suspendidos Volátiles | mg/L | 490 | 217.5 | NMX AA-034-SCFI-2015 |
| Sólidos Totales | mg/L | 97704 | 20948 | NMX AA-034-SCFI-2015 |
| Sólidos Totales Volátiles | mg/L | 20460 | 3808 | NMX AA-034-SCFI-2015 |
| Cianuros Totales | mg/L | 0.0036 | 0.0018 | NMX AA-058-SCFI-2001 |
| Sulfuros | mg/L | 0.17 | ND | NMX AA-084-1982 |
| Nitrógeno Total Kjeldhal | mg/L | 900.77 | 108.85 | NMX AA-026-SCFI-2010 |
| Fosforo Total | mg/L | 38.94 | 4.23 | NMX-AA-029-SCFI-2001 |
| pH | - | 4.0 | 3.1 | NMX AA-008-SCFI-2011 |

La composición química del primer tambor y los métodos utilizados en la caracterización se muestran en la **Tabla 2.1**. De acuerdo a los resultados la concentración de cromo total en el segundo tambor fue 1359 mg L⁻¹, que es considerablemente más baja en comparación con el del

primer tambor que fue de 2775 mg L^{-1} . El fin de esta información fue determinar la composición de la muestra real y la concentración de cromo con la que se trabajó.

Con base en lo anterior se preparó una solución sintética utilizando sulfato básico de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$) grado industrial con 25.5% como óxido crómico (Cr_2O_3), con el fin de generar un valor de concentración cercano al medido para las aguas residuales de la curtiduría real muestreadas del primer tambor (**Tabla 2.1**). Se obtuvo una concentración de $2654.377 \text{ mg L}^{-1}$ de cromo total para la solución sintética, de acuerdo con el análisis químico que se muestra en la **Tabla 2.2**.

Tabla 2.2 Caracterización del efluente sintético de cromo.

| Parámetro | Concentración | Unidades | Método |
|-------------------|---------------|----------|----------------------|
| Sodio Total | 1408.5 | mg/L | US EPA 6010C-2007 |
| Cobre Total | 0.0243 | mg/L | US EPA 6010C-2007 |
| Cromo hexavalente | 0.023 | mg/L | US EPA 7196A-1992 |
| Cromo Total | 2654.4 | mg/L | US EPA 6010C-2007 |
| Sólidos Totales | 10865 | mg/L | NMX AA-034-SCFI-2015 |
| Sólidos Volátiles | - | mg/L | NMX AA-034-SCFI-2015 |
| pH | 3.9 | - | NMX AA-008-SCFI-2011 |

2.2 Materiales utilizados

Los electrodos utilizados para la experimentación electroquímica fueron placas de cobre (~99%, $60 \text{ mm} \times 28.6 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$) y aluminio (~98%, $60 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$) como se pueden observar en la **Figura 2.1**.



Figura 2.1 Placa de cobre (izquierda) y placa de aluminio (derecha).

Para la preparación de los electrodos se siguieron los siguientes pasos:

1. Se diseñó una flecha que se acopla a un motor eléctrico.
2. Se colocó una lija alrededor de esta flecha con ayuda de abrazaderas.
3. Se lijaron con diferentes tamaños de superficie de grano (120, 240, 300, 400, 600 y 1200) los electrodos de trabajo, para darles un acabado espejo y homogenizar la transferencia de electrones.
4. Se enjuagaron los electrodos con metanol para colocarlo a peso constante dentro de la estufa a 90°C.

Como contra electrodo se utilizó el grafito debido a las propiedades que tiene este material.



Figura 2.2 Grafito utilizado dentro del sistema electroquímico

2.3 Equipos

2.3.1 Potenciostato-Galvanostato

Las mediciones electroquímicas se obtuvieron usando un Potenciostato/Galvanostato marca Solartron modelo Modulab XM controlado por computadora. Los experimentos de voltametría cíclica se realizaron a partir del potencial de circuito abierto (por sus siglas en inglés OCP) en dirección anódica y catódica, a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . Se realizaron mediciones de corriente a diferentes potenciales seleccionados de la voltametría.



Figura 2.3 Potenciostato / Galvanostato Solartron Modulab XM

2.3.1.1 Equipo Solartron

Un potenciostato-galvanostato marca Solartron modelo Modulab XM como se observa en la **Figura 2.3**, es un instrumento electrónico que si está en modo potenciostático, controlará con precisión el potencial del contraelectrodo (CE) y el electrodo de trabajo (WE) contenidos en la celda electroquímica, de modo que la diferencia de potencial entre WE y el electrodo de referencia (RE) es bien definido, y corresponde al valor especificado por el usuario. En el modo galvanostático se controlara el flujo de corriente entre el WE y el CE.

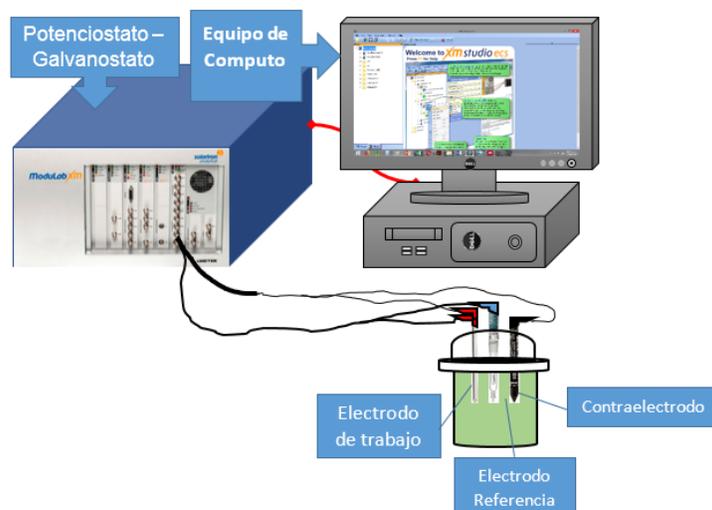


Figura 2.4 Potenciostato-Galvanostato.

Los cables de la celda del potencioestado-galvanostato, se observan en la **Figura 2.3**, tiene un total de cinco conectores: WE, CE, RE, S y tierra. El potencial siempre se mide entre RE (azul) y S (rojo) y la corriente siempre se mide entre WE (rojo) y CE (negro). El conector de tierra (verde) se puede usar para conectar dispositivos externos.

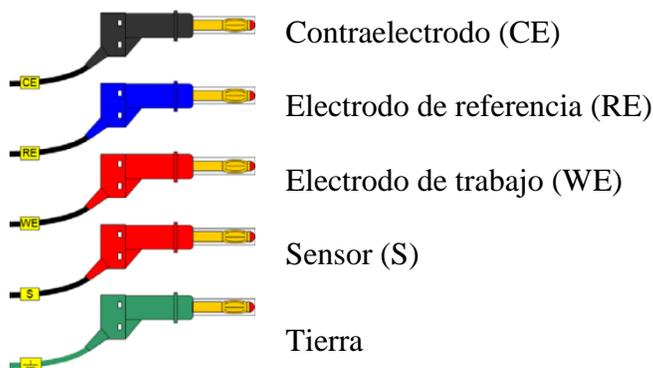


Figura 2.5. Cables de la celda del Potencioestado-Galvanostato (PGSTAT) de Solartron

El contraelectrodo (también conocido como electrodo auxiliar) es un electrodo que se utiliza para cerrar el circuito de corriente en la celda electroquímica. Comúnmente está hecho de un material inerte (por ejemplo, Pt, Au, grafito, carbono vítreo) y en la mayoría de las veces no participa en la reacción electroquímica. Debido a que la corriente está fluyendo entre el WE y el CE, el área de superficie total del CE (que es la fuente de electrones) debe ser mayor que el área del WE para que no sea un factor limitante en la cinética del proceso electroquímico [**Aliofkhazraei, Salam, & Makhlof, 2016**].

El electrodo de referencia es un electrodo que tiene un potencial estable y determinado, y se utiliza como punto de referencia en la celda electroquímica para el control y medición del potencial. La alta estabilidad del potencial del electrodo de referencia se alcanza usualmente empleando un sistema redox con concentraciones constantes (saturadas) de cada uno de los participantes de la reacción redox. Además, el flujo de corriente a través del electrodo de referencia se mantiene cerca de cero (idealmente) [**Davies & James, 1976**].

El electrodo de trabajo en un sistema electroquímico es aquel en el que se produce la reacción de interés. El tipo, tamaño y la forma del electrodo de trabajo varia y depende de la aplicación [Romanoswki, Stasiak, & Wojtczak, 1981]

2.3.2 FTIR (Espectrofotometría Infrarroja con Transformada de Fourier)

Se utilizó un espectrofotómetro con transformada de Fourier FTIR, Frontier Perkin Elmer, **Figura 2.4**. Los espectros infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR) se registraron en el intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} .



Figura 2.5 Espectrofotómetro de Transformada de Fourier, Frontier Perkin Elmer.

2.3.3 Potenciómetro

Se utilizó un medidor de pH SevenMulti - Mettler Toledo (ver Figura 2.6) con electrodos equipados con ARGENTHAL™ (Ag / AgCl, 3 M KCl) para llevar a cabo las mediciones de pH.



Figura 2.6 Potenciómetro SevenMulti - Mettler Toledo.

2.3.4 Difracción de rayos X (DRX)

Los datos de difracción de rayos X (XRD) se obtuvieron con un difractómetro PANalytical Empyrean en una configuración Bragg-Brentano (θ - 2θ) operada con radiación $\text{Cu K}\alpha_1 / \alpha_2$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) a 45 kV y 40 mA de 5 a 45 ° (2θ) usando un detector PIXcel 3D. Las fases cristalinas se identificaron utilizando las tarjetas JCPDS-ICDD.



Figura 2.7 Difractómetro marca PANalytical modelo Empyrean

2.4 Experimentación desarrollada

Con el fin de investigar la electrodisolución de los materiales, se realizaron mediciones electroquímicas en un electrolito sintético que contenía 2654.4 mg L^{-1} de Cr (III) a pH 3.9, simulando un efluente real de curtido.

Los experimentos se llevaron a cabo en una celda electroquímica cilíndrica de 200 ml a presión atmosférica y temperatura constante de 25°C . La configuración experimental de los electrodos (ver **Figura 2.8**) consistió en una configuración típica de tres electrodos: barra de grafito (CE) como contraelectrodo y Ag/AgCl (RE) como electrodo de referencia; y láminas de cobre y aluminio como electrodos de trabajo (WE). El electrodo de referencia se sumergió en la celda a través de un capilar Luggin con una punta de platino.

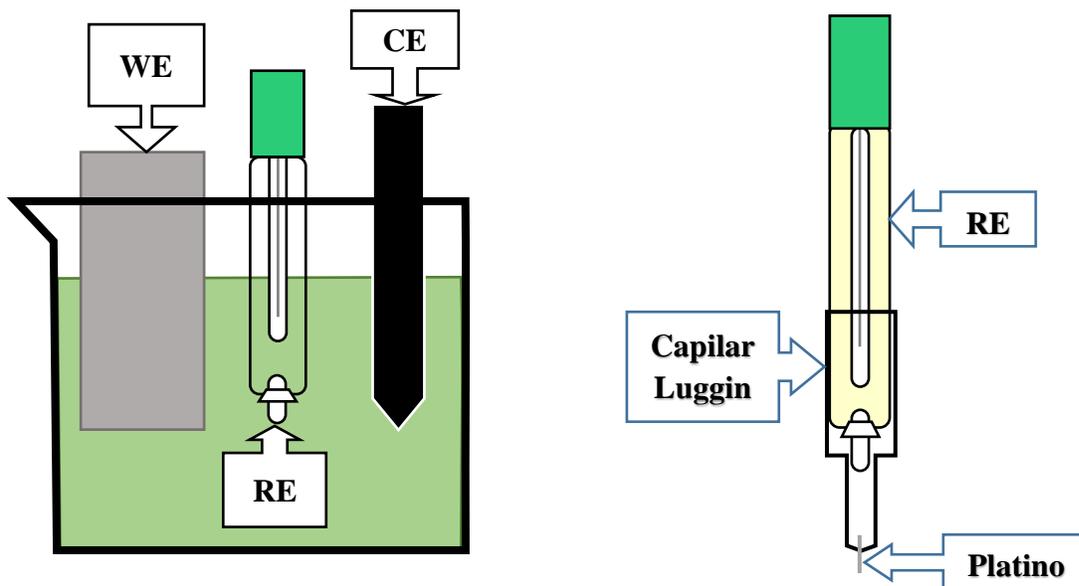


Figura 2.8 La configuración experimental de los electrodos (izquierda) y RE con capilar Luggin (derecha)
(Elaboración propia).

Los experimentos de voltametría cíclica se realizaron a partir del OCP, en la **Figura 2.9** se puede observar mejor la programación del software del equipo Solartron. Las mediciones se realizaron a diferentes potenciales.

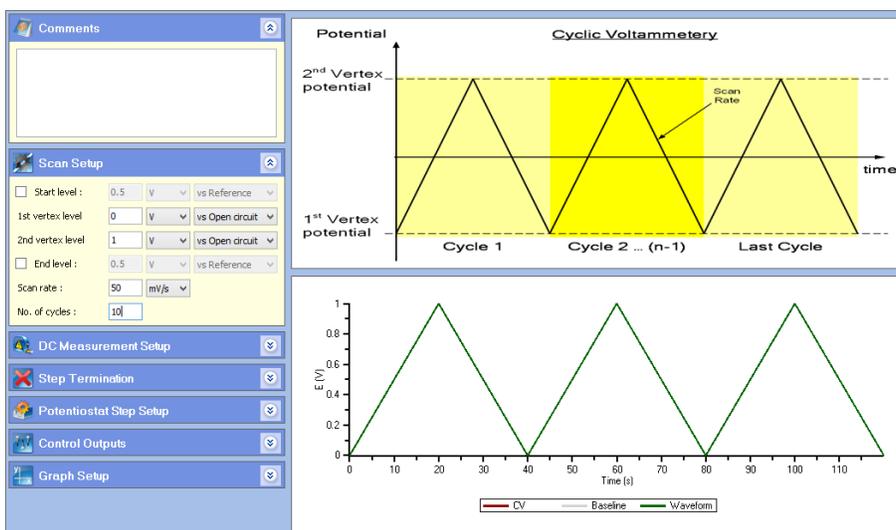


Figura 2.9 Programación de la técnica de voltametría cíclica dentro del software XM.

Todos los compuestos insolubles formados durante el proceso de electroprecipitación (4 h) se recuperaron usando un filtro Whatman de grado 40 (sin cenizas, diámetro 90 mm). Se utilizó una bomba de vacío durante esta etapa para acelerar el proceso de filtrado (~ 25 min), como se observa en la **Figura 2.10**.



Figura 2.10 Bomba de vacío (derecha) y papel filtro (izquierda).

Posteriormente, los precipitados húmedos se secaron a 110°C durante 24 horas y posteriormente se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo y difracción de rayos X.

2.5 Metodología

La metodología utilizada se muestra en la **figura 2.11**:

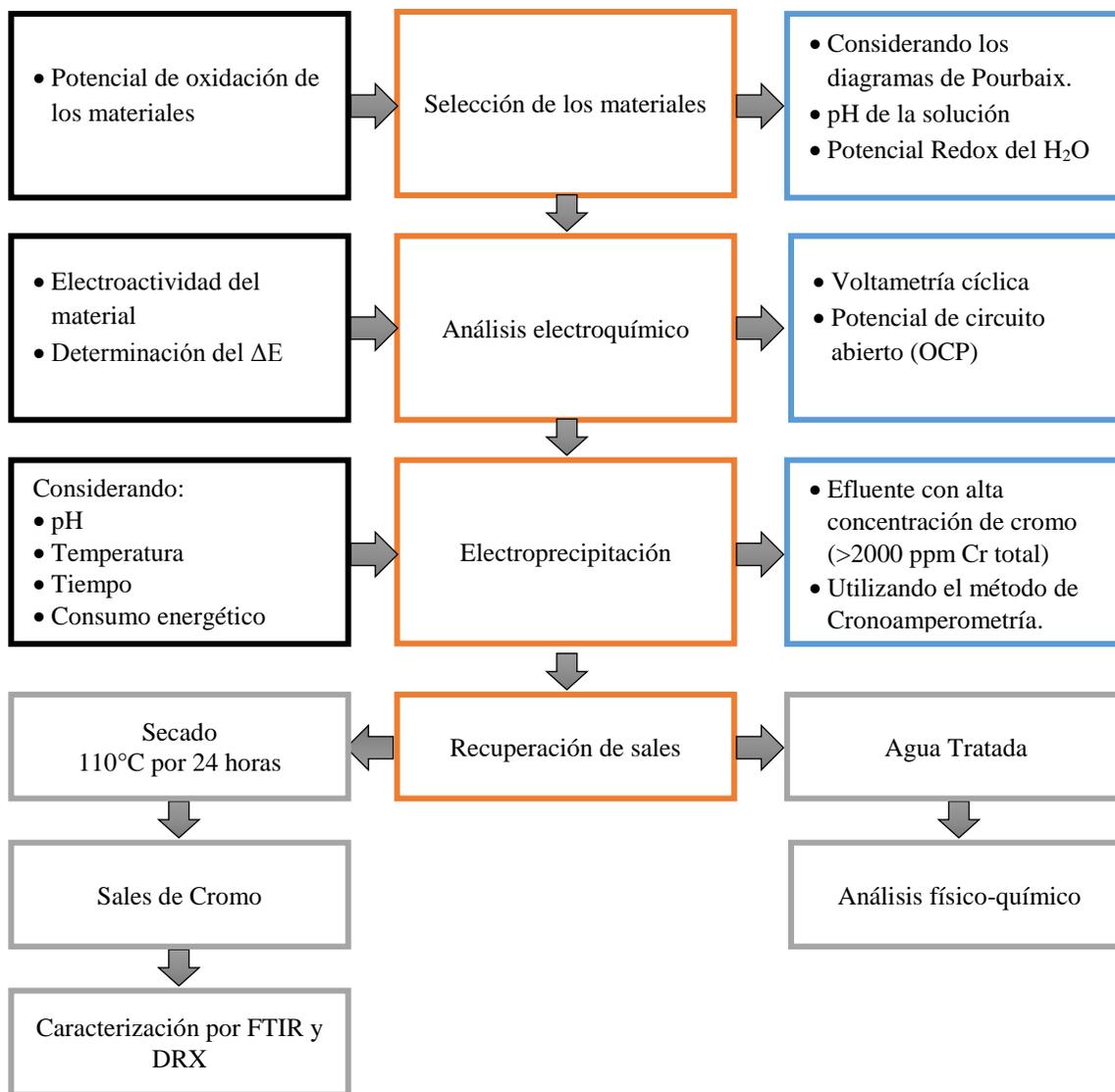


Figura 2.11 Diagrama de bloques de la metodología.

1. Selección de material

Primero se seleccionó el material que se utilizaría como electrodo de trabajo considerando de acuerdo a los diagramas de Pourbaix el pH de la solución y el potencial de redox del H₂O, esto fue con el fin de determinar la potencia de oxidación de los materiales.

2. Análisis electroquímico

Utilizando los métodos electroquímicos de potencial de circuito abierto y voltametría cíclica se determinó cuál de los materiales tiene mejor electroactividad y se determinó el ΔE para llevar a cabo la oxidación del metal y comenzar con la electroprecipitación.

3. Electroprecipitación

Utilizando el método electroquímico de cronoamperometría y una solución de cromo con una concentración de 2654.377 mg L⁻¹ de cromo, se determinó el tiempo de tratamiento, el consumo energético, el pH que alcanzó el sistema y la eficiencia de remoción. Estos experimentos se llevaron a cabo por triplicado.

Posteriormente, ya con las condiciones establecidas, se llevó a cabo el proceso de electroprecipitación para el tratamiento del efluente real con una concentración de 2775 mg L⁻¹ de cromo, cada uno de los experimentos se llevó a cabo por triplicado.

La eficiencia de remoción se determinó mediante la siguiente fórmula:

$$\%eficiencia = \frac{(Cr \text{ total después de la prueba})}{(Cr \text{ total antes de la prueba})} \times 100$$

4. Recuperación de las sales de cromo

Finalizado el proceso de electroprecipitación se llevó a cabo la recuperación de las sales de cromo mediante filtración a gravedad y los sólidos recuperados se secaron a 110°C durante 24 horas, para determinar las especies presentes por FTIR y DRX.

Capítulo 3.

Resultados y discusión

3.1 Diagramas termodinámicos de Pourbaix

Para la selección del material se realizaron los diagramas de tipo Pourbaix para identificar las especies químicas disueltas predominantes en los electrodos de trabajo, como resultado de la oxidación de estos. Esta información es importante, ya que se puede predecir la solubilidad y las limitaciones provocadas por los compuestos pasivos en los medios de sulfato que se producen en condiciones de equilibrio.

Los diagramas se realizaron utilizando el paquete de software de equilibrio químico Medusa®. Las reacciones y las constantes de equilibrio requeridas por el software para calcular estos diagramas están disponibles en la base de datos HYDRA dentro del paquete de software Medusa®.

Como se observa en las Figura 3.1 y 3.2 alrededor de la zona ácida, el Al^0 se disuelve en Al^{3+} aproximadamente a $pH < 2.8$ (Figura 3.1) y 4.2 (Figura 3.2) bajo condiciones de $Al_2(SO_4)_3 - H_2O$ concentradas y diluidas, respectivamente. Ambos escenarios se evaluaron para abarcar un amplio rango de concentración de Al. El Al^{3+} es el resultado de la oxidación del ánodo que depende del potencial de la interfaz electrodo/solución. Esto indica que, termodinámicamente, será difícil generar Al^{3+} por medio de la disolución del electrodo, ya que el pH ($pH = 4.02$) del efluente de la industria de la curtiduría, no favorece esta reacción como se muestra en los diagramas de Pourbaix de las Figuras 3.1 y 3.2. Particularmente a una alta concentración de Al, el grado de solubilidad se limita a $pH < 0.3$ debido a la aparición de $Al(OH)SO_4 (s)$ a potenciales más positivos ~ 0.1 V. Las especies de hidróxido insolubles se forman en condiciones neutras y alcalinas para ambos casos.

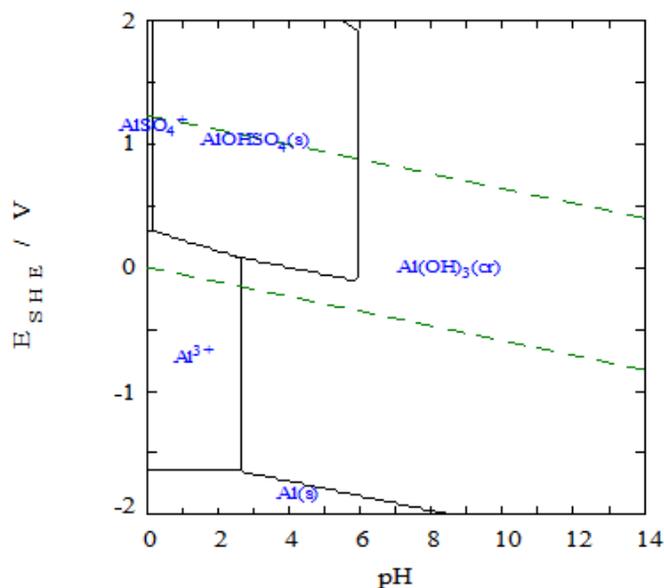


Figura 3.1 Diagrama Eh-pH para el sistema $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ a 25 °C. $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 1 \text{ M}$.

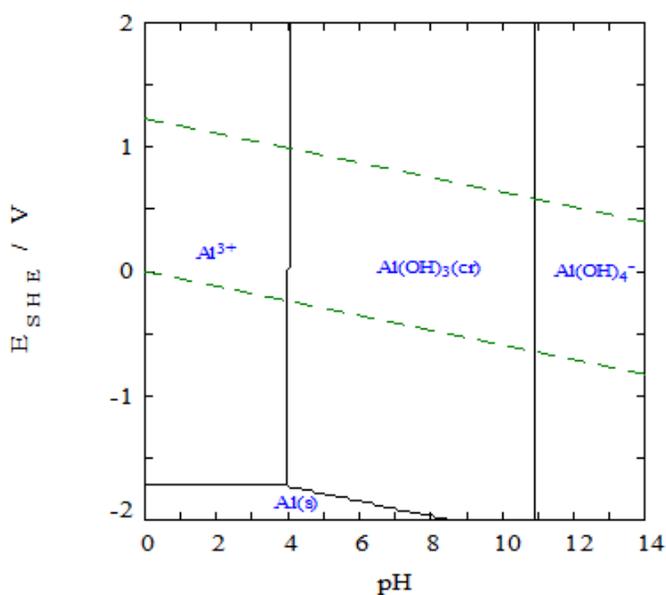


Figura 3.2 Diagrama Eh-pH para el sistema $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ a 25 °C. $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$

Por otro lado, la realización de los diagramas termodinámicos para el cobre (Figura 3.3 y 3.4) mostro que este material siendo utilizado como ánodo se oxida a Cu^{2+} y permanece soluble a pH 4.5 y 5.9 bajo condiciones concentradas y diluidas de este metal, respectivamente. Esta condición

se puede alcanzar a potenciales más positivos que 0.5 V frente a SHE (Electrodo de Hidrógeno Estándar); Por lo que podría ser factible para el tratamiento de aguas residuales reales y sintéticas de la industria de la curtiduría.

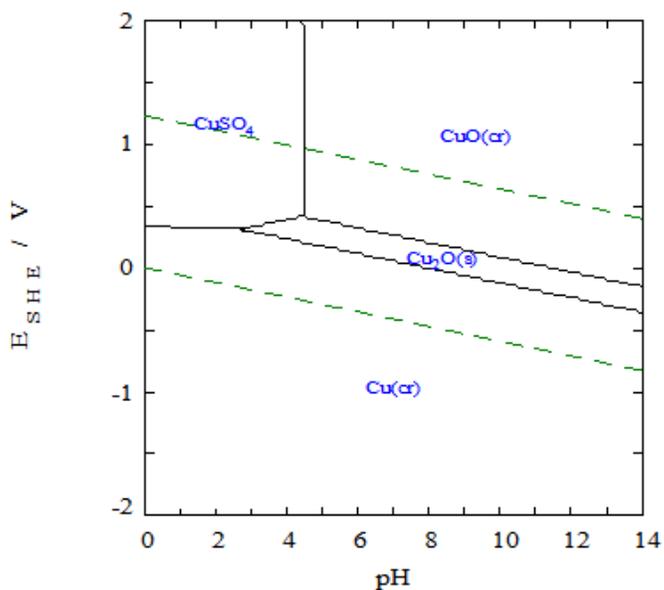


Figura 3.3 Diagrama Eh-pH para el sistema $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ a 25 °C. $[\text{Cu}(\text{SO}_4)] = 1 \text{ M}$.

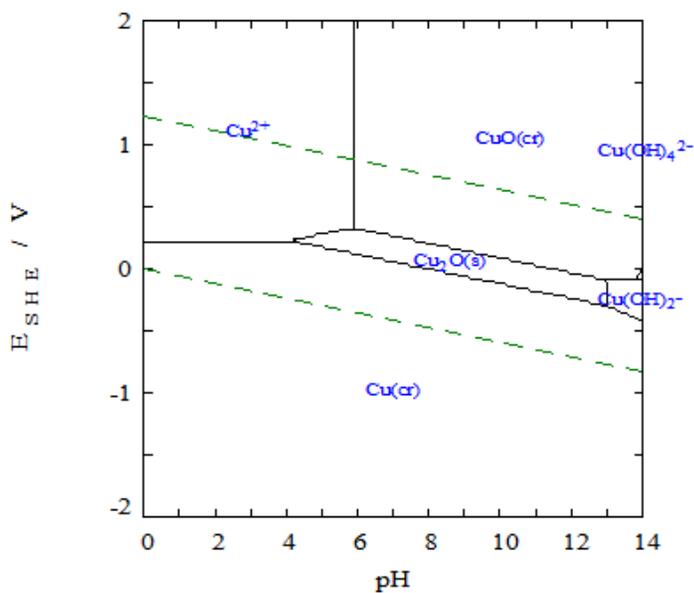


Figura 3.4 Diagrama Eh-pH para el sistema $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ a 25 °C. $[\text{Cu}(\text{SO}_4)] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

3.2 Análisis electroquímico de la solución sintética

Se llevaron a cabo diferentes combinaciones de electrodos y se determinó el potencial de aplicación para generar la precipitación electroquímica. Lo anterior se realizó utilizando como electrolito una solución de cromo con una concentración de 2654.4 ppm a temperatura ambiente y un pH de 3.9. En la **Tabla 3.1** se muestran los valores obtenidos a partir de sumergir los electrodos en una solución sintética con una concentración de 2654.4 ppm de Cr a partir de Cr(OH)SO_4 a 22°C. }

Tabla 3.1 Potencial electroquímico obtenido con diferentes materiales en una solución con 2654.4 ppm Cr(OH)SO_4 a 22°C

| Material | Al | C | Cu | SCE | NHE |
|----------|-------|--------|--------|-------|-------|
| Al | 0 | -0.372 | -0.487 | 0.507 | 0.749 |
| C | 0.372 | 0 | -0.115 | 0.135 | 0.377 |
| Cu | 0.487 | 0.115 | 0 | 0.02 | 0.262 |

Con base en el diagrama de Pourbaix del cobre (**Figura 3.5** inciso c), al aplicar potenciales anódicos es posible generar iones de cobre divalentes (Cu^{+2}), protones (H^+) y oxígeno (O_2). Por otro lado, como cátodos se puede utilizar el aluminio, el grafito o el mismo cobre. Con respecto al cobre, se puede generar la electrolisis del agua y retirar el agua que mantiene disuelto al cromo y demás contaminantes, sin embargo, técnica y económicamente no es viable debido a que los contaminantes solo se encuentran en concentraciones de partes por millón (ppm) o en pequeños porcentajes (alrededor del 5.0% en peso), y por lo tanto, el consumo de energía sería muy alto.

En cuanto al aluminio, a pequeños potenciales catódicos ($\Delta E = -0.5\text{V}$) se promueve la formación iones hidroxilo (OH^-) que pueden favorecer la precipitación del cromo, sin embargo, a mayores potenciales catódicos ($\Delta E > -0.5\text{V}$) ocurren reacciones competitivas entre la electrolisis del agua y la precipitación del cromo.

Por último, para el caso del grafito, se tiene un comportamiento similar al del aluminio, sin embargo, el intervalo de potencial catódico ($\Delta E > -0.8\text{V}$) para generar la electrolisis del agua es mayor. Técnicamente, es mejor utilizar al cobre como ánodo y al grafito como cátodo debido a

que se generan OH^- aplicando una diferencia de potencial que no promueve la evolución de hidrógeno y un consumo de energía alto.

La **Figura 3.5** nos muestra cómo están ubicados los potenciales dentro de los diagramas de Pourbaix en el mismo pH de la solución sintética en los distintos materiales.

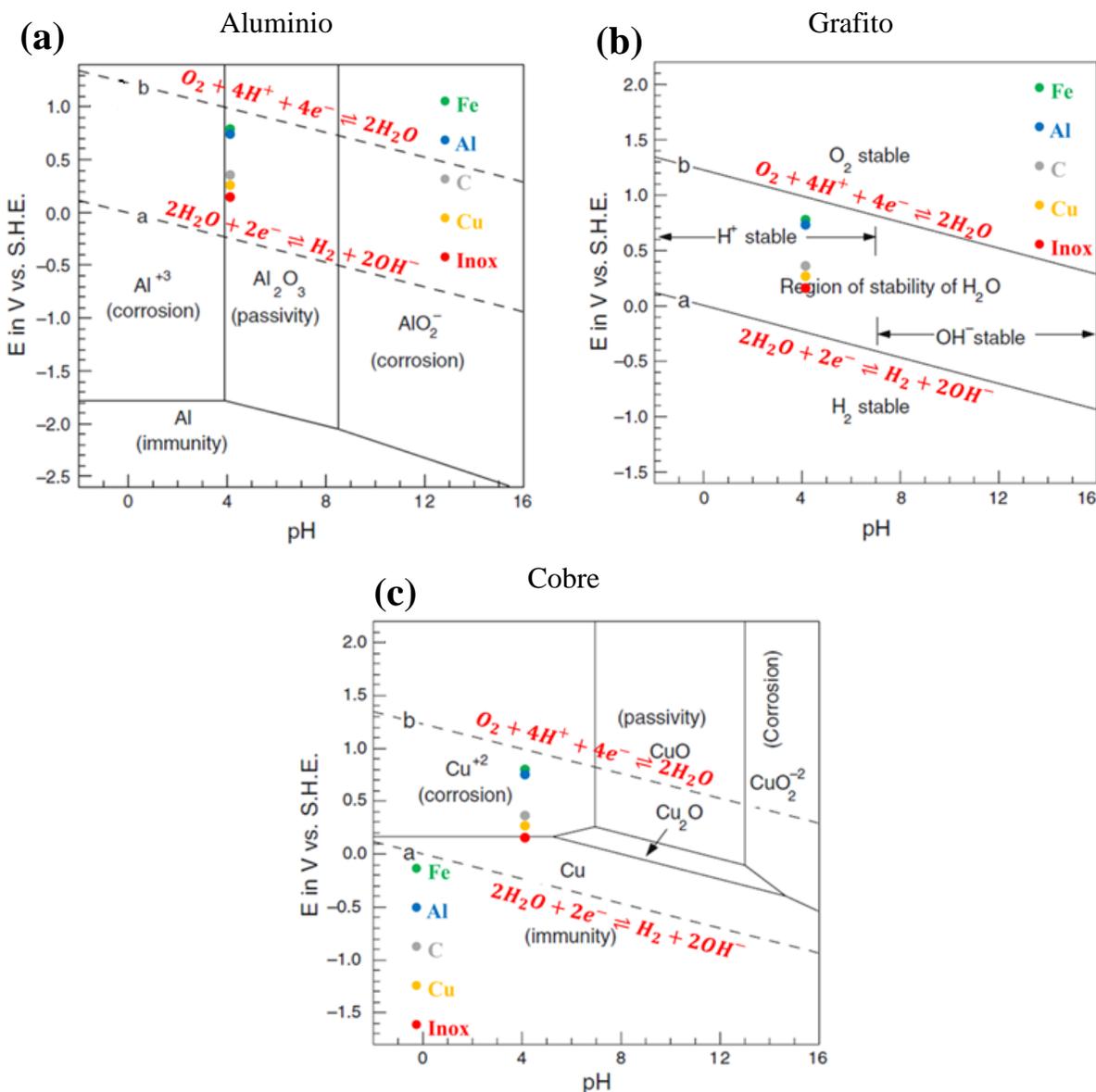


Figura 3.5 Diagramas de Pourbaix de diferentes materiales a condiciones de 25°C

La voltametría cíclica es una técnica electroquímica en la cual podemos observar el comportamiento de óxido-reducción de un material o una solución. En la **Figura 3.6**, se muestra un voltamperograma cíclico obtenido con aluminio en la solución sintética con una concentración de 2654.4 mg L^{-1} de Cr y usando una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} . El barrido se inició desde el potencial de circuito abierto (OCP) hacia la dirección catódica. Se observa que existe un aumento de la densidad de corriente cerca de $-0.2 \text{ V vs Ag/AgCl}$, lo que indica la oxidación del Al. Cuando el barrido se invierte a potenciales más negativos, se obtiene una caída de corriente, que podría asociarse con la generación de una película pasiva compuesta por $\text{AlOHSO}_4 (\text{s})$ o $\text{Al}(\text{OH})$ como se deduce en los diagramas termodinámicos de la **Figura 3.1**.

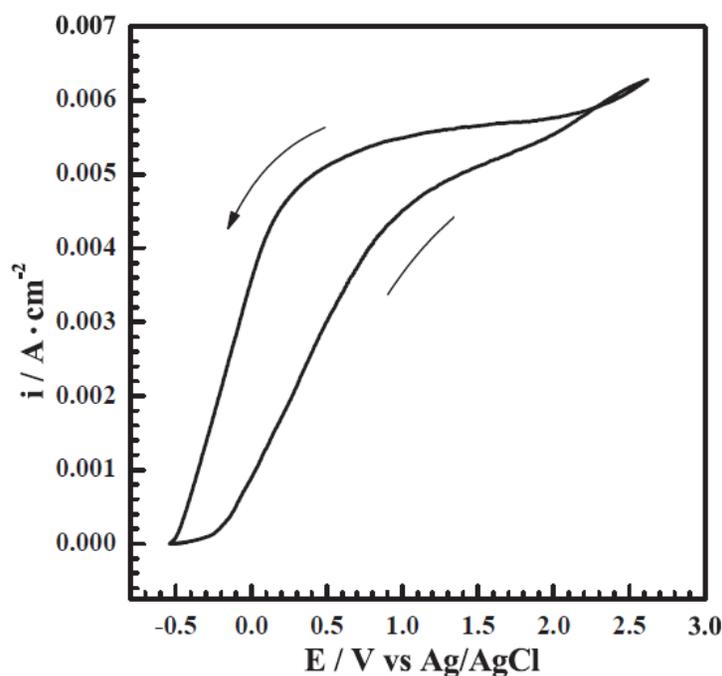


Figura 3.6. Voltamperograma cíclico de aluminio en soluciones que contienen $2654,4 \text{ mg L}^{-1}$ Cr

La corriente decae bruscamente como se describe para un metal de válvula típico (es decir, que permite el paso de la corriente en una dirección y desarrolla una capa estable y pasiva cuando entra en contacto con la mayoría de la solución).

A partir de estos experimentos, se seleccionó un potencial, el cual fue de 2.5 V para realizar un experimento con la técnica de cronoamperometría a potencial constante y en una solución sintética con la misma concentración de cromo (2654.4 mg L^{-1} de Cr). Este experimento se realizó durante 2.5 h. Se demostró que el Al formó una película pasiva (ver **Figura 3.7**) con una densidad de corriente constante de $\sim 0.009 \text{ A cm}^{-2}$, lo que evitó su disolución. Las mediciones de peso de la placa del Al antes (2.6189 g) y después (2.3997 g) de la prueba confirmaron una disolución mínima para este material, dando como resultado una pérdida de peso de 0.2192 g. Estos experimentos confirman que la información mostrada en los diagramas termodinámicos descritos en las **Figuras 3.1 y 3.2**, demuestran que la oxidación de Al es lenta en las condiciones de pH (pH = 3.92) para la solución sintética, por lo que no es factible aplicarla en este sistema.

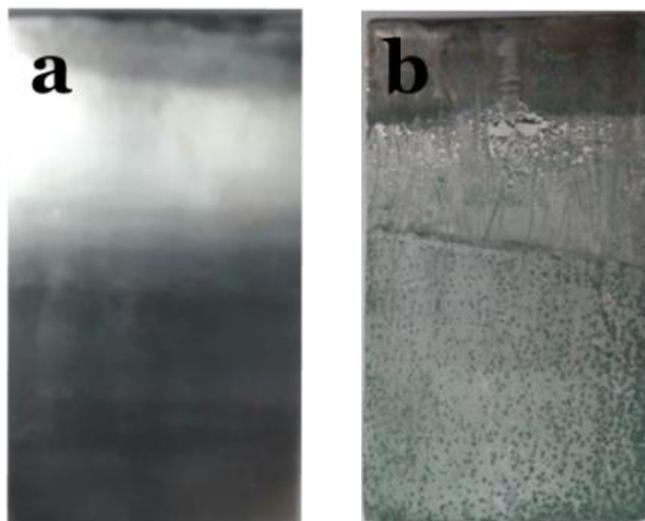


Figura 3.7. Imágenes del Al del (a) antes y (b) el después de la cronoamperometría.

Por otro lado, la voltametría cíclica inicio desde el OCP hacia la dirección anódica mostrada en la **Figura 3.8** para el cobre. Estos experimentos se realizaron a diferentes potenciales para demostrar que cuanto más positivo sea el potencial, mayor será la cantidad de cobre oxidado.

El pico catódico va aumentando cuando el potencial cambia a potenciales más negativos, como una función del potencial de inversión positiva. Se observa que la pendiente de oxidación obtenida en este voltamperograma presenta un comportamiento lineal, probablemente debido al área del ánodo de cobre. También es probable que se formen óxidos de cobre (Cu_2O y CuO como se

muestra en la **Figuras 3.3 y 3.4**) en el electrodo debido al aumento del pH, que podría hacer pasiva la superficie.

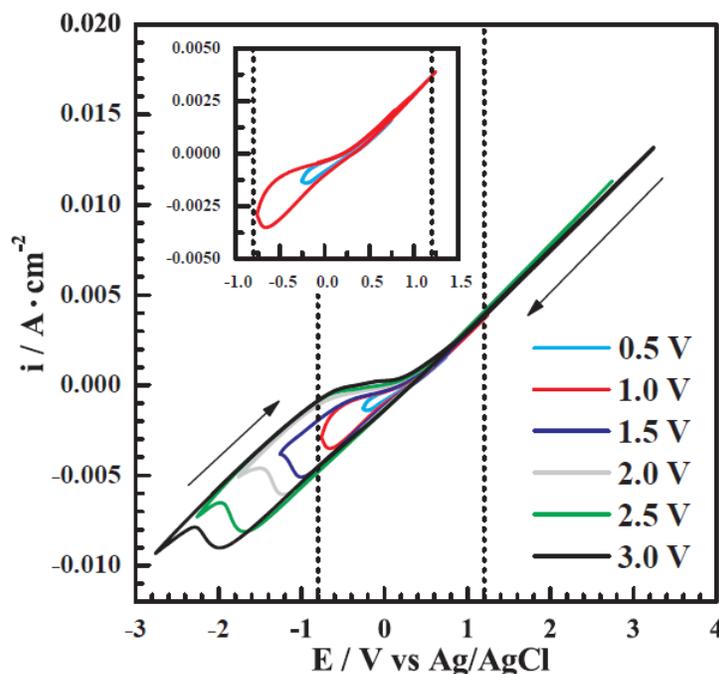


Figura 3.8. Voltamperograma cíclico de cobre en soluciones que contienen 2654.4 mg L⁻¹ Cr

La evidencia de la generación de las especies de Cu₂O y CuO se puede observar en las imágenes obtenidas al final de la prueba de cronoamperometría (**Figura 3.9**), donde la placa de cobre ha modificado su color en comparación con el aspecto original. Este experimento se llevó a cabo a 1.3 V, se midió una densidad de corriente constante de ~0.006 Acm⁻² durante 4 h en la solución sintética (**Figura 3.10**). A pesar de que este valor de corriente es similar al obtenido en el Al, las mediciones de peso de la placa de cobre revelaron que este material experimentó un proceso de disolución mayor, pasando de un peso original de 4.127g a uno final de 3.464 g (diferencia de 0.663 g).

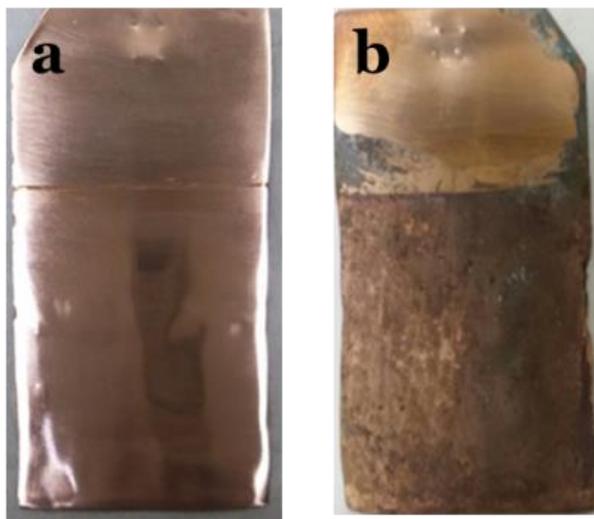


Figura 3.9. Imágenes del Cu del (a) antes y (b) el después de la cronoamperometría.

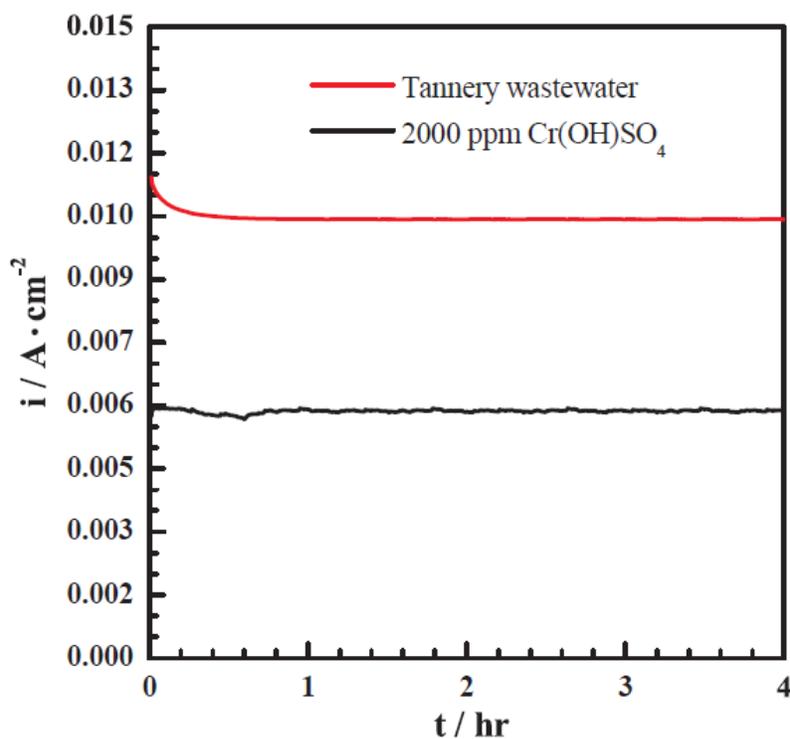


Figura 3.10. Pruebas de Cronoamperometría realizadas a 1.3 V durante 4 h en una solución sintética (línea negra) que contiene 2654.4 mg L⁻¹ de Cr (Tabla 2.2), y una agua residual real de la curtiduría (línea roja) que contiene 2775 mg L⁻¹ Cr (Tabla 2.1).

Estos resultados obtenidos por la oxidación del cobre concuerdan con la información obtenida de los diagramas termodinámicos descritos anteriormente en las **Figuras 3.3 y 3.4**, proponiendo que las placas de cobre pueden oxidarse para generar iones Cu^{2+} , que a su vez pueden usarse para electroprecipitar las especies de cromo en las condiciones experimentales realizadas (pH, composición y concentración) de las soluciones (sintética y real).

En la **Figura 3.11** se muestra el aspecto de la solución sintética antes y después del tratamiento electroquímico, así como del precipitado insoluble obtenido a partir de este proceso (**Figura 3.11c**). Es evidente que las especies solubles de cromo se han eliminado de la solución, disolviendo Cu^{2+} en ella. De acuerdo con las **reacciones (4) a (7)**, los precipitados de Cr (III) pueden generarse a partir de la disolución anódica del cobre, mientras que la reducción del agua puede ocurrir en la barra de grafito en la solución de Cr (III):

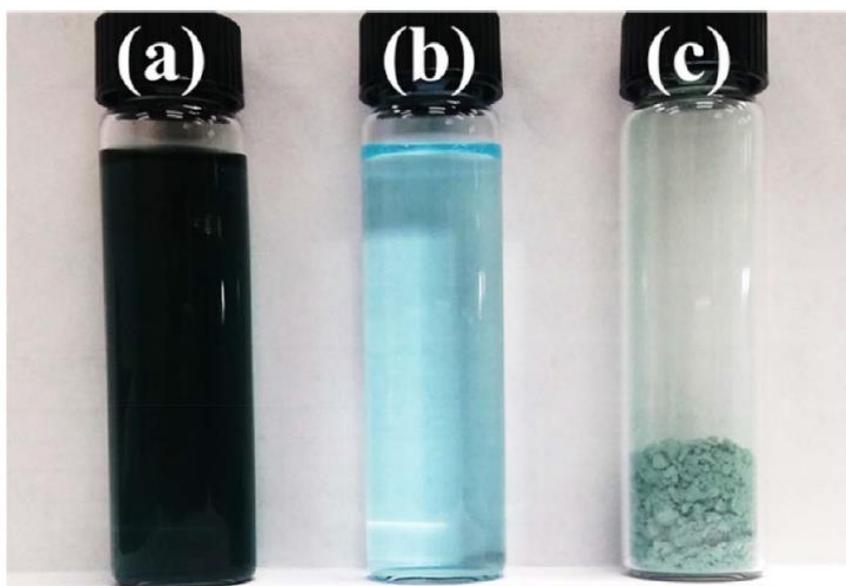


Figura 3.11. Aspecto de la (a) solución sintética $2654,4 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cr}$, (b) después del tratamiento y (c) compuesto insoluble resultante del tratamiento.



Con el fin de comprobar estos resultados, en la **Figura 3.12** se describe un espectro FTIR del reactivo $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ sólido, donde se registra una banda de absorción a 3100 cm^{-1} , relacionada con el estiramiento de los grupos $-\text{OH}$. Además, tres bandas a 1124 , 1055 y 978 cm^{-1} que corresponden a la combinación de moléculas de grupo $\text{Cr}-\text{O}$ y SO_4^{2-} , mientras que la banda de absorción a 1600 cm^{-1} se relacionan con la absorción del agua en las moléculas del reactivo.

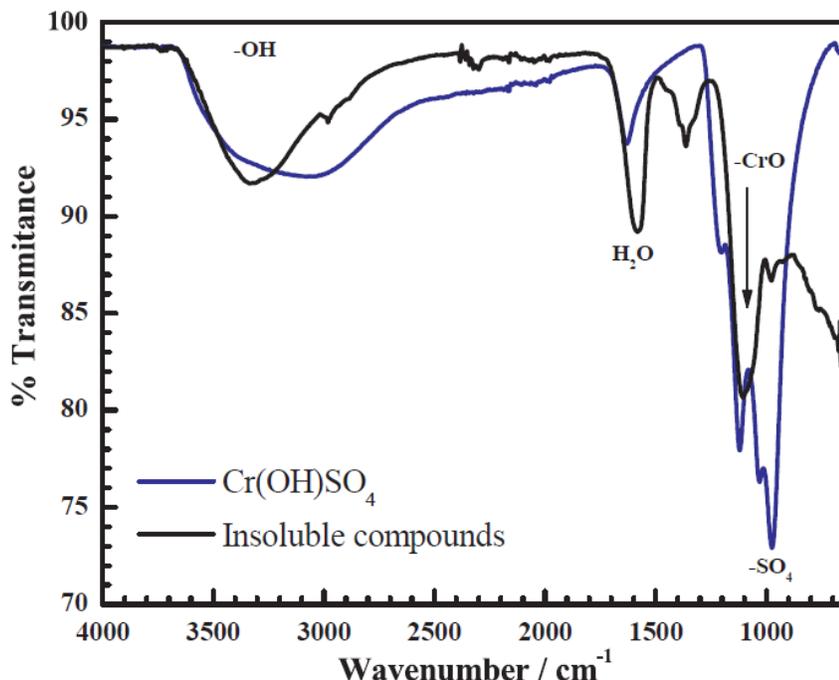


Figura 3.12. Espectros FTIR del reactivo de $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$, y compuestos insolubles de la solución sintética.

De acuerdo con las **reacciones (4) - (5)**, los iones Cu^{+2} disueltos durante la polarización anódica pueden reaccionar con SO_4^{2-} para formar CuSO_4 , que permanece soluble (**Figura 3.11b**), mientras que OH^- reacciona con especies de cromo (**reacción 7**) para producir hidróxido de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})_3$). El espectro para los compuestos insolubles denota bandas de absorción conectadas a los grupos $-\text{OH}$ (3331 cm^{-1}) y $\text{Cr}-\text{O}$ (1094 cm^{-1}), sin la señal relacionada con SO_4^{2-} . A partir de estos hallazgos, se confirma la formación de compuestos insolubles en soluciones de cromo, y que implican la disolución del ánodo de cobre (**reacciones (4) - (7)**).

Con el fin de analizar si este proceso de recuperación se puede aplicar de manera eficiente en las aguas residuales reales de curtiduría. Se propuso aplicarlo al efluente real de la industria de la curtiduría.

3.3 Análisis del efluente real de curtido.

La **Figura 3.13** muestra el aspecto del agua residual de la curtiduría antes y después del tratamiento electroquímico, y el precipitado insoluble generado a partir de él.

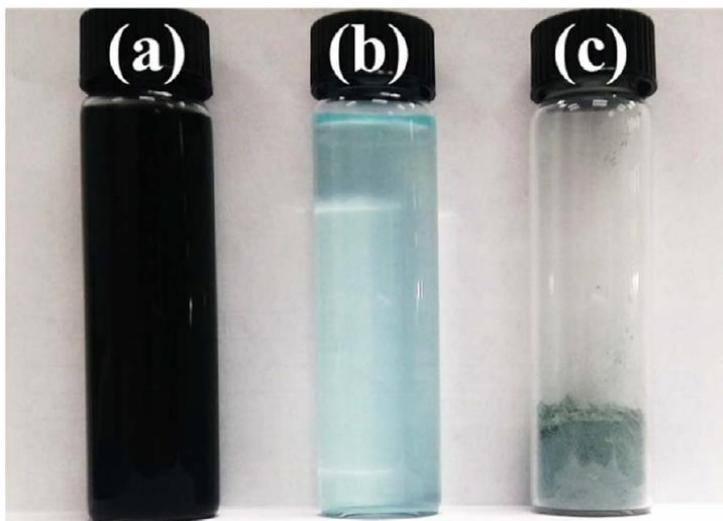


Figura 3.13. Aspecto de la (a) solución real (b) después del tratamiento y (c) compuesto insoluble resultante del tratamiento.

Se obtuvo un volumen de lodo y un peso de 6.74 cm^3 y 3.89 g que se cuantificaron usando una probeta y una balanza.

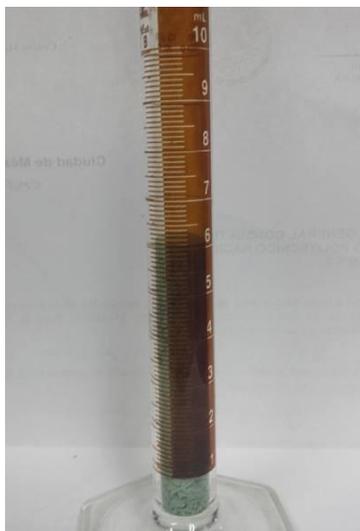


Figura 3.14. Probeta para medir el volumen

Como se muestra en la **Figura 3.10**, se utiliza una corriente de ~ 0.228 A (0.01 A cm^{-2}) durante 4 h para demandar 3283 C, y una potencia de 0.584W (voltaje de la celda de 2.56 V).

Durante este tratamiento, las placas de cobre soportaron una disolución mayor que en la solución sintética, pasando de un peso original de 5.111 g a uno final de 4.003 g (con una diferencia de 1.108 g). En la **Tabla 3.2** se muestra la composición del efluente real después de la electroprecipitación.

Tabla 3.2 Composición química del efluente real de la curtiduría después del tratamiento.

| Parámetro | Concentración | Unidades | Método |
|-------------------|---------------|----------|----------------------|
| Sodio Total | 16403 | mg/L | US EPA 6010C-2007 |
| Cobre Total | 9.56 | mg/L | US EPA 6010C-2007 |
| Cromo hexavalente | - | mg/L | US EPA 7196A-1992 |
| Cromo Total | 0.12 | mg/L | US EPA 6010C-2007 |
| Sólidos Totales | 78616 | mg/L | NMX AA-034-SCFI-2015 |
| Sólidos Volátiles | 810 | mg/L | NMX AA-034-SCFI-2015 |
| pH | 8.0 | - | NMX AA-008-SCFI-2011 |

La concentración del cobre disuelto fue de 9.56 mg L^{-1} , de acuerdo con el análisis químico realizado al efluente real de la curtiduría del primer tambor, después del tratamiento (**Tabla 3.2**). Probablemente, esta baja concentración con respecto al análisis del efluente sintético; Podría resultar de la precipitación de cobre debido al pH, que resulta de la dureza del agua de la llave (es decir, carbonatos) utilizada en el proceso de la curtiduría.

Tabla 3.3 Composición química del efluente sintético después del tratamiento.

| Parámetro | Concentración | Unidades | Método |
|-------------------|---------------|----------|----------------------|
| Sodio Total | 1397.3 | mg/L | US EPA 6010C-2007 |
| Cobre Total | 1491 | mg/L | US EPA 6010C-2007 |
| Cromo hexavalente | - | mg/L | US EPA 7196A-1992 |
| Cromo Total | 0.396 | mg/L | US EPA 6010C-2007 |
| Sólidos Totales | 9672 | mg/L | NMX AA-034-SCFI-2015 |
| Sólidos Volátiles | - | mg/L | NMX AA-034-SCFI-2015 |
| pH | 5.3 | - | NMX AA-008-SCFI-2011 |

Como se observa en la **Tabla 3.3**, se encuentra una concentración de cobre considerablemente mayor en la solución sintética tratada que contiene agua desionizada con un pH inferior (es decir, ausencia de dureza). Otras especies y sólidos resultantes de este análisis también se incluyen en

esta tabla. Obsérvese que se detectó una concentración de cromo total muy baja (0.12 mg L^{-1}) después del tratamiento del efluente real de la curtiduría, lo que indica la eficiencia del método de electroprecipitación. De acuerdo con la **Figura 3.13**, es evidente que el tratamiento también es efectivo para el caso del efluente real, de hecho, su visualización es bastante similar a la producida en la solución sintética (**Figura 3.11**). Sin embargo, se supone que otras impurezas y compuestos diferentes al cromo están presentes en este efluente (**Tabla 1.1**), lo que produce una mayor tasa de disolución del ánodo de cobre (aguas residuales de curtiduría, **Figura 3.10**) en comparación con la solución sintética.

Todas las pruebas se realizaron por triplicado en la tabla se muestran las placas después algunos de los experimentos realizados; Los resultados mostrados anteriormente representan un experimento en particular para tener un mejor control de la información, pero todos los experimentos se mostraron similares a este.

Tabla 3.4 Comparación de las placas después de la oxidación potencioestática.

| Material solución sintética | Material solución real | Material |
|---|---|---|
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  | |

Donde se observó que las pérdidas de peso fueron aproximadamente del 20% al 30% del peso inicial de cada placa.

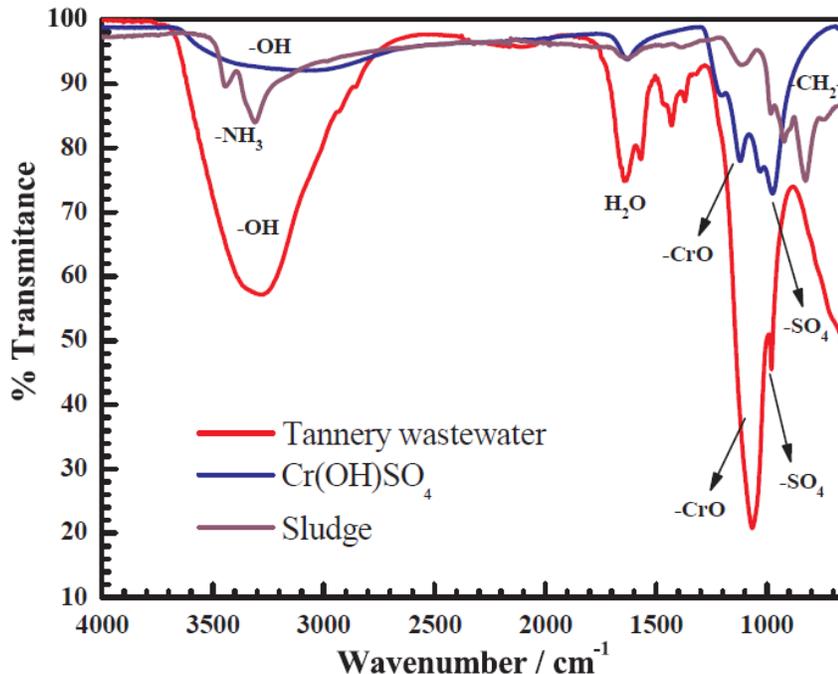


Figura 3.15. Espectros FTIR del reactivo de $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$, y compuestos insolubles de la solución real.

La **Figura 3.15** muestra los espectros FTIR del efluente de la curtiduría, el reactivo de $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ sólido, y el compuesto insoluble generado a partir de la electroprecipitación (lodo). El resultado para el efluente de la curtiembre es similar en algunos aspectos a los obtenidos por $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$, pero algunas bandas asociadas con grupos funcionales orgánicos (aproximadamente a 3000 cm^{-1}) se destacan en el espectro. Típicamente los efluentes de la industria del curtido contienen compuestos derivados de la piel (grasa, colágeno, proteínas, entre otros), tensioactivos, fijadores y colorantes. Por otro lado, dos bandas de absorción a 3439 cm^{-1} y 3313 cm^{-1} indican la vibración de los grupos $-\text{NH}_3$ para el espectro FTIR del lodo, mientras que la señal a 824 cm^{-1} podría corresponder a los grupos $-\text{CH}_2$. La corriente catódica que fluye en el electrodo de grafito promueve la reducción de agua, lo que resulta en la generación de iones $-\text{OH}$, como se describe en la **Figura 3.15**. Asimismo, es probable que las especies orgánicas presentes en el efluente experimenten procesos de reducción, generando derivados de amina.

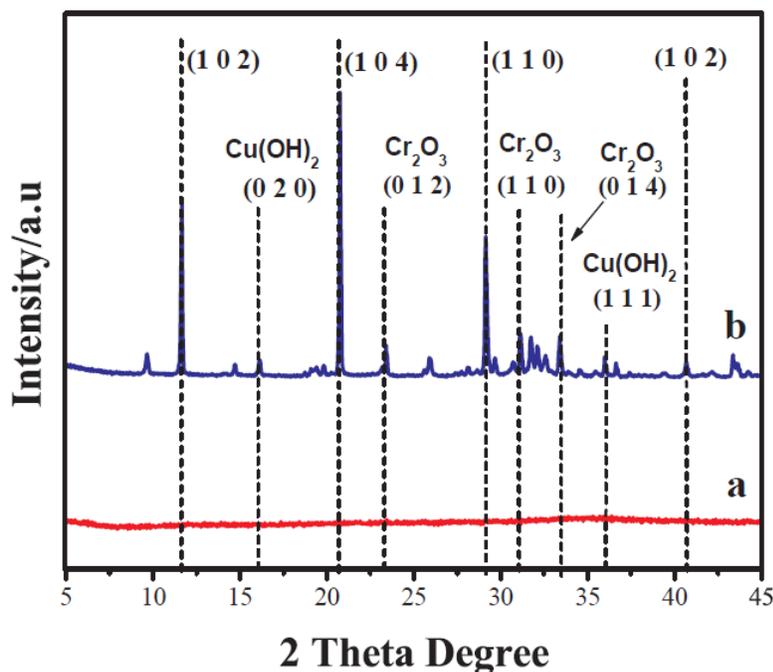


Figura 3.16. Difracción de rayos X para los lodos electrogenerados.

Con el fin de confirmar el análisis químico de los precipitados insolubles obtenidos por FTIR, se realizó la difracción de rayos X para los lodos generados a partir del tratamiento del efluente real de la curtiduría (**Figura 3.16a**), y después de secarse durante 1 día a 110 °C (**Figura 3.16b**). Como se observa, se obtiene un hidróxido de Cr (III) amorfo para el precipitado analizado que se produce a partir del tratamiento electroquímico debido al exceso de agua (humedad). Cuando este compuesto insoluble se seca para eliminar el agua, se forma una fase hexagonal distintiva del hidróxido. Las señales características asociadas con picos más finos a 12, 21 y 29 en 2θ son evidentes, atribuidas a los planos (1 0 2), (1 0 4) y (1 1 0), respectivamente, para $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS n.º 16-0817), demostrando la singularidad del precipitado obtenido con un alto grado de cristalinidad. Además, pequeños picos asociados a óxidos de cromo (principalmente Cr_2O_3 , JCPDS n.º 38-1479) surgen en este precipitado debido al tratamiento térmico, que promueve la deshidratación del hidróxido de cromo. Asimismo, se detectan trazas de compuesto de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en los difractogramas de rayos X (**Figura 3.16b**), que resultan de la oxidación del cobre y la concentración alcalina. Algunos de los picos no se han indexado en la **Figura. 3.16b** debido a su complejidad, pero podrían estar relacionados con la naturaleza del proceso del curtido, que se deriva de la piel, agentes tenso activos, fijadores y colorantes. Aunque los productos finales de

hidróxido son los mismos para compuestos secos y no secos, el proceso de secado hace una diferencia sustancial en la definición de los picos para el difractograma mostrado en la **Figura 3.16b**. Si la eliminación del agua se prolonga durante períodos más largos, se ha informado de una baja estabilidad de la red para el hidróxido de Cr (III) trihidratado, lo que generaría el colapso de la estructura cristalina. Sin embargo, esto puede ocurrir dentro de un período de 24 a 72 h, donde $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se convierte en una fase amorfa [].

3.4 Eficiencia de eliminación de cromo para efluentes sintéticos y reales

Los experimentos controlados actuales permiten un cálculo simple de la pérdida de peso basada en la carga consumida normalizada en la superficie de la muestra y usando la ley de Faraday:

$$W = \frac{iMtA}{zF} \quad (8)$$

Donde W es la masa perdida (g), i es la densidad de corriente (A cm^{-2}), M es el peso molecular del electrodo de sacrificio (g mol^{-1}), t es el tiempo (s) de tratamiento, A es el área del electrodo de trabajo (cm^2), z es el número de electrones involucrados (mol^{-1} equivalente) y F es la constante de Faraday (96485 C).

Este método se usó para calcular la eficiencia de eliminación de cromo para la solución sintética. Bajo este enfoque, la pérdida de peso para el electrodo de Cu (22.8 cm^2 de área sumergida y densidad de corriente constante de $\sim 0.006 \text{ A cm}^{-2}$) fue de 0.663 g durante 4 h de inmersión en 2654.4 mg L^{-1} de Cr, el porcentaje de recuperación de cromo fue $> 99\%$ para la solución sintética debido a que 0.396 mg L^{-1} de Cr se obtuvieron después del tratamiento (**Tabla 3.3**).

Con respecto al efluente de la curtiduría real, estos resultados revelaron una disminución significativa de la concentración de Cr ($0,12 \text{ mg L}^{-1}$, **Tabla 3.2**) del efluente original (2775 mg L^{-1} , **Tabla 2.1**), indicando también una eficiencia para la eliminación total de cromo $> 99\%$ para la descarga real. Estos hallazgos sugieren que el método de electro-precipitación propuesto es eficaz

para disminuir la concentración total de cromo por debajo de los límites máximos permisibles (0.5 mg L⁻¹), de acuerdo con las regulaciones internacionales.

3.5 Análisis de costos

Para realizar el análisis de costos se proponen tres ecuaciones para facilitar el cálculo.

La primera ecuación es para calcular la energía consumida

$$E = \frac{I V t}{V_t} \quad (9)$$

Donde E = energía eléctrica consumida (kWh m⁻³), I = intensidad de la corriente eléctrica (A), V = voltaje (V), t = tiempo de tratamiento (h) y V_t = volumen de efluente tratado (ml).

A partir de la ley de Faraday se propone la siguiente formula:

$$W = \frac{i M t A}{z F} \quad (10)$$

Donde W es la masa perdida (g), i es la densidad de corriente (A cm⁻²), M es el peso molecular del electrodo de sacrificio (g mol⁻¹), t es el tiempo (s) de tratamiento, A es el área del electrodo de trabajo (cm²), z es el número de electrones involucrados (mol⁻¹ equivalente) y F es la constante de Faraday (96485 C mol⁻¹).

Para la tercera formula se toma en cuenta el costo de la energía eléctrica:

$$C_t = (E * C_E) + (W * C_M) \quad (11)$$

Donde C_t = costo total del tratamiento (\$/m³), E = energía eléctrica consumida (kWh m⁻³), C_E = costo de la energía eléctrica (\$ 0.965/kWh), W = masa perdida (g) y C_M = costo de adquisición del metal (\$/g).

Resolución de las ecuaciones:

$$E = \frac{(0.1368 A) (1.3 V) (4 hrs)}{0.0002 m^3} \quad (12)$$

$$E = 3556.8 \text{ Wh m}^{-3} = \mathbf{3.5568 \text{ kWh m}^{-3}}$$

$$W = \frac{(0.006 \text{ A cm}^{-2})(63.546 \text{ g mol}^{-1})(14400 \text{ s})(22.8 \text{ cm}^2)}{(2 \text{ mol}^{-1})(96485 \text{ C})} \quad (13)$$

$$W = \mathbf{0.649 \text{ g}}$$

$$C_t = (3.5568 \text{ kWh m}^{-3} * \$ 0.965 \text{ kWh}^{-1}) + (0.649 \text{ g} * 0.05 \$ \text{ g}^{-1}) \quad (14)$$

$$C_t = \mathbf{3.46 \$ m}^{-3}$$

Tabla 3.5 Parámetros para el calcular costos

| Parámetros | Unidades | Solución sintética | Solución real |
|--------------------------|----------------------|--------------------|---------------|
| Voltaje | V | 1.3 | 2.56 |
| Tiempo | s | 14400 | 14400 |
| Tiempo | h | 4 | 4 |
| Densidad de Corriente | A cm ⁻² | 0.006 | 0.01 |
| Corriente | A | 0.1368 | 0.228 |
| Área | cm ² | 22.8 | 22.8 |
| Costo de la energía | \$ kWh ⁻¹ | 0.965 | 0.965 |
| Costo del metal | \$ g ⁻¹ | 0.55 | 0.55 |
| Constante de Faraday | C | 96485 | 96485 |
| Peso molecular del cobre | g mol ⁻¹ | 63.546 | 63.546 |
| Volumen de solución | ml | 200 | 200 |
| Electrones | mol ⁻¹ | 2 | 2 |

El costo del metal se determinó a partir del costo por kilogramo que es de \$50.00 M.N sabiendo que el metal es de reuso. El costo del consumo de la energía se tomó de la página oficial de CFE.

A partir de la ecuación 11 se determinó la energía consumida por el sistema electroquímico con la solución sintética y con la ecuación 12 se obtuvo la pérdida de masa del electrodo para calcular con la ecuación 13 el costo total del sistema para la solución sintética.

A partir de la ecuación 11 se determinó la energía consumida por el sistema electroquímico con la solución sintética y con la ecuación 12 se obtuvo la pérdida de masa del electrodo para calcular con la ecuación 13 el costo total del sistema para la solución sintética.

Tabla 3.6 Costos de la solución sintética

| Solución sintética | |
|-----------------------|---------------------|
| Energía consumida (E) | |
| 3.5568 | kWh/m ³ |
| Masa perdida (W) | |
| 0.6487 | g |
| Costo total (Ct) | |
| 3.46 | \$/m ³ |
| 0.17 | \$US/m ³ |

Tabla 3.7 Costos de la solución sintética

| Solución real | |
|-----------------------|---------------------|
| Energía consumida (E) | |
| 11.6736 | kWh/m ³ |
| Masa perdida (W) | |
| 1.0812 | g |
| Costo total (Ct) | |
| 11.32 | \$/m ³ |
| 0.57 | \$US/m ³ |

Los cálculos demostraron que el costo por metro cubico para la solución sintética es de \$3.46 y \$11.32 para la solución real.

Para comparar este costo con otro método se propuso calcular el costo total de la precipitación química.

Tabla 3.8 Parámetros para el costo de la precipitación química

| Parámetros | Unidades | Solución sintética |
|--------------------|-------------------|--------------------|
| Consumo del equipo | kWh | 0.04 |
| Consumo energetico | \$/kWh | 0.965 |
| Gasto de reactivo | kg/m ³ | 0.320 |
| Costo del reactivo | \$/kg | 40 |

Para el gasto de reactivo se calculó a partir de 25 kg de reactivo con un costo de \$1000.00 M.N. la solución que se propone para la precipitación tiene una concentración de 1 M de NaOH. El consumo energético del equipo se calculó en función de los 240 W del equipo durante 10 minutos. Se propuso la siguiente ecuación para el cálculo del costo de la precipitación química:

$$C_t = (C_{TJ} * C_E) + (G_R * C_R) \quad (15)$$

Donde C_t = costo total del tratamiento (\$/m³), C_{TJ} = energía eléctrica consumida por el equipo de pruebas de jarras (kWh m⁻³), C_E = costo de la energía eléctrica (\$ 0.965/kWh), G_R = gasto de reactivo (g) y C_R = costo del reactivo (\$/g).

Se obtuvo un costo total de \$12.8418 M.N. por metro cubico de agua residual tratada.

Tabla 3.9 Costo de la precipitación

| Costo total (Ct) | |
|------------------|----------------------|
| 12.8418772 | \$/m ³ |
| 0.64209386 | \$/US/m ³ |

Con estos resultados se puede observar que la electroprecipitación es un método competitivo con respecto a la precipitación química. Los costos de la electroprecipitación son menores al costo de la precipitación química, cabe resaltar que estos costos son aproximados y pueden ser usados para realizar un estudio más específico de la comparación de los costos de estos métodos.

Conclusiones

El objetivo de este trabajo fue realizar la recuperación y remoción de sales de cromo de soluciones sintéticas y reales de la industria de la curtiduría a través del método electroquímico de electroprecipitación. La solución sintética se usó para tener un mejor control de la recuperación de cromo y para seleccionar las condiciones de operación.

Para la realización del método de electroprecipitación se evaluó al aluminio y al cobre para definir el electrodo de trabajo, utilizando los diagramas de Pourbaix se dedujeron las especies presentes dentro de la celda para la remoción del cromo; A partir de los experimentos de voltametría cíclica se observó que el cobre fue el que tuvo una mejor electroactividad, ya que entre más positivo fuera el potencial mayor sería la oxidación. La oxidación potencioestática del cobre no presentó una pasivación en su superficie como lo fue el caso del aluminio; Mostró una disolución más abundante con una pérdida de peso del 20- 30%. Debido a este comportamiento el cobre tuvo una eficiencia para la recuperación de las sales de cromo >99% en la solución sintética. La única desventaja que se observó en este método fue una concentración de Cu de 1491 mg L⁻¹ en la solución sintética atribuida a la formación de CuSO₄.

Para la solución real se utilizaron las mismas condiciones de la solución sintética. Se observó que aun cuando el efluente es muy complejo el método de electroprecipitación funciona para la recuperación de las sales de cromo con una eficiencia >99%. La ventaja que se observó al utilizar la solución real es que la concentración de Cu fue de 9.56 mg L⁻¹ menor a la de la solución sintética, esta precipitación del cobre se le atribuye al pH de la solución; También se supone esto debido a la presencia de Cu(OH)₂ en la difracción de rayos X.

Para determinar que la electroprecipitación es un método competitivo con los actuales tratamientos de aguas residuales, se realizó un comparativo de costos con la precipitación química; Donde los cálculos demostraron que el costo por metro cubico para la solución sintética es de \$3.46 M.N. y \$11.32 M.N. para la solución real; Al igual se realizó un cálculo para determinar el costo de la precipitación química, del cual se obtuvo un costo total de \$153.87 M.N. por metro cubico de agua residual tratada. En conclusión la electroprecipitación es un método competitivo y capaz de recuperar las sales de cromo con altas eficiencias y permitió alcanzar los límites máximos permisibles de la normativa mexicana actual.

Bibliografía

1. Arjunan Babuponnusami, Karuppan Muthukumar, Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes, *Chemical Engineering Journal*, Volume 183, 2012, Pages 1-9, ISSN 1385-8947.
2. Biedermann, K. A., & Landolph, J. R. (1987). Role of valence state and solubility of chromium compounds on induction of cytotoxicity, mutagenesis, and anchorage independence in diploid human fibroblasts. *Cancer Research*, 50(24), 7835.
3. Cañizares, P., Martínez, F., Sáez, C., & Rodrigo, M. (2009). La electrocoagulación, una alternativa al proceso convencional de coagulación de aguas residuales. *Afinidad*, 66(539).
4. Carriazo, J., & Uribe-Pérez, M., & Hernández-Fandiño, O. (2007). Diagramas de predominancia, de Frost y de Pourbaix: tres contextos para desarrollar competencias en procesos de óxido-reducción. *Scientia Et Technica*, XIII (34), 569-574.
5. Doğan, M., & Alkan, M. (2003). Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. *Chemosphere*, 50(4), 517-528. doi:10.1016/S0045-6535(02)00629-X
6. FAO. Information System on Water and Agriculture, Aquastat. 2008. <http://www.fao.org/nr/water/aquastat/data/query/index.html?lang=es>.
7. Linares-Hernández, I., Barrera-Díaz, C., Bilyeu, B., Juárez-García Rojas, P., & Campos-Medina, E. (2010). A combined electrocoagulation–electrooxidation treatment for industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1), 688-694. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.10.064
8. Nidheesh, P. V., & Gandhimathi, R. (2012). Trends in electro-fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*, 299, 1. doi:10.1016/j.desal.2012.05.011
9. Obvia curtiduría boom automotriz. (2014). *Mural (México D.F., México)*.
10. SEMARNAT (2009). Informe de la situación del medio ambiente en México. Edición 2008. Compendio de estadísticas ambientales. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, México D.F., 358 p
11. SRH, Dirección General de Control de la Contaminación del Agua (1974). Estudio sobre usos del agua, métodos y costos para el control de la contaminación del agua residual en la industria de la curtiduría, SRH contrato No. SP-74-C-2, México D.F.

12. Tchobanoglous G., Theisen H. y Vigil S.A. (1998). *Gestión integral de residuos sólidos*. McGraw-Hill, Madrid, 1107 p.
13. Ting, W., Lu, M., & Huang, Y. (2008). The reactor design and comparison of fenton, electro-fenton and photoelectro-fenton processes for mineralization of benzene sulfonic acid (BSA). *Journal of Hazardous Materials*, 156(1), 421-427. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.12.031
14. U.S. EPA (1980). *Treatability Manual*. Volume II - Industrial Wastewater Treatment. EPA-600/8-80-042a, U.S. EPA, Washington, D.C.
15. (World Health Organization), W. (2010). *Guidelines for Drinking-water Quality, 1*, 595. Retrieved from http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf
16. Aliofkhaezrai, M., Salam, A., & Makhlof, H. (2016). *Handbook of Nanoelectrochemistry*.
17. Baeza Reyes, A., & García Mendoza, A. de J. (2011). *Principios de electroquímica analítica*. (A. Baeza Reyes & A. de J. García Mendoza, Eds.) (1st ed.).
18. Bard, A. J., Faulkner, L. R., Swain, E., & Robey, C. (2001). *Fundamentals and Applications*. (A. J. Bard, L. R. Faulkner, E. Swain, & C. Robey, Eds.).
19. Barros, M. A. S. D., Silva, E. A., Arroyo, P. A., Tavares, C. R. G., Schneider, R. M., Suszek, M., & Sousa-Aguiar, E. F. (2004). Removal of Cr(III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX. *Chemical Engineering Science*, 59(24), 5959–5966. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.07.040>
20. Davies, C. W., & James, A. M. (1976). *A DICTIONARY OF ELECTROCHEMISTRY*.
21. Deghles, A., & Kurt, U. (2016). Treatment of tannery wastewater by a hybrid electrocoagulation/electrodialysis process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 104, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.02.009>
22. Eary, L. E., & Rai, D. (1988). Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion. *Environmental Science and Technology*, 22(8), 972–977. <https://doi.org/10.1021/es00173a018>
23. El-Taweel, Y. A., Nassef, E. M., Elkheriany, I., & Sayed, D. (2015). Removal of Cr(VI) ions from waste water by electrocoagulation using iron electrode. *Egyptian Journal of Petroleum*, 24(2), 183–192. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.05.011>
24. EPA. (1998). Chromium (III), insoluble salts ; CASRN 16065-83-1. *Integrated Risk*

- Information System (IRIS) U.S. Chemical Assessment Summary National Center for Environmental Assessment*, (Iii), 1–16.
25. Fahim, N. F., Barsoum, B. N., Eid, A. E., & Khalil, M. S. (2006). Removal of chromium(III) from tannery wastewater using activated carbon from sugar industrial waste. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), 303–309. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.014>
26. Ferraz, A. I., Tavares, T., & Teixeira, J. A. (2004). Cr(III) removal and recovery from *Saccharomyces cerevisiae*. *Chemical Engineering Journal*, 105(1–2), 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2004.07.009>
27. Gabe, D. R. (1997). The role of hydrogen in metal electrodeposition processes *, 27(April 1996), 908–915.
28. Gode, F., & Pehlivan, E. (2003). A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium(III) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 100(1–3), 231–243. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00110-9](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00110-9)
29. JRC (JOINT RESEARCH CENTRE), Studies, I. for P. T., Unit, S. P. and C., & Bureau., E. I. (2013). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Tanning of Hides and Skins. *European Commission*, 290. <https://doi.org/10.2788/13548>
30. Miretzky, P., & Cirelli, A. F. (2010). Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1–3), 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.060>
31. Muñoz, B. E. L., Robles, R. R., García, J. L. I., & Gutiérrez, M. T. O. (2011). Adsorption of basic chromium sulfate used in the tannery industries by calcined hydrotalcite. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 55(3), 137–141.
32. Mu, C., Lin, W., Zhang, M., & Zhu, Q. (2003). Towards zero discharge of chromium-containing leather waste through improved alkali hydrolysis. *Waste Management*, 23(9), 835–843. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(03\)00040-0](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00040-0)
33. Paidar, M., Fateev, V., & Bouzek, K. (2016). Electrochimica Acta Membrane electrolysis — History , current status and perspective. *Electrochimica Acta*, 209, 737–756. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.209>
34. Perez, N. (2016). *Electrochemistry and Corrosion Science* (Second). USA.

35. Rengaraj, S., Yeon, K.-H., & Moon, S.-H. (2001). Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 87(1–3), 273–287. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00291-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00291-6)
36. Romanoswki, S., Stasiak, W., & Wojtczak, L. (1981). THEORETICAL DESCRIPTION OF THE INTERFACE : ELECTRODE-ELECTROLYTE SOLUTION. *Electrochimica Acta*, 27(4), 511–520. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(82\)85030-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(82)85030-5)
37. S.G. Alvarez, M. M., & A. Gerth y P. Kuschk. (2015). Caracterización de Agua Residual de Curtiduría y Estudio del Lirio Acuático en la Recuperación de Cromo. *Scielo*, 1–8.
38. SEMARNAT. (2013). Normas Oficiales Mexicanas. *Conagua*, 1–65. Retrieved from <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/SGAA-15-13.pdf>
39. United States Environmental Protection Agency. (2017). National Primary Drinking Water Regulations. *EPA*, 1, 7. Retrieved from <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#main-content>
40. Zhitkovich, A. (2011). Chromium in drinking water: Sources, metabolism, and cancer risks. *Chemical Research in Toxicology*, 24(10), 1617–1629. <https://doi.org/10.1021/tx200251t>
41. Abda M., Gavra Z., Oren Y. (1991). “Removal of chromium from aqueous solutions by treatment with fibrous carbon electrode: Column effects”. *J. Appl. Electrochem.* 21, p. 734.
42. Alicia Sánchez. (2017). La industria automotriz acapara producción de piel. *Milenio*, http://www.milenio.com/leon/piel-industria-automotriz-produccion-cicur-calzado-milenio-noticias-leon_0_954504858.html.
43. Álvarez, S. G., Maldonado, M., Gerth, A., & Kuschk, P. (2004). Caracterización de agua residual de curtiduría y estudio del lirio acuático en la recuperación de cromo. *Información tecnológica*, 15(3), 75-80.
44. Can J. Nasal cancer in leather workers: an occupational disease. *Journal of Cancer research and clinical Oncology* 1995; 121:1-6.
45. Chang, R. (2008). *Química general para bachillerato*. México: McGrawHill.
46. Coogan, T. P., Motz, J., Snyder, C. A., Squibb, K. S., & Costa, M. (1991). Differential DNA-protein crosslinking in lymphocytes and liver following chronic drinking water exposure of

- rats to potassium chromate. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 109(1), 60-72.
doi:10.1016/0041-008X(91)90191-G.
47. ECHA (European Chemical Agency). (2007). Cr (Cromo y Compuestos). 08/08/2017, de ECHA (European Chemical Agency) Sitio web: <http://www.prtr-es.es/Cr-Cromo-y-compuestos,15606,11,2007.html#>
48. Edling C, Kling H, Flodin U. Cancer Mortality Leather Tanners. *Br J Ind Med* 1986; 43: 494-496.
49. Gary D. Christian. (2009). *Química Analítica*. México: Mc Graw Hill.
50. Golder, A. K., Samanta, A. N., & Ray, S. (2007). Removal of trivalent chromium by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 53(1), 33-41.
doi:10.1016/j.seppur.2006.06.010
51. Golub D., Oren Y. (1989). "Removal of chromium from aqueous solutions by treatment with porous carbon electrodes: electrochemical principles". *J. Appl. Electrochem.* 19, p. 211.
52. Leonard, S. S., Roberts, J. R., Antonini, J. M., Castranova, V., & Shi, X. (2004). PbCrO₄ mediates cellular responses via reactive oxygen species. *Molecular and Cellular Biochemistry*, 255(1), 171-79. doi:10.1023/B:MCBI.00000007273.23747.67
53. Marrett LD, Hartge P, Meigs JW. Bladder Cancer and Occupational Exposure to Leather. *Br J Ind Med* 1986; 43:96-100
54. Martin, B. D., Schoenhard, J. A., & Sugden, K. D. (1998). Hypervalent chromium mimics reactive oxygen species as measured by the oxidant-sensitive dyes 2',7'-dichlorofluorescein and dihydrorhodamine. *Chemical Research in Toxicology*, 11(12), 1402-1410.
doi:10.1021/tx9801559.
55. Nidheesh, P. V., & Gandhimathi, R. (2012). Trends in electro-fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*, 299, 1. doi:10.1016/j.desal.2012.05.011
56. Obvia curtiduria boom automotriz. (2014). *Mural (Mexico D.F., Mexico)*.
57. PNUMA-GEMS. Programa Del Agua Water Quality Outlook. PNUMA Sistema Mundial de Vigilancia del Medio Ambiente, Programa del Agua, Instituto Nacional de Investigación sobre el Agua. Burlington, Ontario. 2007.

-
58. Raymond Chang, Kenneth A. Goldsby. (2013). Electroquímica. En Química (815). China: MC Graw Hi.
59. Voitkun, V., Zhitkovich, A., & Costa, M. (1998). Cr(III)-mediated crosslinks of glutathione or amino acids to the DNA phosphate backbone are mutagenic in human cells. *Nucleic Acids Research*, 26(8), 2024-2030. doi:10.1093/nar/26.8.2024

Anexos

Producto generado a partir de la tesis.

Journal of Environmental Chemical Engineering 6 (2018) 1219–1225



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece



Cr(III) removal from synthetic and real tanning effluents using an electro-precipitation method



A. Ramírez-Estrada^a, V.Y. Mena-Cervantes^{a,b}, J. Fuentes-García^a, J. Vazquez-Arenas^{a,b,*},
R. Palma-Goyes^c, A.I. Flores-Vela^{a,b}, R. Vazquez-Medina^d, R. Hernández Altamirano^{a,b,*}

^a Centro Mexicano para la Producción más Limpia, Instituto Politécnico Nacional, Av. Acueducto s/n, Col. La Laguna Ticomán, Ciudad de México, 07340, Mexico

^b Laboratorio Nacional de Desarrollo y Aseguramiento de la Calidad de Biocombustibles (LaNDACBio), Ciudad de México, 07340, Mexico

^c Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas-Instituto Politécnico Nacional. Av. IPN No. 2580, Gustavo A. Madero, C.P. 07340, Ciudad de México, Mexico

^d Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Querétaro, Instituto Politécnico Nacional, Cerro Blanco 141, Colinas, Querétaro, 76090, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Chromium removal
Cr(III) concentration
Tanning
Electrochemical method
Anode dissolution

ABSTRACT

An electro-precipitation method is proposed for the treatment of synthetic (2654.4 mg L⁻¹ total Cr, pH 3.9) and real tanning effluents (2775 mg L⁻¹ total Cr, pH 4.0) containing elevated concentrations of Cr(III). Aluminum and copper anodes are thermodynamically (Pourbaix-type diagrams) and electrochemically evaluated in the synthetic electrolyte, as potential candidates to generate the chromium precipitation. Copper is selected due to better dissolution properties and avoiding passivation. The choice of copper anode is effective in both solutions, generating Cu⁺² species which displace the chromium species from Cr(III), and obtaining chromium recoveries > 99% for these cases. The total Cr concentration is decreased down to 0.12 mg L⁻¹ in the real wastewater. Visual inspection of the treated synthetic solution and FTIR analysis reveal that a chromium hydroxide is formed as insoluble compound after the treatment, while cupric sulfate remains in the supernatant. A similar result is obtained for the real effluent, but other impurities and compounds different than chromium or copper are present in the precipitate. Although these species are not identified due to their complexity, they could be related to the nature of the tanning process, being derived from hide, surfactants, fixers and dyes. X-ray diffraction conducted for the sludge electro-generated from the treatment of the real tanning effluent support the FTIR and electrochemical evaluations, and this technique enables to identify that a very hydrated chromium hydroxide is formed after the treatment. The drying of this insoluble compound produces a distinctive hexagonal crystal of Cr(OH)₃·3H₂O, and dehydrated phases of chromium oxides (e.g. Cr₂O₃). These findings suggest that the electro-precipitation method herein proposed is efficacious to decrease the total chromium concentration below the maximum permissible limits (0.5 mg L⁻¹).