



CASA ABIERTA AL TIEMPO

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

Remoción de Cromo Hexavalente Presente en Aguas
Residuales Industriales Por Métodos Electroquímicos

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS E INGENIERÍA

P R E S E N T A

CARLOS EDUARDO BARRERA DIAZ

ASESOR INTERNO: Dr. Sergio A. Martínez Delgadillo

ASESOR EXTERNO: Dra. María Teresa Orta Ledesma

ENERO, 2003

AGRADECIMIENTOS

A TODA MI FAMILIA, POR SER MI EJEMPLO DE VIDA.

AL DR. SERGIO MARTINEZ, POR SU AMISTAD Y SUS ENSEÑANZAS PROPORCIONADAS.

A LA DRA. MARIA TERESA ORTA, POR SU ORIENTACION Y DESINTERASADA AYUDA.

AL DR. MANUEL PALOMAR, POR SU CONFIANZA Y CONSEJOS BRINDADOS.

AL DR. MARIO ROMERO, POR SU APOYO Y ASESORIA.

AL DR. IGANCIO GONZÁLEZ, POR LA REVISION DE ESTE DOCUMENTO.

A LA M. EN ED. LUZ MARIA SOLIS, POR SU CONSTANTE APOYO.

AL DR. RAFAEL LOPEZ, POR ENSEÑARME A ESFORZARME.

ABSTRACT

In this research it is studied the electrochemical reduction of Cr(VI), in order to meet the discharge limits indicated in the environmental law. Experimental tests were done using a number of electrochemical reactors that use electrodes made of plain carbon steel. Three main variables were identified, pH, current density and flow, that significantly affects the reduction process of Cr(VI). Based on the chemical and thermodynamic characteristics of the systems Cr(VI)-Cr(III)-H₂O-e⁻ and Fe(III)-Fe(II)-H₂O-e⁻ the reduction process was optimized.

A comparison between the classical chemical precipitation method and the electrochemical means was performed. Although both are based in the same general reaction: $3Fe(II)_{(aq)} + Cr(VI)_{(aq)} \leftrightarrow 3Fe(III)_{(aq)} + Cr(III)_{(aq)}$, the way in which the required amount of Fe(II) is added to the wastewater, is different for each method. In the chemical method, Fe(II)_(aq) is supplied by dissolving FeSO₄·7(H₂O)_(s) into the wastewater, while in the electrochemical process Fe(II)_(aq) ions are formed directly in solution by anodic dissolution of an steel electrode. After this reduction process, the resulting Cr(III)_(aq) and Fe(III)_(aq) ions are precipitated as insoluble hydroxide species, in both cases, changing the pH using a 1M solution of calcium hydroxide .

Experimental results shows that using both methods a Cr(VI) reduction efficiency of 99.5 % is possible to be achieve. However, the electrochemical option, apart from providing a better form of control, generates significantly less sludge as compared with the chemical process (60 %). Finally, a mathematical model that simulates the process is presented. As a conclusion, optimal conditions for continuous Cr(VI) reduction using a plug flow reactor are found.

RESUMEN

En esta investigación se estudia la reducción de Cr(VI) por medio de técnicas electroquímicas, para cumplir con los límites máximos permisibles señalados en la normatividad ambiental. Se realizaron pruebas experimentales con distintos tipos de reactores electroquímicos que emplean electrodos de acero al carbono. Se identificaron tres variables pH, densidad de corriente y régimen de flujo, que afectan de manera decisiva el proceso de reducción de Cr(VI). Asimismo, se realiza un estudio termoquímico de los sistemas Cr(VI)-Cr(III)-H₂O-e⁻ y Fe(III)-Fe(II)-H₂O-e⁻, lo cual permite optimizar las condiciones a las cuales la remoción de cromo se lleva a cabo.

Con la finalidad de identificar las ventajas que ofrece el uso de la técnica electroquímica sobre los métodos clásicos de reducción química, se compararon dos métodos para remover el Cr(VI) de aguas residuales industriales. Estos métodos se basan en la siguiente reacción de reducción: $3Fe(II)_{(ac)} + Cr(VI)_{(ac)} \leftrightarrow 3Fe(III)_{(ac)} + Cr(III)_{(ac)}$.

Sin embargo la forma en que se añade el ion ferroso es diferente. Cuando se utiliza un método químico se agrega FeSO₄·7(H₂O)_(s), mientras que cuando se emplea el método electroquímico el hierro se disuelve del ánodo. Una vez que ocurre el proceso de reducción, se modifica el pH de la solución acuosa con una solución 1M de hidróxido de calcio, para que los iones Cr(III)_(ac) y Fe(III)_(ac) precipiten.

Los resultados experimentales muestran que usando ambos métodos de tratamiento es posible alcanzar una eficiencia de reducción de Cr(VI) del 99.5 %. Sin embargo, el método electroquímico, además de tener un mejor control de proceso, genera una cantidad significativamente menor de lodos residuales (60 %) en comparación con el método químico. Finalmente se propone un modelo matemático para realizar una simulación del proceso. En conclusión, se encuentran las condiciones óptimas para poder reducir al Cr(VI) en forma continua mediante el empleo de un reactor electroquímico de flujo ascendente.

INDICE GENERAL

RESUMEN

ABSTRACT

INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	4
CAPITULO 1. GENERALIDADES.....	5
1.1 Usos del cromo.....	6
1.2 Toxicidad del cromo.....	7
1.3 Residuos que contienen Cr(VI).....	8
1.4 Industria de la galvanoplastia.....	10
1.4.1 Generación de aguas residuales en la industria de la galvanoplastia.....	12
1.5 Tecnologías actuales en la remoción de cromo en aguas residuales industriales.....	16
1.5.1 Tratamientos fisicoquímicos.....	17
1.5.2 Xantato de almidón insoluble.....	19
1.5.3 Evaporación.....	20
1.5.4 Adsorción con carbón activado.....	21
1.5.5 Osmosis inversa.....	22
1.5.6 Intercambio iónico.....	24
1.6 Comparación entre las tecnologías existentes.....	27

1.7 Tecnologías emergentes en la remoción de cromo en aguas residuales industriales.....	28
1.7.1 Biosorbentes.....	28
1.7.2 Oxidación de hierro.....	30
1.7.3 Métodos electroquímicos.....	34
1.7.3.1 Reducción de Cr(VI) utilizando electrodos de grafito.....	35
1.7.3.2 Reducción de Cr(VI) empleando polipirrol depositado en diferentes sustratos de carbón.....	36
1.7.3.3 Floculación con electrodos de acero.....	37
1.7.3.4 Reducción de Cr(VI) utilizando la disolución de electrodos de acero.....	38

CAPITULO 2. ESTUDIO DE LAS ESPECIES QUÍMICAS PRESENTES EN LA REMOCIÓN DE Cr(VI).....	41
2.1 Materiales y métodos.....	42
2.1.1 Diagramas de zona de predominio en química de soluciones acuosas.....	42
2.2 Resultados y discusión.....	43
2.2.1 Especies químicas predominantes del Cr(VI) en solución acuosa.....	43
2.2.2 Especies químicas en el sistema Fe(II)-Cr(VI) y Fe(III)-Cr(III).....	45
2.2.3 Condiciones de pH óptimas para la precipitación.....	51
2.2.4 Condiciones de pH para la redisolución del precipitado.....	51
2.3 Efecto en el proceso de reducción de Cr(VI) a Cr(III) por la presencia de sulfatos.....	54
2.4 Resumen y recapitulación.....	58

CAPITULO 3. ESTUDIO COMPARATIVO DE LA GENERACIÓN DE LODOS PROVENIENTES DEL PROCESO DE REMOCIÓN DE Cr(VI) PRESENTE EN SOLUCIÓN ACUOSA EMPLEANDO UN MÉTODO QUÍMICO Y UN MÉTODO ELECTROQUÍMICO.....	59
3.1 Presentación.....	60
3.2 Materiales y métodos	61
3.2.1 Método químico de reducción de Cr(VI).....	62
3.2.2 Método electroquímico de reducción de Cr(VI).....	64
3.2.3 Cuantificación de lodos generados.....	70
3.2.4 Comportamiento de la sedimentación de lodos.....	71
3.2.5 Caracterización de los lodos obtenidos	72
3.3 Resultados y discusión.....	72
3.3.1 Cantidad de lodos generados por el método químico.....	72
3.3.2 Cantidad de lodos obtenidos por el método electroquímico.....	74
3.3.2.1 Reducción del tiempo teórico de tratamiento electroquímico.....	75
3.3.3 Comparación de la cantidad de la cantidad de lodos producidos utilizando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y el reactor electroquímico.....	81
3.3.4 Comportamiento de la sedimentación de lodos.....	84
3.3.5 Caracterización de los lodos del tratamiento químico.....	87
3.3.6 Caracterización de los lodos del tratamiento electroquímico.....	88
3.4 Resumen y recapitulación.....	92

CAPITULO 4. ESTUDIO DE REMOCIÓN DE Cr(VI) PRESENTE EN SOLUCIÓN ACUOSA.....	93
4.1 Materiales y métodos.....	94
4.1.1 Diseño y construcción del reactor electroquímico.....	94
4.1.2 Diseño y construcción de un mezclador estático.....	94
4.1.3 Diseño y construcción de un sedimentador de alta tasa.....	96
4.1.4 Análisis de Cr(VI) en solución acuosa.....	97
4.1.5 Obtención del coeficiente de dispersión en el reactor electroquímico.....	98
4.2 Resultados y discusión.....	99
4.2.1 Flujo óptimo de reducción de Cr(VI) a Cr(III).....	99
4.2.2 Obtención del modelo matemático para la reducción de Cr(VI) a Cr(III).....	104
4.2.2.1 Obtención del modelo cinético de reacción.....	105
4.2.2.2 Cálculo del coeficiente de dispersión.....	110
4.3 Resumen y recapitulación.....	115
CONCLUSIONES.....	116
PERSPECTIVA.....	119
REFERENCIAS.....	120

ANEXOS

ANEXO A: Metodología para la construcción de diagramas de zonas de predominio.....	127
ANEXO B: Datos experimentales para la cuantificación de lodos producidos en el método químico y el método electroquímico.....	155
ANEXO C: Datos experimentales de Cr(VI) en los 4 puertos de muestreo del reactor electroquímico.....	158
ANEXO D: Datos experimentales para la obtención del coeficiente de dispersión.....	169
ANEXO E: Modelo matemático empleado para la simulación del proceso de reducción de Cr(VI) en continuo.....	175
ANEXO F: Artículo internacional publicado en Water Science and Technology sobre el proceso de remoción de Cr(VI).....	181
ANEXO G: Artículo internacional publicado en Journal of Applied Electrochemistry sobre las consideraciones químicas y electroquímicas que se llevan a cabo en proceso de remoción de reducción de Cr(VI) en continuo.....	188

INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

FIGURAS

CAPITULO 1

Figura 1.1. Diagrama de flujo de un proceso de recubrimientos metálicos.....	14
--	----

CAPITULO 2

Figura 2.1. Diagrama de zona de predominio para las especies químicas de Cr(VI) en solución acuosa.....	44
Figura 2.2. Diagrama de zona de predominio de las especies químicas de Cr(III) en función del pH en solución acuosa.....	46
Figura 2.3. Diagrama de zona de predominio de las especies químicas de Fe(II) en función del pH en solución acuosa.....	48
Figura 2.4. Diagrama de zona de predominio de las especies químicas de Fe(III) en función del pH en solución acuosa.....	50
Figura 2.5. Diagrama de zona de predominio donde se muestra la presencia de compuestos polinucleares de Cr(III).....	52
Figura 2.6. Diagrama de zona de predominio donde se muestra la re-disolución del cromo debido a la aparición de compuestos polinucleares de Cr(III).....	53
Figura 2.7. Diagrama de zona de predominio donde se muestra la presencia de compuestos sulfato y hierro (II) en las condiciones de trabajo experimental.....	56
Figura 2.8. Diagrama de zona de predominio donde se muestra la presencia de compuestos sulfato y hierro (III) en las condiciones de trabajo experimental.....	57

CAPITULO 3

Figura 3.1. Metodología empleada para la comparación de un método químico y uno electroquímico en la remoción de Cr(VI) presente en solución acuosa.....	61
Figura 3.2. Equipo de prueba de jarras donde se llevó a cabo las pruebas de reducción de Cr(VI) empleando $\text{FeSO}_{4(s)}$	63
Figura 3.3. Diagrama del reactor electroquímico de flujo ascendente empleado para la reducción de Cr(VI) a Cr(III).....	66
Figura 3.4. Plano del reactor electroquímico.....	66
Figura 3.5. Reactor electroquímico empleado para la reducción en continuo de Cr(VI).....	67
Figura 3.6. Comparación teórica (—) versus datos experimentales (○) para la remoción de Cr(VI) de la solución como una función del tiempo de tratamiento electroquímico. La concentración inicial de Cr(VI) es de 500 mgL^{-1}	76
Figura 3.7. Comparación teórica (—) versus datos experimentales (○) para la remoción de Cr(VI) de la solución como una función del tiempo de tratamiento electroquímico. La concentración inicial de Cr(VI) es de 300 mgL^{-1}	77
Figura 3.8 . Comparación teórica (—) versus datos experimentales (○) para la remoción de Cr(VI) de la solución como una función del tiempo de tratamiento electroquímico. La concentración inicial de Cr(VI) es de 200 mgL^{-1}	78
Figura 3.9. Comparación teórica (—) versus datos experimentales (○) para la remoción de Cr(VI) de la solución como una función del tiempo de tratamiento electroquímico. La concentración inicial de Cr(VI) es de 100 mgL^{-1}	79
Figura 3.10. Variación del nivel del lodo en una probeta graduada como una función del tiempo para ambos: químico (●) y electroquímico (○) cuando se añade un polímero catiónico.....	85
Figura 3.11. Microfotografía de los lodos obtenidos por el método químico utilizando un aumento de 200 X.....	87

Figura 3.12. Microfotografía de los lodos obtenidos por métodos electroquímicos utilizando un aumento de 200 X.....	89
Figura 3.13. Microfotografía de los lodos obtenidos por métodos electroquímico utilizando un aumento de 500 X.....	90
Figura 3.14. Microfotografía de los lodos obtenidos por métodos electroquímico utilizando un aumento de 5000 X.....	91

CAPITULO 4

Figura 4.1. Mezclador estático utilizado para incrementar el pH de la solución acuosa de 2 a 8.5 unidades.....	95
Figura 4.2. Diagrama de un sedimentador de alta tasa.....	97
Figura 4.3. Datos experimentales promedio de las dos pruebas a una velocidad de flujo de 550 ml/min para cada uno de los puertos de muestreo del reactor electroquímico con respecto al tiempo de proceso.....	100
Figura 4.4. Datos experimentales promedio de las dos pruebas a una velocidad de flujo de 492 ml/min para cada uno de los puertos de muestreo del reactor electroquímico con respecto al tiempo de proceso.....	100
Figura 4.5. Datos experimentales promedio de las dos pruebas a una velocidad de flujo de 394 ml/min para cada uno de los puertos de muestreo del reactor electroquímico con respecto al tiempo de proceso.....	101
Figura 4.6. Datos experimentales promedio de las dos pruebas a una velocidad de flujo de 339 ml/min para cada uno de los puertos de muestreo del reactor electroquímico con respecto al tiempo de proceso.....	101

Figura 4.7. Datos experimentales promedio de las dos pruebas a una velocidad de flujo de 260 ml/min para cada uno de los puertos de muestreo del reactor electroquímico con respecto al tiempo de proceso.....	102
Figura 4.8. Velocidad de flujo óptima.....	103
Figura 4.9. Ensayo de una ecuación cinética de orden variable.....	108
Figura 4.10. Cambio de concentración de Cr(VI) con respecto al tiempo.....	109
Figura 4.11. Comparación de la simulación de la concentración de Cr(VI) a lo largo del reactor electroquímico (—) versus datos experimentales (■) para un flujo de 550 ml/min.....	113
Figura 4.12. Comparación de la simulación de la concentración de Cr(VI) a lo largo del reactor electroquímico (—) versus datos experimentales (■) para un flujo de 492 ml/min.....	113
Figura 4.13. Comparación de la simulación de la concentración de Cr(VI) a lo largo del reactor electroquímico (—) versus datos experimentales (■) para un flujo de 394 ml/min.....	114
Figura 4.14. Comparación de la simulación de la concentración de Cr(VI) a lo largo del reactor electroquímico (—) versus datos experimentales (■) para un flujo de 339 ml/min.....	114

TABLAS

CAPITULO 1

Tabla 1.1. Comparación de tecnologías de remoción de cromo.....	27
Tabla 1.2. Remoción de Cr(VI) de solución acuosa por materiales biosorbentes.....	29
Tabla 1.3. Comparación de la velocidad de reducción de Cr(VI) utilizando distintas formas de Fe(0).....	33

CAPITULO 3

Tabla 3.1. Cantidad de lodo promedio obtenido mediante el método químico de reducción de Cr(VI) a Cr(III).....	73
Tabla 3.2. Cantidad de lodo promedio obtenido mediante el método electroquímico de reducción de Cr(VI) a Cr(III).....	74
Tabla 3.3. Comparación de la cantidad de lodo obtenido mediante el método químico y el método electroquímico.....	82
Tabla 3.4. Composición elemental de una muestra de lodo obtenido por la reducción de Cr(VI) por medios electroquímicos	91

CAPITULO 4

Tabla 4.1. Porcentaje de remoción de Cr(VI) para distintos flujos de entrada de líquido.....	102
Tabla 4.2. Datos cinéticos experimentales y cálculos para obtener el modelo matemático.....	107

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se han desarrollado métodos electroquímicos para el tratamiento de sustancias químicas consideradas como peligrosas. Como resultado de estas investigaciones se considera que es viable el uso de estas técnicas para la esterilización, desinfección y decoloración de aguas residuales. Asimismo, a través de la electrólisis es posible promover la oxidación en soluciones acuosas para poder degradar muchos compuestos de tipo orgánico (Riveiro *et al.*, 2000).

También se ha investigado que es posible la remoción de iones metálicos tóxicos de corrientes de agua de los efluentes de la industria química. Se sabe que la concentración de iones metálicos en este tipo de aguas residuales puede ser tan alta como 10^5 mg/L. Cuando las concentraciones de los iones metálicos son altas, los métodos electroquímicos permiten reducir al ión metálico a su estado elemental, y entonces es posible recuperarlo en forma de depósito en el cátodo (Rajeshwar *et al.*, 1994).

En la industria de la galvanoplastia el cromo hexavalente (Cr(VI)) se utiliza para decorados (como piezas de automóviles) o como protección de piezas metálicas a la abrasión y la corrosión que encuentra aplicaciones en la industria química, petroquímica, militar, de alimentos, de impresión y de papel principalmente (ASM, 1996; ASTM, 1998).

La toxicidad del Cr(VI) es 1000 mayor a la del cromo trivalente (Cr(III)). El Cr(VI) se considera carcinógeno y mutagénico; presenta gran movilidad en el suelo y agua, es un oxidante fuerte capaz de ser absorbido por la piel. El Cr(VI) aún en pequeñas concentraciones es un irritante en los tejidos animales y vegetales. Por otro lado, el Cr(III) en cantidades traza es esencial para mantener los niveles normales de glucosa en el organismo humano (Stoepler, 1992; Gardea-Torresdey *et al.*, 1996).

Actualmente, existen varios lugares contaminados por Cr(VI) en el mundo. En México se tiene un confinamiento de cerca de 75,000 toneladas de cromatos, el cual al parecer presenta problemas de lixiviación lo cual puede representar un problema de salud pública (Castellanos, 2000; Padgett, 2002).

En el D.F. y Estado de México prácticamente no existe reuso, recuperación o reciclaje de los residuos de la industria de la galvanoplastia. Se estima que el 95 % de los residuos generados se descargan al drenaje sin tratamiento alguno. Las pequeñas empresas descargan del orden de 500 litros por mes, mientras que las grandes de 100 a 500 metros cúbicos mensuales (II-UNAM, 1994).

Los métodos que se han empleado para remover al Cr(VI) comprenden el uso de intercambiadores iónicos, adsorción con carbón activado, precipitación química y evaporación. Todas las anteriores representan tecnologías de alto costo de inversión así como de operación ya que involucran en mayor o menor grado el uso de productos químicos, suministro de energía eléctrica y la generación de subproductos. En nuestro país en donde la mayor parte de contaminación de Cr(VI) se debe a pequeñas empresas no es posible la aplicación de dichas tecnologías debido a la inversión requerida y el costo de operación de aquéllas (Maubert y Fernández, 1997).

En este trabajo se desarrolla una alternativa tecnológica que es adecuada y aplicable a las condiciones de la industria de la galvanoplastia nacional.

El capítulo 1 describe las tecnologías que se han aplicado y algunas nuevas prácticas que se están llevando a cabo para remover al Cr(VI) de aguas residuales, el capítulo 2 muestra las especies químicas que se encuentran involucradas en el proceso de remoción de Cr(VI), esto sirve además para establecer las condiciones óptimas para la reducción y remoción de Cr(VI), en el capítulo 3 se realiza una comparación con un método químico para la reducción de Cr(VI) y se señalan los beneficios que representa el utilizar el tratamiento electroquímico. Una vez que se conocen los aspectos químicos y electroquímicos que se involucran en el proceso de remoción de Cr(VI), en el capítulo 4, se diseña un reactor de flujo ascendente que permite que este tratamiento se lleve a cabo de manera continua.

OBJETIVOS

En este trabajo de investigación se tienen los siguientes objetivos:

- Realizar un estudio de especiación química que indique las especies químicas que se encuentran presentes en solución acuosa para encontrar las condiciones óptimas de reducción y de precipitación.

- Comparar la cantidad de lodos residuales que se producen empleando el método electroquímico en relación a un método químico que consiste en la adición de Fe(II) mediante el empleo de $\text{Fe}(\text{SO})_4$

- Proponer un prototipo de reactor electroquímico que permita llevar a cabo el proceso de reducción de Cr(VI) a Cr(III) en continuo.

Capítulo1.
Generalidades.

1.1 Usos del cromo

Actualmente de las 10 millones de toneladas de cromita que se consumen cada año, se distribuyen de la siguiente manera: el 76% en aplicaciones metalúrgicas, 13 % en materiales refractarios y un 11 % en aplicaciones químicas. En la metalurgia se destaca su aplicación en la fabricación de aceros inoxidables (consume el 75 %) ya que presenta resistencia a la corrosión; y debido a su alto punto de fusión (2040 °C) se utiliza en la fabricación de materiales refractarios (ladrillos principalmente) (Deyoung *et al.*, 1984; Nriagu y Nieboer, 1998).

Cerca de 70 productos químicos que contienen cromo tienen aplicaciones hoy día, especial atención tiene en el tratamiento de superficies para prevenir la corrosión, prolongar la vida útil de los productos, mejorar la retención de pinturas en las superficies, etc. Los compuestos de cromo también se utilizan como recubrimientos protectores contra el agua y aceite, en metales, plásticos, textiles y fibra de vidrio bajo los nombres comerciales de Volan y Scotchguard (Hartford, 1989).

En la industria de la galvanoplastia se utiliza para decorados (como piezas de automóviles) o como protección a la abrasión y corrosión; que encuentran aplicaciones en la industria química, petroquímica, militar, de alimentos, de impresión y de papel principalmente.

1.2 Toxicidad del Cr(VI)

La toxicidad del cromo hexavalente (Cr(VI)) es de 100 a 1000 veces mayor a la del cromo trivalente (Cr(III)). El Cr(VI) se considera cancerígeno y mutagénico; presenta gran movilidad en el suelo y agua, y es un oxidante fuerte, capaz de ser absorbido a través de la piel; aun en pequeñas concentraciones es un irritante en los tejidos animales y vegetales. Por otro lado, el Cr(III) en niveles traza es esencial para mantener los niveles normales de glucosa en el organismo humano (Stoepler, 1992).

Actualmente existen varios lugares contaminados por cromo hexavalente en el mundo. En México se tiene un confinamiento de cerca de 75,000 toneladas de cromatos, el cual al parecer presenta problemas de lixiviación lo cual puede representar un problema de salud público (Castellanos, 2000; Padgett, 2002).

El que las aguas residuales industriales contengan metales pesados provoca que éstas se vuelvan tóxicas. Una consecuencia directa de esta característica es que cuando los efluentes industriales que contienen metales pesados llegan a las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales dificultan la operación y/o paran el funcionamiento de las plantas de tratamiento que tienen sistemas biológicos (Eckenfelder, 2000). Asimismo, si el destino de estas aguas residuales fuera el de utilizarlas para riego se pondría en peligro la salud de la población.

Los compuestos inorgánicos de cromo difícilmente se absorben en los animales, sin embargo, existe evidencia de que complejos naturales en la dieta de éstos los pueden hacer más disponibles y por lo tanto afectar su salud. El Cr(VI) se absorbe con mayor facilidad que el Cr(III), por vías: cutánea, aparato digestivo y tracto respiratorio; el Cr(VI) también es mucho más tóxico, una dosis oral de 0.5 a 1 g de dicromato de potasio puede ser letal para los humanos (Gaulhofer y Bianchi, 1991).

Una de las primeras manifestaciones de la presencia de cromo en el organismo es la intolerancia a la glucosa, seguido de anomalías en el metabolismo de la glucosa y lípidos así como desórdenes en el sistema nervioso (Anderson, 1987). Asimismo, algunos compuestos de cromo están catalogados como cancerígenos en los humanos. En contraparte, el cromo es también un elemento esencial en trazas, y las cantidades recomendadas en la dieta normal para adultos es de 50 a 200 μg (National Academy of Science, 1980).

1.3 Residuos que contienen Cr(VI).

Los lodos que se generan en las plantas de tratamiento de aguas residuales pueden representar desde el 25 % hasta el 50 % de los costos de operación de estas plantas. En los procesos fisicoquímicos y biológicos es común el que se tenga un residuo sólido o semi-sólido (en el cual el contenido de agua puede representar el 95 % del peso) en el que una

gran cantidad de contaminantes se encuentran concentrados. El manejo y disposición final de los lodos debe de tomarse en cuenta en el diseño de los procesos de tratamiento de agua residual, por lo tanto es importante el establecer las condiciones óptimas de operación en las cuales la cantidad de lodo generado pueda minimizarse (Colín y Gazbar, 1995). Se ha sugerido la incorporación de residuos de cromo en mezclas de cemento como una forma de estabilización. Sin embargo, la capacidad de retención del cemento para el cromo depende del estado de oxidación que presente este elemento. Si el cromo se encuentra en estado de oxidación VI, hasta el 95 % puede lixiviarse, siendo que si se encuentra presente como Cr(III) este no es fácilmente removible del cemento (Palmer, 2000; Scheidegger *et al.*, 2000).

La legislación ambiental indica que la generación de lodos residuales provenientes de las plantas de tratamiento de aguas residuales se consideran como residuos peligrosos (NOM-ECOL-052- 1994 y NOM-ECOL-053-1994), los cuales entran en la clasificación de Corrosivo, Reactivo, Explosivo, Tóxico, Inflamable y Biológico Infeccioso (conocido como CRETIB), por lo que las dos características importantes que debe considerar el tratamiento de descargas que contengan Cr(VI) deben de ser :

- a) Que el proceso permita una alta remoción de Cr(VI) de la solución acuosa
- b) Que la cantidad de lodos residuales sea la menor posible.

1.4 Industria de la galvanoplastia

La industria de la Galvanoplastia agrupa los procesos productivos en los cuales se aplican recubrimientos metálicos sobre superficies de aceros (galvanostegia) o plásticos (galvanoplastia) y que tienen como finalidad modificar la apariencia de éstos, por motivos ornamentales o para proporcionar una protección contra el medio ambiente (corrosión).

Esta actividad, se encuentra clasificada por el Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática (INEGI) dentro de la Manufactura, Productos y Materias Primas, en el Subsector 38 “Productos Metálicos Maquinaria y Equipo”, Rama 3814 y Clave 381412. En general, el 72% de las empresas cuenta a lo más con 15 empleados, un 15 % entre 20 y 50 obreros y un 13 % ocupa a más de 100 personas (INEGI, 1995).

Se estima que existen 1200 empresas en el país que se dedican al proceso de aplicación de recubrimientos metálicos, ya sea efectuando operaciones de maquila o como parte de su proceso productivo. En el centro del país se concentra el 52 % de la infraestructura industrial, parte de esas actividades que se llevan a cabo son del ramo metal-mecánico. En estos procesos productivos y en particular en aquellos de galvanoplastia, es donde se generan aguas residuales con altos contenidos de metales.

La Secretaría de Ecología del Estado de México, reporta que a este tipo de industria se le encuentra operando en muchos casos en pequeña y mediana escala de forma clandestina (Secretaría de Ecología, Edo de México, s.f.).

En ese Estado, así como en el Distrito Federal, y probablemente en el resto del país, prácticamente no existe en la actualidad reuso, recuperación o reciclaje de los residuos generados por este tipo de actividades. Los estudios que se han realizado muestran que el 95 % de este tipo de empresas descargan al drenaje y alcantarillado todos sus subproductos y aguas residuales sin proporcionarles tratamiento alguno. El 5 % restante recicla o manda a confinamiento sus desperdicios. Con objeto de ilustrar la variación de volúmenes de aguas residuales que se desechan, las empresas pequeñas descargan al sistema de alcantarillado el orden de 500 L/mes, en tanto que las grandes industrias en el intervalo de 100 a 500 m³/mes de éstas (IIA-UNAM, 1994).

El agua empleada en la Galvanoplastia se caracteriza por tener un elevado contenido de metales que sobrepasan los límites que establece la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT, 1996).

Para el caso específico del Cr(VI) la concentración máxima es de 0.5 mg/L. El cromo en estado de oxidación VI, se distingue del resto de ellos, en que no es posible separarlo del agua aplicando un cambio en la concentración de iones hidronio (pH), sino que tiene que ser reducido a estado trivalente para que sea posible precipitarlo en estado sólido (como un

hidróxido de metal, comúnmente designado: “lodo de tratamiento”) (Proyecto Norma NOM-066-ECOL, 1994).

Con las tecnologías hasta hoy aplicadas, la torta obtenida se considera tóxica (SEMARNAT, 1996), y está clasificada como residuo peligroso por lo que resulta muy complicada su disposición final, agravando con ello, la situación ambiental y legal de la industria.

Por lo tanto, lejos de resolver el problema, éste se ha agudizado, se ha vuelto complejo y costoso, y ha puesto a la autoridad encargada de proteger el medio ambiente así como a los empresarios en una situación compleja, lo cual ha llevado a que no exista una exigencia y un cumplimiento de la normatividad actual.

1.4.1 Generación de aguas residuales que contienen Cr(VI) en la industria de la galvanoplastia.

La Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM por sus siglas en Inglés) establece claramente que todas aquellas piezas y sujeciones metálicas (tornillos, birlos, anclas y tuercas) después del recubrimiento metálico, el cual puede ser Zinc, Níquel, Cadmio, etc., deberán recibir un baño de cromo con la finalidad de alargar la vida útil de las piezas metálicas y prevenir los fenómenos de corrosión (ASTM B766, 1998).

La generación de aguas residuales industriales con alto contenido de Cr(VI) se lleva a cabo en las etapas finales de los procesos de recubrimientos metálicos. El objetivo de estas etapas es proporcionar una capa resistente a la intemperie y a los efectos de corrosión en ambientes salinos de diversas piezas metálicas. El proceso de recubrimiento sobre piezas metálicas se describe en la Figura 1.1.

Recientemente la empresa Enthone-Omi, ha propuesto nuevas formulaciones que contienen cromo hexavalente y que se aplican en un baño en las etapas 9 y 10 (ver Figura 1.1), con lo que se obtiene el doble de resistencia a los fenómenos de corrosión en piezas metálicas. Desafortunadamente, también se duplican las cantidades de aguas residuales con este ion por lo que la contaminación se incrementa (Enthone-OMI, 1999).

La normatividad mexicana establece claramente en las normas NOM-ECOL-001 y NOM-ECOL-002 que los límites máximos permisibles para metales pesados en descargas a ríos, embalses naturales y artificiales, aguas costeras, uso en riego agrícola y humedales naturales no deberán rebasar 0.5 mg/L de Cr(VI) (SEMARNAT, 1996 y CNA, 1998).

La presencia de Cr(VI) se encuentra en la etapa 10 (Enjuague de cromo) debido a que el cromatizado de los recubrimientos metálicos, aplicados en la etapa 9, produce la pasivación química de la superficie y esto da como resultado un doble efecto: primero se obtiene un considerable aumento de la resistencia a la corrosión y segundo se obtiene brillo y una mejor apariencia.

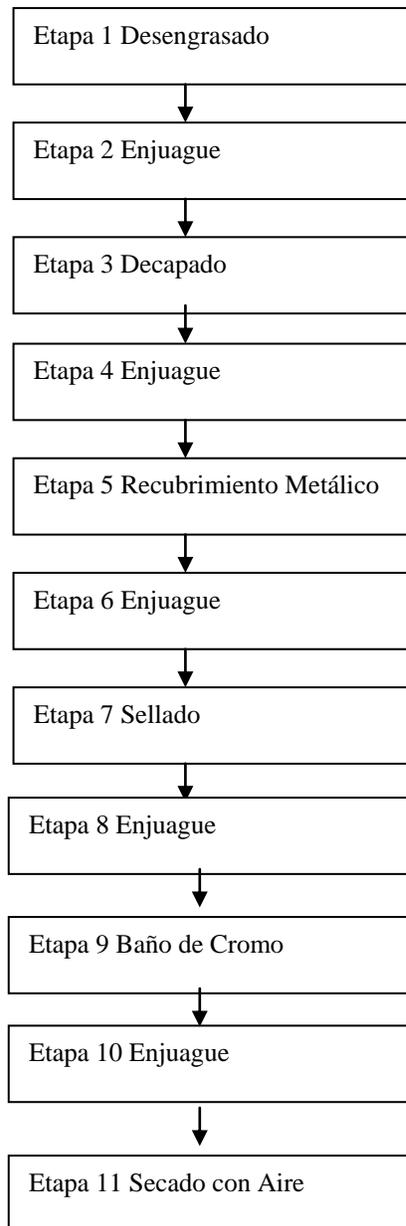


Figura 1.1. Diagrama de flujo de un proceso de recubrimientos metálicos. Se puede apreciar la gran cantidad de agua que se utiliza para cada uno de los enjuagues indicados. (Fuente: ASM Surface Engineering, 1996).

Para lograr la pasivación se sumergen las piezas metálicas en una disolución de selladores comerciales que están elaborados a base de cromatos. La solución es ligeramente ácida y está a temperatura ambiente. Dependiendo del tipo de solución se pueden obtener coloraciones de tipo amarillento e iridiscentes como lo indica la norma ASTM B 766 tipo II.

En la etapa 10 se tiene un enjuague que contiene Cr(VI), este es para eliminar los residuos ácidos de cromo de la pieza. El pH de la solución acuosa es de 3 a 4 y el cromo contenido en esta solución está en estado de oxidación VI por lo que es el objeto de estudio del presente trabajo de investigación. Es una práctica común que cuando en esta etapa se alcanzan concentraciones cercanas a las 120 mg/L se descarguen al alcantarillado sin un tratamiento.

La industria de la galvanoplastia en general no cuenta con un sistema de tratamiento para este tipo de agua residual, ya que con las tecnologías existentes el costo resulta estar fuera de las posibilidades de los empresarios. Como se ha mencionado el límite máximo de descarga de Cr(VI) es de 0.5 mg/L, por lo que es necesario desarrollar tecnologías que permitan alcanzar el límite que indica la normatividad ambiental y que estén al alcance de las posibilidades de compra y operación por parte de los empresarios de la industria de la galvanoplastia.

1.5 Tecnologías actuales en la remoción de cromo en aguas residuales industriales.

El cromo puede estar en estado trivalente (Cr(III)) o hexavalente (Cr(VI)). El Cr(VI) se encuentra en las aguas residuales en forma de cromato (CrO_4^{2-}) y dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Es importante mencionar que en solución acuosa los estados de oxidación del cromo más significativos son el trivalente y el hexavalente. Las especies químicas que predominan en el caso del Cr(VI) son $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- y CrO_4^{2-} . En el caso de Cr(III) puede estar presente de diversas formas tales como: la hidrolizada ($\text{Cr}_x(\text{OH})_y^{(3x-y)}$), complejada y en algunas ocasiones absorbido en materia coloidal (Cespón-Romero *et al.*, 1996).

La concentración de Cr(VI) en los enjuagues de la industria de la galvanoplastia es muy diversa, puede estar en el intervalo de los 50 a los 2000 mg/L, dependiendo de las piezas metálicas a las que se les proporcione este acabado.

Se han desarrollado algunas tecnologías para remover el Cr(VI) de las aguas residuales, de éstas hay métodos tradicionales que se han empleado durante algún tiempo y también se han hecho algunas innovaciones. Sin embargo, bajo las restricciones normativas de concentraciones de metales en los efluentes, los costos de capital, costos de operación, la cantidad de los lodos generados y los costos de su disposición, motivan a tratar de generar nuevas alternativas que resuelvan eficazmente este problema.

Se puede agrupar a los tratamientos de aguas residuales que contienen Cr(VI) en tratamientos de tipo Químico, Físico y Electroquímico. A continuación se presenta una breve descripción de ellos.

1.5.1 Tratamientos Fisicoquímicos.

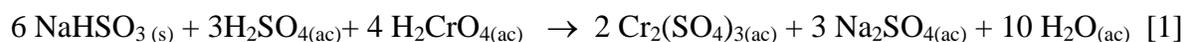
La precipitación química es la técnica más ampliamente usada para la remoción de metales de aguas residuales. Los materiales químicos que más frecuentemente se usan para la precipitación química son cal, sosa y carbonato de sodio. A pesar, de que la mayoría de los metales pesados precipitan al ajustar el pH, el cromo hexavalente es muy soluble y no precipita a ningún valor de pH. Consecuentemente la remoción de Cr(VI), se tiene que realizar en dos etapas, la primera una reducción a cromo trivalente y la segunda una precipitación.

Por ejemplo, el tratamiento de una planta de galvanoplastia de la IBM en Owego NY, reduce el Cr(VI) a Cr(III) a un pH de 2 a 3 con bisulfito de sodio, seguido de un ajuste pH de 8 con cal o sosa (Forbes, 1979; Philipp, 1995). El problema con este tipo de tratamientos es que se necesita realizar una fuerte inversión de capital en los equipos, se tienen altos consumos de materiales químicos, el tratamiento se realiza por lotes y se producen grandes cantidades de lodos por lo que su disposición es muy costosa.

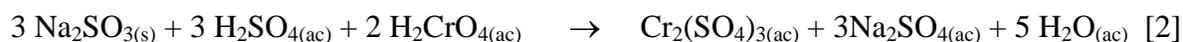
Los tratamientos químicos que se aplican están basados en dos etapas, la reducción del Cr(VI) a Cr(III) y la posterior precipitación de compuestos insolubles de Cr(III) las siguientes reacciones:

Reacciones de reducción:

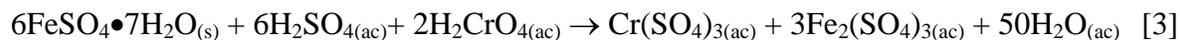
a) Utilizando bisulfito de sodio(NaHSO₃):



b) Adicionando sulfito de sodio (Na₂SO₃)



c) Agregando sales de sulfato ferroso (FeSO₄ • 7H₂O)



d) Utilizando dióxido de azufre gaseoso (SO₂) (g)



Reacciones de precipitación:

e) Agregando hidróxido de sodio (NaOH)



f) Utilizando hidróxido de calcio (Ca(OH)₂)



1.5.2 Xantato de almidón insoluble

El Xantato de Almidón Insoluble (ISX) se produce a partir de la reacción de almidón con hidróxido de sodio y bisulfito de carbono, y se le agrega como estabilizador el sulfato de magnesio. El ISX funciona como un intercambiador iónico, remueve los metales pesados del efluente y los reemplaza por calcio y magnesio. La capacidad promedio es de 1.1 – 1.5 mEq de ión metálico por gramo de ISX. Una de sus desventajas es que se necesita adicionar en dos operaciones una primera etapa con hidróxido de sodio y otra la adición de ISX.

Otra dificultad es que representa problemas para su disposición final, ya que se obtiene una torta pegajosa muy difícil de manejar (Anon, 1978; Cushnie, 1994).

El ISX se adiciona en forma de polvo al agua a tratar la cual debe de tener un pH menor a 3 unidades, posteriormente es necesario incrementar el pH hasta valores de 9 para una óptima remoción del metal. En condiciones ácidas el ISX reduce de Cr(VI) a Cr(III) y en solución alcalina el cromo se remueve como un complejo Cr(III)-ISX y Cr(OH)₃.

Uno de los problemas de utilizar el ISX es que se generan cantidades considerables de lodos, los cuales debido a la naturaleza del ISX son difíciles de manejar y de deshidratar, y generalmente son confinados en sitios de disposición final.

Al tratar 1 L de solución que contiene una concentración inicial de 26 mg/L de Cr(VI) es necesario adicionar 640 mg de ISX teniendo una concentración residual de 0.24 mg/L de Cr(VI), cuando se trató 1 L de solución con una concentración inicial de 2.60 mg/L de Cr(VI) se tiene una concentración residual de 0.024 mg/L de Cr(VI) en el efluente.

A pesar de que se obtienen eficiencias de remoción muy altas se requiere que los tiempos de agitación y contacto con el ISX sean de 50 a 60 minutos, lo que lo hace muy lento.

1.5.3 Evaporación

En la industria de electrodeposición, los evaporadores se utilizan para concentrar y recobrar materiales valiosos. La recuperación se lleva a cabo evaporando suficiente agua de las corrientes de aguas residuales y después regresando los concentrados a los baños. Se han diseñado 4 tipos principales de evaporadores que son usados en esta industria:

- 1) Evaporadores de película,
- 2) Evaporadores tipo flash utilizando calentamiento,
- 3) Evaporadores con tubos sumergidos,
- 4) Evaporadores atmosféricos.

Los inconvenientes que se presentan son que en ciertos procesos no se dispone de energía para los evaporadores; por lo que si se destina una caldera o cualquier otro sistema de

calentamiento, los costos se elevan mucho (U.S.EPA, 1979; Wiaux y Nguyen; 1990). Por otra parte, las emisiones de estos evaporadores también son peligrosas para la salud de los trabajadores, por lo que se tiene que invertir en equipos costosos que reduzcan los contaminantes en la atmósfera (Kiilunen, 1997). Otro de los problemas que se debe de considerar es el depósito de impurezas las cuales pueden causar problemas de operación por lo que se requiere el incorporar intercambiadores iónicos que prevengan este problema, en el caso del Cr(VI) es necesario tener un intercambiador de tipo catiónico para controlar las incrustaciones debido al Cr(III).

1.5.4 Adsorción con carbón activado

La adsorción con carbón activado, en la forma de polvo o granular, es una de las técnicas fisicoquímicas más populares para remover contaminantes del agua. La recuperación del carbón gastado se realiza por medio de regeneración térmica, sin embargo, se pierde de 5 a 10 %. La remoción del cromo hexavalente sucede en varios pasos:

- 1) La adsorción directa de Cr(VI) en la superficie del carbón.
- 2) La reducción de Cr(VI) a Cr(III) por el carbón en la superficie.
- 3) La adsorción de las especies de Cr(III) producidas.

Los problemas de esta tecnología son que se tiene que regenerar el carbón primero con una solución cáustica, a continuación a una regeneración térmica (550°C en aire o 959°C en CO₂), y finalmente disponer los residuos con altos contenidos en metales, por lo que el proceso es muy caro (Huang, 1979; Tharp, 1989). Cabe mencionar que este método puede tratar aguas con bajas concentraciones del metal ya que cuando existen altas concentraciones los poros del material se saturan ocasionando paros en el proceso.

Se ha estudiado que la máxima capacidad de adsorción ocurre a pH de 2.5 y decrece rápidamente entre 2.6 y 7.1 unidades, esto se debe al decremento entre la atracción electrostática entre la superficie del carbón y la valencia del Cr(VI) en solución acuosa. A pH menores de 2.5 esta capacidad de adsorción decrece debido a la rápida reducción del Cr(VI) a Cr(III) y la subsecuente especie dominante de Cr(III) en solución la cual se adsorbe lentamente en el carbón. Debido a que la aplicación práctica de la adsorción del carbón, no sólo depende en la capacidad de adsorción, sino también en la posibilidad de regeneración del carbón gastado, se ha establecido que solamente un 60 % del cromo adsorbido puede ser desorbido, por lo que se tiene que disponer del carbón que contiene cromo en sitios de disposición final controlada.

1.5.5 Osmosis Inversa

El principio de operación es la difusión de un solvente a través de una membrana semipermeable, desde una solución de menor concentración a una de mayor concentración, esta transferencia de líquidos de un lado de la membrana al otro continúa hasta que la

presión es bastante grande como para prevenir cualquier nueva transferencia de solvente a la solución más concentrada (Crampton, 1982; Shoeman *et al.*, 1992).

Esta técnica se emplea para purificar aguas de enjuague y para pulir los efluentes de aguas tratadas para reutilizarlos en el proceso. Se distinguen tres parámetros importantes en el comportamiento de ósmosis inversa:

- 1) Recuperación: Es el porcentaje de la alimentación que se logra filtrar o permear.
- 2) Flujo: Es la velocidad a la cual el permeado pasa a través de la membrana por unidad de área superficial.
- 3) Rechazo: Es la capacidad de la membrana para restringir el paso de sales disueltas hacia el filtrado.

Los costos de operación más significativos incluyen labores de operación y mantenimiento, energía, reactivos químicos y reemplazo de la membrana. El tiempo de vida de la membrana reportado como máximo es de 5 años y como promedio 18 meses.

Aunque es posible tratar aguas residuales que contienen Cr(VI) por medio del proceso de ósmosis inversa, la recuperación se determinó en un 91 %. El tiempo de recuperación económica para a) 5 m³/hr, b) 5 m³/d y c) 15 m³/d, de recuperación Cr/agua en la planta de ósmosis inversa tratándose de enjuagues de cromo conteniendo 1840 mg/L es de a) 7 años, b) no hay ahorros netos y c) 9.9 años respectivamente.

Al parecer no es económico este tratamiento, en el caso del cromo, como si lo es para el níquel; sin embargo, la carga de contaminación del Cr(VI) sobre el ambiente se ve significativamente reducida con un sistema de ósmosis inversa (Shoeman *et al.*, 1992).

Los costos asociados al uso de esta tecnología, en cuanto a inversión del equipo y operación, son muy elevados ya que requiere el continuo cambio de membranas y grandes consumos de energía eléctrica. Por lo tanto, su empleo es muy limitado.

1.5.6 Intercambio Iónico

El intercambio iónico es una reacción química en la que un ión de la solución es intercambiado por un ión similarmente cargado unido a una partícula sólida inmóvil; como por ejemplo, una resina en donde las reacciones son estequiométricas y reversibles. La estrategia empleada es intercambiar algunos iones inocuos como el ión hidronio o el ión hidroxilo localizados sobre la resina por iones de interés en la solución. Las resinas de intercambio aniónico intercambian iones oxidrilo (OH^-) por iones cargados negativamente como el CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} y CN^- . (Eason, 1990)

Las reacciones que ocurren cuando la corriente de tratamiento contiene iones metálicos que entran en contacto con la resina están descritas así:



Donde:

R^- = Resina de intercambio iónico regenerada.

M_s^+ = Ión metálico en solución.

RM^+ = Es un ión metálico unido a la resina de intercambio iónico.

Na^+ = Ión sodio que se va a intercambiar.

La regeneración de la resina procede de acuerdo a la siguiente reacción:



Las resinas expuestas a mayor concentración ácida serán mejor regeneradas.

El sistema opera en ciclos que constan de los siguientes pasos:

- 1.- Servicio.- Una solución acuosa que contiene iones se pasa a través de una columna de intercambio o lecho, hasta que el sitio de intercambio quede saturado por los iones.
- 2.- Retrolavado.- El lecho se lava en dirección inversa al ciclo de servicio para expandir y reestablecer el lecho de la resina.
- 3.- Retrolavado.- La resina de intercambio se regenera, pasando una solución concentrada del ión originalmente asociada con ella, a través del lecho de la resina utilizando normalmente un ácido mineral fuerte o una base fuerte.

4.- Enjuague. El exceso de regenerante se remueve del intercambiador, pasando agua a través de él.

Los problemas típicos que se encuentran son:

1.- Los niveles de pH a la entrada del proceso de recuperación generalmente están fuera de un intervalo de operación aceptable.

2.- Las corrientes ácidas y alcalinas cuando se mezclan dan como resultado una precipitación de metales que ensucia la resina.

3.- En los sistemas de aguas de reuso, la contaminación de enjuagues es un problema. Esto ocurre si las sustancias orgánicas no se tratan adecuadamente, previo al intercambio iónico, o si el operador permite que la columna trabaje mas allá del agotamiento

4.- Son necesarias de 3 a 4 horas de regeneración convenientemente programadas fuera de las horas de trabajo.

Los residuos que se obtienen son los productos químicos que sirven como regenerantes quedando los desechos concentrados y el retrolavado, así como el cambio de resinas gastadas.

1.6 Comparación entre las tecnologías existentes:

Recientemente Maubert y Fernández, 1997 señalaron las ventajas y desventajas de utilizar los procesos anteriores, estas se resumen en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Comparación de Tecnologías de Remoción de Cromo.
(Fuente: Adaptado de Maubert y Fernández, 1997)

Tratamiento	Concentración de Cromo Presente en el Agua Residual	Clasificación de los lodos	Inversión de Capital	Costos de Operación
Biológico	Muy pequeña (1-5 mg/L)	CRETIB*	Alta	Medio
Precipitación Química	Amplio Rango (1- 1000 mg/L)	CRETIB*	Muy alta	Medio y aumenta por la disposición de los lodos
Xantato de Almidón Insoluble	Pequeña (10-20 mg/L)	CRETIB* muy difícil manejo	Muy Alta	Medio y aumenta por la disposición de los lodos
Osmosis Inversa	Amplio Rango (1-1000 mg/L)	----	Muy Alta	Medio y aumenta por la disposición de membranas conteniendo metales.
Evaporación	Pequeña (10-20 mg/L)	----	Muy Alta	Alto, debido a las grandes cantidades de energéticos a utilizar.
Adsorción con Carbón Activado.	Muy pequeña (1-5 mg/L)	CRETIB*	Alta	Alto, ya que se necesita un equipo de regeneración del carbón activado.
Intercambio Iónico.	Pequeña (1-20 mg/L)	CRETIB*	Medio	Alto, influenciado por el volumen de subproductos

*CRETIB- Clasificación con la cual se identifica a un residuo sólido que por sus características Corrosivo, Reactivo, Explosivo, Tóxico, Inflamable y Biológico Infeccioso lo hacen ser peligroso. (NOM-ECOL-052-1994).

Como puede apreciarse, los procesos de tratamiento de aguas residuales empleados en la actualidad presentan los inconvenientes de que se requiere de fuertes inversiones en equipo, el agregar cantidades considerables de materiales químicos, el proceso en muchas

ocasiones es por lotes lo que lo hace lento. Asimismo, el problema de los lodos que se forman no se contempla dentro de estos procesos.

1.7 Tecnologías emergentes en la remoción de cromo en aguas residuales industriales.

1.7.1 Biosorbentes

Recientemente se ha encontrado que materiales biosorbentes pueden utilizarse para la remoción de Cr(VI) presente en solución acuosa. Los materiales que se han estudiado son bagazo de la caña de azúcar, el caparazón de los camarones, células muertas de bacterias y hongos, residuos de las cosechas del maíz, hojas secas provenientes de pinos y algas (Kratochvil *et al.*, 1998; Brown *et al.*, 2000).

El principio de esta técnica es que se adiciona a un recipiente una cierta cantidad de material biosorbente y se agrega una solución con una concentración conocida de Cr(VI), se agita y se toman diferentes muestras (alícuotas) de la solución, las cuales se centrifugan para poder separar la fase líquida de la fase sólida y observar los cambios en la concentración de la solución. Una vez que se detecta que ya no hay cambios en la concentración de la fase líquida se ha llegado al equilibrio. La Tabla 1.2 muestra las eficiencias de remoción a distintas concentraciones iniciales de Cr(VI).

Tabla 1.2. Remoción de Cr(VI) de solución acuosa por materiales biosorbentes. Las condiciones de equilibrio se alcanzaron a las 6 horas de contacto.

(Fuente: Adaptado de Kratochvil *et al.*, 1998).

Concentración de Cr(VI) inicial	pH Inicial	Concentración de Cr(VI) final	pH Final	% Remoción
101	2	41	2.1	59.4
200	2	86	2.2	57
343	2	233	2.4	32
648	2	484	2.6	25.3
1022	2	773	2.6	24.3

Se ha encontrado que la mayor capacidad de sorción de este tipo de materiales puede ser de hasta 100 mg/L de Cr(VI) por gramo de material biosorbente, con una eficiencia de 60 %, a mayores concentraciones el proceso es poco eficiente.

El pH tiene un papel muy importante para que el proceso pueda ocurrir. Las mayores sorciones de Cr(VI) se llevan a cabo a valores de pH de 2. Hay dos rutas que explican el mecanismo de remoción de Cr(VI); la primera de ellas se debe a un intercambio iónico y la sorción de la biomasa de Cr(VI) y la segunda la oxidación de la biomasa que ocasiona la reducción en el cromo y un intercambio de Cr(III) con los protones del medio.

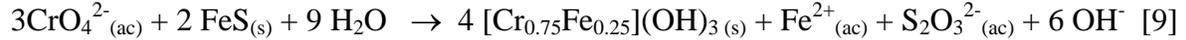
La implicación en el uso de esta técnica es que se sugiere como un remplazo para los agentes reductores tradicionales tales como el SO₂, Na₂S₂O₅ y FeSO₄; sin embargo, no se han considerado los factores económicos que se tienen en la preparación de los sorbentes, acondicionamiento, distribución y manejo de residuos por lo que no se tienen todos los elementos para que sean competitivos con los agentes reductores que se utilizan en la

actualidad (Deng y Stone, 1996; Kozuh *et al.*, 2000). Además, el proceso de mezclado soluto-sorbato se realiza por lotes, lo cual tiene implicaciones directas en los costos de operación y los lodos que se generan al contener cromo se consideran peligrosos, por lo que se requiere de una disposición final especial. Asimismo, no se determinó si en un medio ácido con presencia de Cr(VI) se degraden estos materiales.

1.7.2 Oxidación de hierro

Recientemente se ha encontrado que el hierro en estado de oxidación II (Fe(II)) es un reductor muy eficiente no sólo para el Cr(VI) que se encuentra disuelto en solución acuosa, sino también para el que se encuentra adsorbido en algún material poroso. Por lo que se ha considerado la adición de Fe(II) como una alternativa para la remediación de cuerpos de agua contaminados con Cr(VI). Se ha reportado que los minerales que contienen hierro, tales como la hematita y biotita reducen al Cr(VI), cuando éstos se disuelven en el medio acuoso, la velocidad de reducción se encuentra limitada por la velocidad de liberación del hierro que está contenido en los minerales.

También se ha empleado el sulfuro de hierro, la reducción ocurre en la interfase sólido-solución acuosa lo cual hace que este material sea más eficiente que la biotita (Patterson y Fendorf, 1997). Cuando se ponen en contacto el sólido y la solución acuosa se observa que a medida que ocurre la reacción de reducción de Cr(VI) el pH de la solución se eleva, por lo que una reacción que describe el fenómeno es la siguiente:



Es importante notar que el complejo de cromo-hierro que se forma es insoluble y que al precipitar sobre la superficie de la biotita hace que disminuye la transferencia de masa de Fe^{2+} al medio acuoso, por lo que el proceso se vuelve lento.

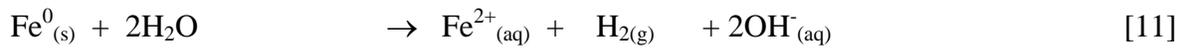
El uso de materiales que soportan al hierro en estado de oxidación cero $\text{Fe}(0)$ en nanopartículas (Conocidas como Ferangels) incrementa 30 veces las velocidades de remediación de cuerpos de agua que cuando se utiliza el hierro en forma de rebaba o en polvo (Ponder *et al.*, 2000).

En este mismo sentido, se han utilizado las llamadas barreras de hierro para proporcionar un tratamiento *in situ* de aguas subterráneas; sin embargo, estas barreras y otros materiales minerales que se utilizan de esta forma, se vuelven menos reactivos con el paso del tiempo, debido a que se forman productos de corrosión sobre la superficie y de esta forma se presenta el fenómeno de pasivación (Buerge y Hug, 1999; Beck, 1982).

Aunado a lo anterior el crecimiento de capas de productos óxidos en la superficie de $\text{Fe}(0)$ reducen la capacidad de reducción de estos materiales, así como también ocurren oxidaciones del $\text{Fe}(0)$ por acción del oxígeno disuelto en el medio acuoso.

Cuando ocurre la reducción de Cr(VI) a Cr(III), se oxida el hierro que se encuentra soportado en resinas que contienen las nanopartículas a goethita (α -FeOOH). La cinética de reducción es compleja ya que una parte involucra el fenómeno de adsorción en la fase sólida. Cerca del 10 % del hierro en el material se localiza en sitios activos, una vez que estos sitios activos se han saturado el proceso de reducción continúa pero a velocidades muy pequeñas, las cuales se encuentran limitadas por la transferencia de masa.

El hierro reacciona con el oxígeno disuelto y el agua de la siguiente manera:



Un parámetro importante de la velocidad a la cual ocurre la remediación es el área superficial de las partículas de hierro. Si se incrementa el área superficial del hierro entonces debe incrementarse la velocidad de reducción de Cr(VI). Se ha encontrado que la fórmula que se muestra enseguida describe la cinética de reducción.

$$v = \kappa A_s[\text{Me}] \quad [12]$$

Donde:

v = Velocidad

κ = Constante de velocidad [M^{-1}/m^2]

Me = Metal contaminante

A_s = Área superficial de las partículas de hierro [m^2]

Sin embargo, para obtenerla se han tomado las siguientes premisas 1) los sitios activos del hierro están lejos de ser saturados, 2) la constante de velocidad no depende de la concentración inicial del metal y 3) la reacción es monofásica y de primer orden.

Los estudios más recientes se han realizado utilizando partículas de 10 a 30 nm de diámetro soportados en una resina polimérica, los productos de la reacciones que se obtienen es un material negro unido al material soporte.

La reacción de reducción en inmovilización que ocurre está descrita por la reacción:



Hasta la fecha se han obtenido las velocidades de reducción que se muestran en la Tabla 1.3 utilizando distintas formas de Fe(0).

Tabla 1.3. Comparación de la velocidad de reducción de Cr(VI) utilizando distintas formas de Fe(0).

(Fuente: adaptado de Poder *et al.*, 2000)

Tipo de hierro	Fe/ g mmol	Constante de reducción (h^{-1})
Ferrangel soportada en resina	4.05	1.18
Nanopartículas no soportadas	5.96	1.16
Limadura de hierro (malla 40)	14.1	0.22
Polvo de hierro (malla 325)	14	0.24

Se puede observar que para el Ferrangel la velocidad de reducción e inmovilización es de 1.18 h^{-1} , mientras que para la limadura de hierro es de 0.22 h^{-1} que es mucho más lenta, a pesar de que se tiene 3.5 veces más cantidad de hierro. Por lo que se nota el gran efecto que tiene el área superficial. Por cada 1.00 g de Ferrangel (4.05 mmol de Fe) se remueve e inmoviliza 0.12 mmol de Cr(VI) en un periodo de 8 días.

El hierro tiene una gran tendencia para formar complejos insolubles con un gran número de ligandos, especialmente con moléculas polares que contienen grupos funcionales tales como los grupos carboxilo e hidroxilo. Estos grupos proporcionan una carga negativa local, la cual reacciona con el catión de hierro (Lickso, 1993; Stephenson y Duff, 1996).

Las tecnologías de precipitación química remueven principalmente a compuestos polares, de alto peso molecular e hidrófobos, así como también a compuestos inorgánicos. Sin embargo, es una práctica común el añadir sales químicas en exceso en el agua residual para remover a los contaminantes, lo que resulta en una gran generación de lodos residuales.

1.7.3. Métodos Electroquímicos

Estudiar la electroquímica del cromo es complicado y mucha de la información que se tiene de esto es por los procesos de electrodeposición de cromo a nivel industrial, que después de casi un siglo de uso, no está completamente comprendidos. Se sabe que los depósitos de cromo metálico sólo pueden ser realizados a partir de Cr(VI). Para que el proceso ocurra es

importante tener un control sobre el pH de los baños; sin embargo, los mecanismos mediante los cuales ocurre la reducción no están totalmente claros.

Recientemente se han estudiado distintos tipos de materiales como electrodos para llevar a cabo procesos electroquímicos con los cuales se pueda remover al Cr(VI) de solución acuosa, a continuación se describen algunos de ellos.

1.7.3.1. Reducción de Cr (VI) utilizando electrodos de grafito.

Actualmente, se han realizado estudios de laboratorio con diferentes materiales como electrodos de trabajo, en un estudio (Goloub y Oren, 1989) se utilizan electrodos de grafito. La celda electroquímica empleada tiene como electrodo de trabajo grafito, como contraelectrodo un cable de platino y como electrodo de referencia un electrodo de mercurio-sulfato de mercurio. Las concentraciones de la solución Cr(VI) estuvieron en el intervalo de 5 a 100 mg/L.

Se observan 2 mecanismos mediante los cuales se puede remover el Cr(VI) de la solución acuosa: el primero de ellos, es aplicar una corriente catódica a valores de - 700 mV en donde se observa una reducción de Cr(VI) a Cr(III), también se observa que a valores de - 1300 mV ocurre la reducción de H^+ , obteniendo $H_{2(g)}$, y al incrementar la corriente se observa la reducción del agua obteniendo $H_{2(g)}$ y $OH^-_{(ac)}$. El segundo mecanismo es la formación de $Cr(OH)_{3(s)}$ el cual se adhiere a la superficie del electrodo. Esta precipitación se ve favorecida a potenciales de - 1200 mV y a valores de pH altos.

Este método tiene la desventaja de que no se ha probado a una escala más grande y presenta la dificultad de que la superficie del electrodo se recubre con una capa de hidróxido de cromo la cual no permite que el proceso continúe, sino que se tiene que realizar un lavado para que la superficie esté lista para poder realizar la reducción de Cr(VI). Por lo tanto, este método sólo puede llevarse a cabo por lotes y los residuos sólidos que se producen son difíciles de desprender del electrodo.

1.7.3.2. Reducción de Cr(VI) empleando polipirrol depositado en diferentes sustratos de carbón.

Este estudio (Alatorre *et al.*, 1998) plantea la posibilidad de realizar una electrosíntesis del polipirrol en tres electrodos siendo estos el carbón vítreo reticulado de 40 y 100 poros por pulgada y un electrodo de grafito. Una vez que se deposita el polipirrol en la superficie de estos materiales se procede a poner en contacto los electrodos obtenidos en una solución acuosa 0.1 m H₂SO₄ y 1 mM K₂Cr₂O₇ a circuito abierto por un lapso de dos horas. Después de ese tiempo se procede a analizar la concentración de Cr(VI) en la solución acuosa. Con este método se observó que se pueden tener reducciones de Cr(VI) a Cr(III) en un 80 %. Sin embargo, este método tiene las siguientes desventajas: 1) Se tiene que poner en contacto el electrodo recubierto con polipirrol con un medio donde se encuentra Cr(VI) y medio ácido, bajo estas condiciones el recubrimiento se daña y se degrada por lo que no puede ser usado en repetidas ocasiones, 2) No se analizaron los productos de descomposición del polipirrol en solución acuosa y que pueden ser tóxicos,

3) El método resulta ser extremadamente caro ya que se requiere estar acondicionando de manera regular a los electrodos y 4) No se puede llevar a cabo de manera continua.

1.7.3.3 Floculación con electrodos de acero.

Asimismo se ha estudiado el proceso de remoción de Cr(VI) mediante la técnica de precipitación electroquímica (Komgricharoern y Polprasert, 1995). Esta técnica consiste en generar una especie química insoluble (en este caso $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$) la cual atrapa al contaminante que esté en un agua residual. Las condiciones a las que se ha encontrado que esta operación presenta las mejores remociones de Cr(VI) es a corrientes de 3-6 A, con un potencial de 30-75 V tiempos de residencia de 50 minutos y pH mayores a 3.2 unidades.

Las reacciones que ocurren son las siguientes:

Ánodo



Cátodo



Reacción total



Las eficiencias de remoción de cromo van desde el 77 al 99 %. El cambio de pH en la solución en lo que dura el tratamiento va de 3.2 a 11 unidades para que pueda formarse la especie de Fe(II) insoluble.

Esta técnica presenta tres problemas importantes: el primero de ellos es que el pH del efluente es alto por lo que una vez que se separen los lodos del tratamiento se requiere de un ajuste para poder volver a reutilizar el agua en los enjuagues o en su caso la descarga. No se cuantifica la generación y el tipo de lodos que se genera y no se compara con otra metodología por lo que no se sabe cual será el costo de la disposición de éstos. Los potenciales aplicados son muy altos por lo que el consumo de energía es alto.

1.7.3.4 Reducción de Cr(VI) utilizando la disolución de electrodos de acero.

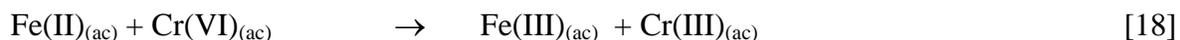
Como antecedente a este trabajo de investigación hemos llevado a cabo la reducción de Cr(VI) presente en solución acuosa empleando un reactor electroquímico que tiene como electrodos placas paralelas conectadas en serie (una funcionando como cátodo alternada con un ánodo) (Martínez *et al.*, 2000). Este método consiste en inducir la liberación de iones ferrosos en solución acuosa a partir de electrodos de sacrificio de acero. Una vez que se genera el $\text{Fe}^{2+}_{(\text{ac})}$, éste se oxida a $\text{Fe}^{3+}_{(\text{ac})}$, logrando con ello la reducción de Cr(VI) a Cr(III). Posteriormente se realiza una precipitación química para remover a la especie insoluble de Cr(III).

Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:

1) Oxidación del electrodo de acero:



2) Reacción redox en solución acuosa



3) Reacción de precipitación



En el Anexo F se encuentra el artículo internacional publicado y que es el documento completo de este trabajo previo al presente estudio.

Estos estudios preliminares han indicado que es factible llevar a cabo la reducción de Cr(VI) empleando electrodos de acero, Sin embargo, las condiciones óptimas de operación, las especies químicas que se encuentran presentes en la solución acuosa, las condiciones bajo las cuales las especies químicas presentes en solución acuosa son insolubles, los intervalos de estabilidad de éstas, la cantidad de precipitados que se forman y la posibilidad de tener un tratamiento en continuo no se han investigado.

Por lo que en este trabajo de investigación se tienen los siguientes objetivos:

- Realizar un estudio de especiación química que indique las especies químicas que se encuentran presentes en solución acuosa para encontrar las condiciones óptimas de reducción y de precipitación.

- Comparar la cantidad de lodos residuales que se producen empleando el método electroquímico en relación a un método químico que consiste en la adición de Fe(II) mediante el empleo de $\text{Fe}(\text{SO})_4$

- Proponer un prototipo de reactor electroquímico que permita llevar a cabo el proceso de reducción de Cr(VI) a Cr(III) en continuo.

Referencias del Capítulo

Capítulo 2.

Estudio de las especies químicas presentes en la remoción de Cr(VI).

2.1 Materiales y métodos

2.1.1 Diagramas de zona de predominio en química de soluciones acuosas.

La construcción de estos diagramas se presenta como una ayuda importante en la comprensión de la termodinámica del sistema químico en solución acuosa usando el tratamiento general de donador/aceptor/partícula (Rojas-Hernández *et al.*, 1991; Rojas-Hernández *et al.*, 1995; Palomar-Pardavé *et al.*, 1996; Serruya *et al.*, 1996; Soto *et al.*, 1996; Palomar-Pardavé, 1998). En este estudio se utilizó para establecer la posible formación de especies químicas en los sistemas Cr(VI)-Fe(II)-SO₄ y Cr(III)-Fe(III)-(OH). Asimismo, basados en la características químicas y termodinámicas de los sistemas Cr(VI)-Cr(III)-H₂O-e⁻ y Fe(II)-Fe(III)-H₂O-e⁻ se establecen las condiciones óptimas de pH para estudiar la reducción del Cr(VI) a Cr(III) así como para la remoción de las especies químicas Cr(III) y Fe(III) de la solución acuosa, que resultan del proceso de reducción y las cuales forman especies insolubles (en este trabajo se designan como “lodos residuales”)

Las constantes termodinámicas usadas en la construcción de los diagramas se tomaron de la literatura (Baes y mesmer, 1986; Stumm y Morgan, 1996). En el anexo A se presentan la metodología que se emplea para construir todos los diagramas de zona de predominio que se presentan en este capítulo.

2.2 Resultados y discusión

2.2.1 Especies químicas predominantes del Cr (VI) en solución acuosa.

Las especies químicas de cromo hexavalente en solución acuosa presentan una dependencia del pH del medio así como de la concentración de este ion. La distribución más probable es la que se muestra en la Figura 2.1. En ésta se puede observar que el Cr(VI) no presenta ninguna especie insoluble aún a valores alcalinos altos de la solución. Esta característica es la que precisamente hace que este metal en este estado de oxidación sea extremadamente móvil, por lo que es necesario modificar su estado de oxidación para poder removerlo de la fase líquida. Asimismo, el Cr(VI) no muestra la posible formación de especies insolubles al formar compuestos con hidróxidos, por lo que los métodos clásicos de tratamiento de aguas residuales directos de precipitación química para eliminar metales pesados de las aguas no aplican con el Cr(VI).

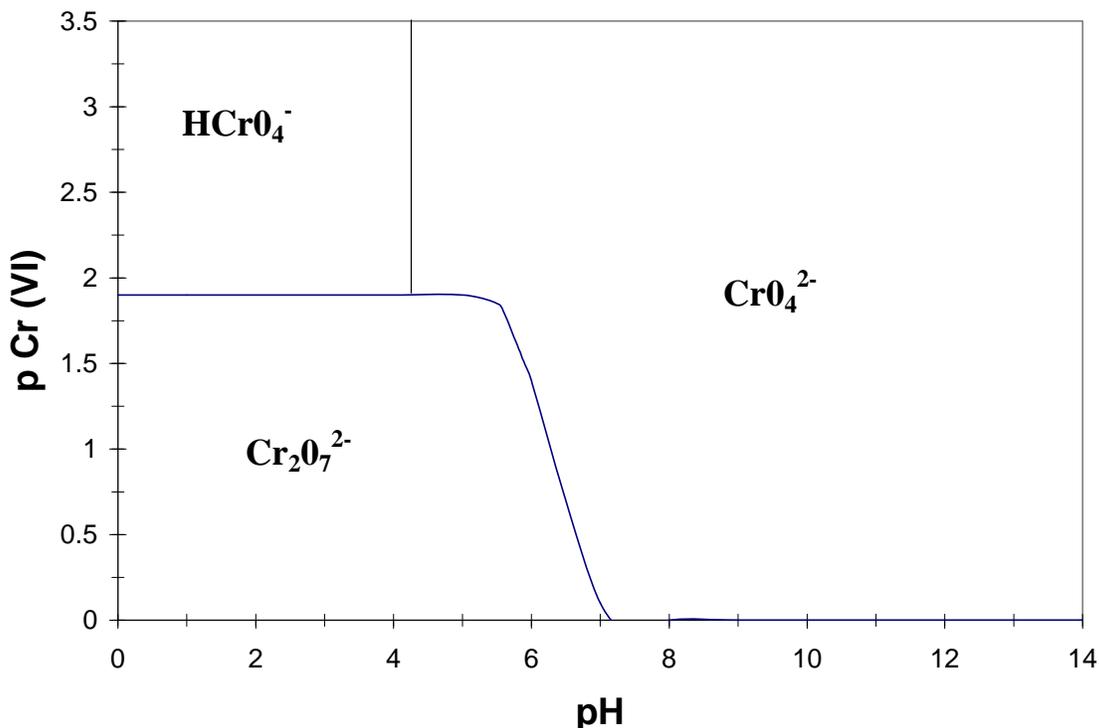
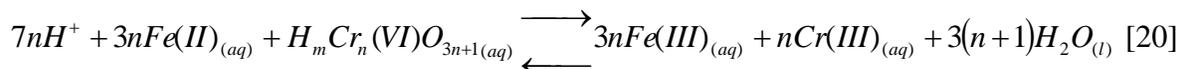


Figura 2.1. Diagrama de zona de predominio para las especies químicas de Cr(VI) en solución acuosa. En este diagrama $p\text{Cr(VI)} = -\log[\text{Cr(VI)}]$. Las constantes termodinámicas para la construcción del diagrama fueron tomadas de Baes y Mesmer, 1986 y Stumm y Morgan, 1996.

Es importante mencionar que en trabajos de investigación científica publicados (Goeringer *et al.*, 2000) que tratan con la reducción de Cr(VI) es común el designar al Cr(VI) como una especie química que permanece constante sin tomar en cuenta las condiciones del medio, como el pH y la concentración de Cr(VI), que pueden estar cambiando con el tiempo. Por lo que, para que el proceso de reducción de Cr(VI) se lleve a cabo, resulta de gran relevancia el considerar la concentración de Cr(VI) inicial en el sistema así como el pH de la solución.

Se propone como una reacción general para el proceso de reducción de Cr(VI) a valores de pH menores a 4 la ecuación [20].



Si $pCr(VI) \leq 1.9$ $n = 2$ y $m = 0$, mientras que si $pCr(VI) \geq 1.9$ entonces $n = 1$ y $m = 1$. En el intervalo de pH de 4 a 7, se establece un equilibrio entre CrO_4^{2-} y $Cr_2O_7^{2-}$. A valores de pH mayores a 7 solo el CrO_4^{2-} estará presente en la solución acuosa.

Si se observa la ecuación [20] se puede ver que para que la reacción se desplace a la derecha entonces es necesario el proveer de una manera continua protones para mantener el pH a un valor óptimo. En las condiciones encontradas en este trabajo este valor es de 2 unidades. Bajo estas condiciones la reacción de reducción es rápida, mientras que para valores de pH mayores la reacción se vuelve muy lenta.

2.2.2 Especies químicas en el sistema Fe(II)-Cr(VI) y Fe(III)-Cr(III)

Como se describió previamente el Cr(VI) no forma especies insolubles en soluciones acuosas. En contraparte, el cromo en estado trivalente puede formar especies químicas insolubles, por lo que al tenerlo en estado de oxidación Cr(III) es posible removerlo de la solución acuosa.

En la Figura 2.2 se muestra el diagrama de zona de predominio de las especies de Cr(III) en solución acuosa. Se puede notar que hasta valores de pH de 4 el Cr(III) estará en forma de ión Cr^{3+} .

A partir de ese valor de pH y hasta un valor de 8.5 se observan la presencia de hidroxocomplejos, hasta llegar a la especie química que muestra la mayor insolubilidad con $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{ac})}$ - $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ en el intervalo de 8.5 a 10 unidades de pH. Sin embargo, si se incrementa el pH de la solución acuosa se observa como la especie química $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ tenderá a tener mayor solubilidad por lo que la concentración de cromo en la fase líquida será mayor.

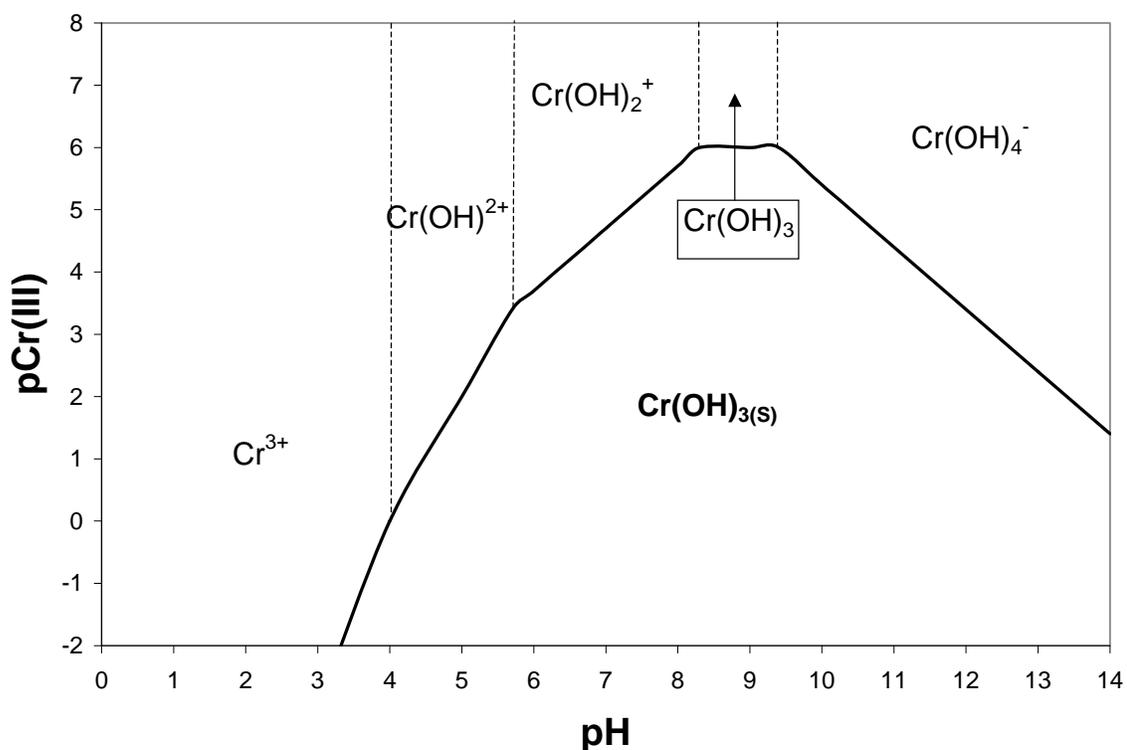
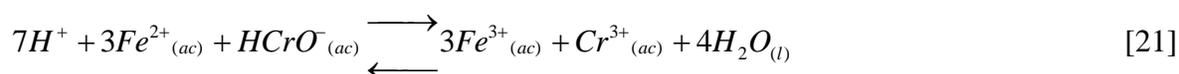


Figura 2.2. Diagrama de zona de predominio de las especies químicas de Cr(III) en función del pH en solución acuosa. En este diagrama $p\text{Cr}(\text{III}) = -\log[\text{Cr}(\text{III})]$. Las constantes termodinámicas para la construcción del diagrama fueron tomadas de Baes y Mesmer, 1986 y Stumm y Morgan, 1996

En este trabajo experimental se ha comprobado que la reacción de reducción de Cr(VI) se lleva a cabo a valores bajos de pH. Estos datos concuerdan con reportes recientes en los cuales la velocidad de reducción de Cr(VI) a Cr(III) empieza a ser mayor a valores menores de pH 3.7. Por lo tanto, valores por debajo de 3.0 pH unidades son necesarios para acelerar las velocidades de reducción en solución acuosa (Jardine *et al.*, 1999).

En las condiciones experimentales, el proceso de remoción de Cr(VI) involucra las reacciones [21], [22] y [23]:



Las especies químicas de Fe(II) y Fe(III) consideradas en la reacción [21] son las predominantes de acuerdo a los diagramas de zona de predominio que se presentan en las Figuras 2.3 y 2.4

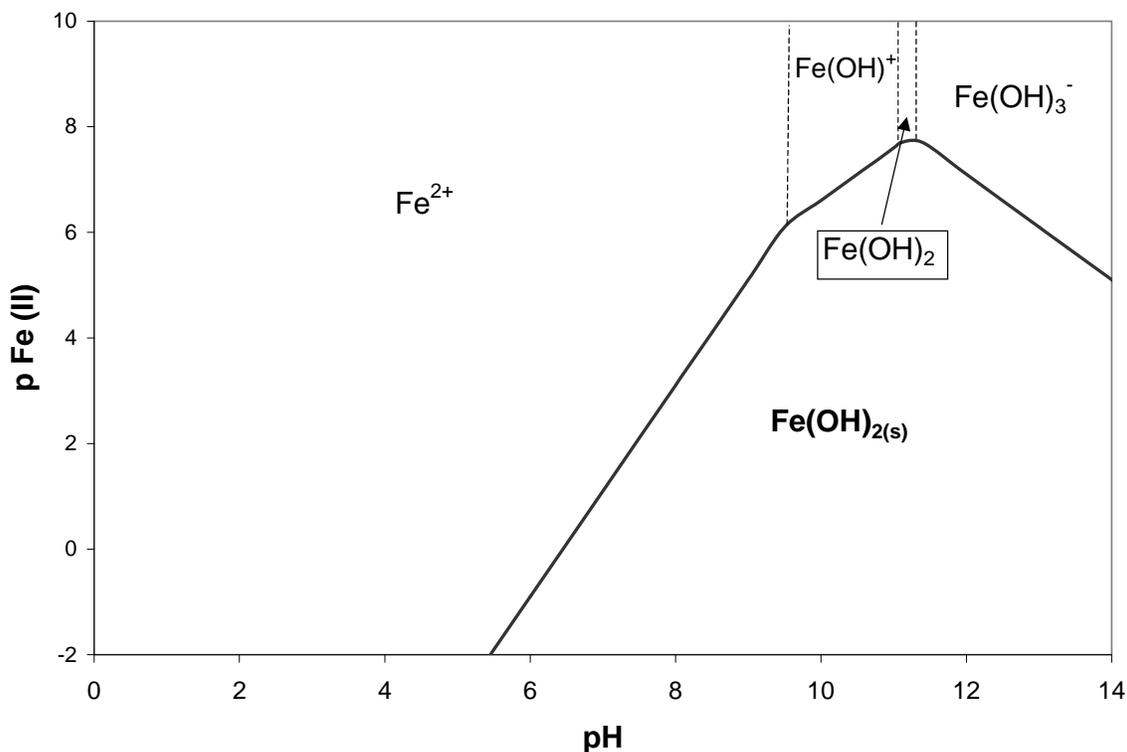


Figura 2.3 Diagrama de zona de predominio de las especies químicas de Fe(II) en función del pH en solución acuosa. En este diagrama $pFe(II) = -\log[Fe(II)]$ Las constantes termodinámicas para la construcción del diagrama fueron tomadas de Baes y Mesmer, 1986 y Stumm y Morgan, 1996

La Figura 2.3 indica que el rango de mayor insolubilidad del Fe(II) es el que se establece con la especie química Fe(OH)₂, la cual está en equilibrio Fe(OH)_{2(ac)}-Fe(OH)_(s) en el intervalo de 10 a 11. Una vez que se alcanza el punto de mayor insolubilidad y se incrementa el pH del medio acuoso se formarán nuevas especies químicas las cuales tienen una mayor solubilidad.

En esta Figura se puede apreciar que para valores ácidos el Fe²⁺ se encuentra como un ión, mientras que para valores alcalinos éste forma hidroxocomplejos, los cuales forman una fase sólida, la cual puede ser separada del medio acuoso.

Para las condiciones del trabajo experimental presentado teniendo un valor de pH de 2 unidades se puede inferir con la ayuda de la Figura 2.3 que la especie que reacciona con el Cr(VI) es Fe^{2+} .

La Figura 2.4 muestra las zonas de predominio de las especies químicas del Fe(III) como una función del pH. Se observa que para valores ácidos el ión Fe^{3+} se encuentra en forma libre, si se compara con el rango donde el ión Fe^{2+} se encuentra en forma libre se puede observar que el ión Fe^{3+} , sólo estará en forma libre hasta valores de pH 2.5, mientras que el ión ferroso estará en esa forma hasta valores de pH de 8.5 unidades.

En esta Figura se observa que la mayor insolubilidad se presenta cuando estén en equilibrio las especies $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{ac})}$ - $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{S})}$, es decir en el intervalo de pH de 6 a 10. A partir de valores más allá de pH 10 se muestra que la especie química $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, tenderá a solubilizarse rápidamente, por lo que la concentración de hierro se incrementará en solución acuosa a valores de pH alcalinos.

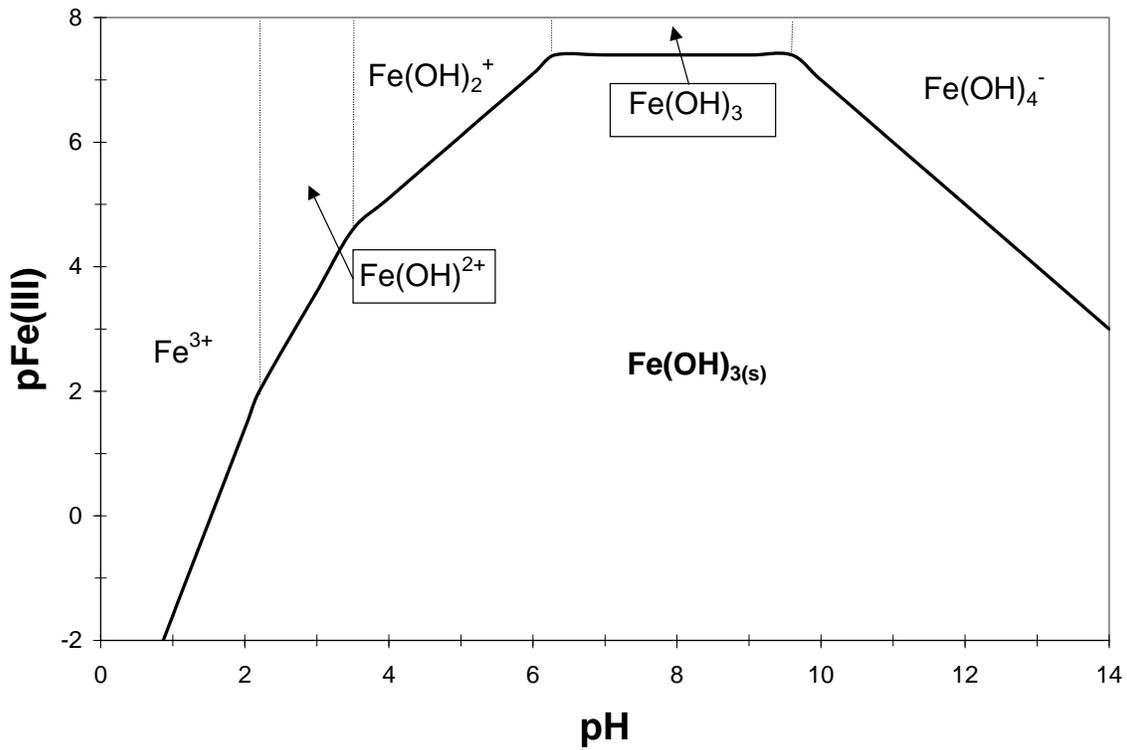
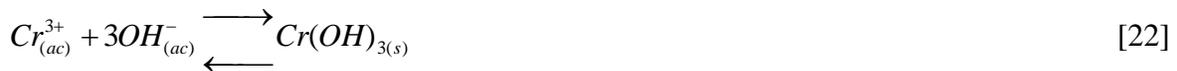


Figura 2.4 Diagrama de zona de predominio de las especies químicas de Fe(III) en función del pH en solución acuosa. En este diagrama $pFe(III) = -\log[Fe(III)]$ Las constantes termodinámicas para la construcción del diagrama fueron tomadas de Baes y Mesmer, 1986 y Stumm y Morgan, 1996

Una vez que la reducción de Cr(VI) se lleva a cabo, el pH de la solución acuosa debe incrementarse para formar las especies insolubles establecidas en las ecuaciones [22] y [23]. Estos precipitados forman los lodos residuales del proceso



y



2.2.3. Condiciones de pH óptimas para la precipitación.

Si se analizan las Figuras 2.2 y 2.4, los valores óptimos de pH para formar especies insolubles se encuentran en el intervalo de 8.5 a 10.0, también es posible precipitar el exceso de Fe(II) que se haya añadido a la solución, como se muestra en la Figura 2.3. Es importante notar que a valores de pH mayores a 10.0, la solubilidad de $Cr(OH)_{3(s)}$ y del $Fe(OH)_{3(s)}$ se incrementa, por lo que para mantener una cantidad mínima de iones en la solución acuosa es importante el mantener el control de la adición de solución alcalina usada para incrementar el valor de pH.

2.2.4 Condiciones de pH para la redisolución del precipitado

Una vez que se tiene la formación de especies insolubles, tal como lo indican las ecuaciones [22] y [23], se debe de mantener el pH en el intervalo de menor solubilidad. La termodinámica predice que las especies químicas de cromo más estables son las polinucleares. La Figura 2.5 muestra como se modifica el diagrama de zona de predominio cuando se incorporan las especies polinucleares a la Figura 2.2.

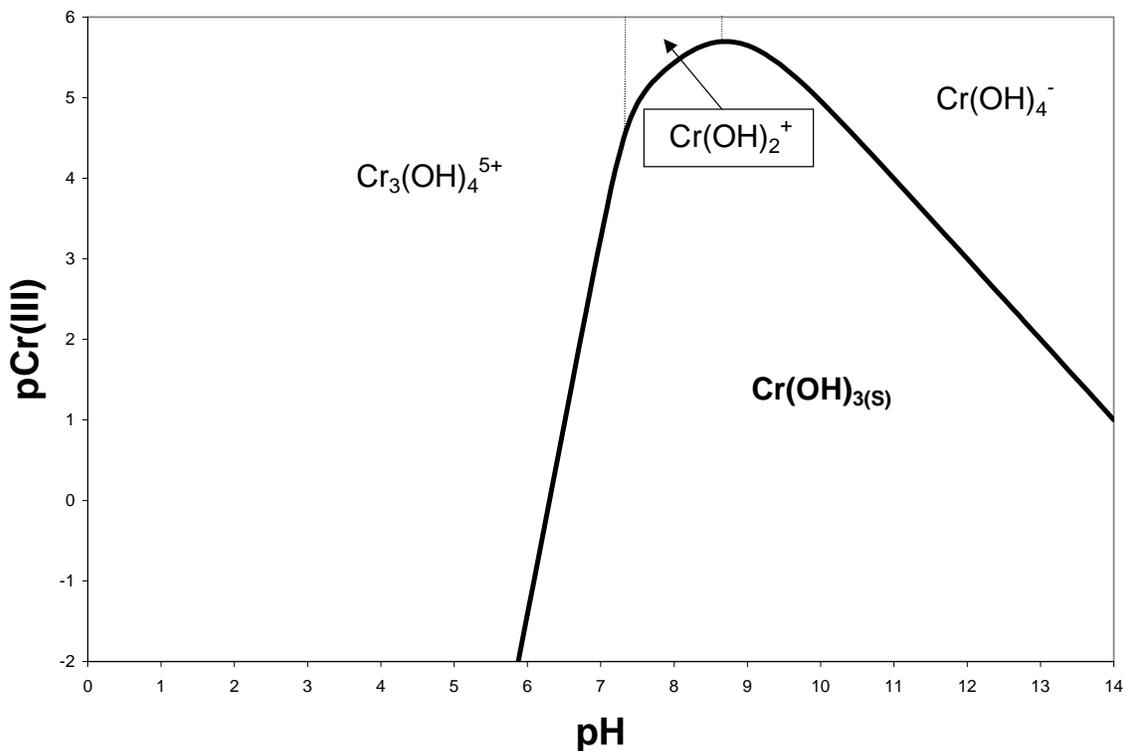


Figura 2.5 Diagrama de zona de predominio donde se muestra la presencia de compuestos polinucleares de Cr(III). Las constantes termodinámicas para la construcción del diagrama fueron tomadas de Baes y Mesmer, 1986 y Stumm y Morgan, 1996

El pH y el tiempo de contacto entre la fase sólida y la fase líquida pueden redissolver al cromo, tal como se presenta en la Figura 2.6.

El monómero de $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ es altamente reactivo y si se deja por lapsos de tiempo prolongados este se añeja, se polimeriza y da lugar a la formación de una material amorfo.

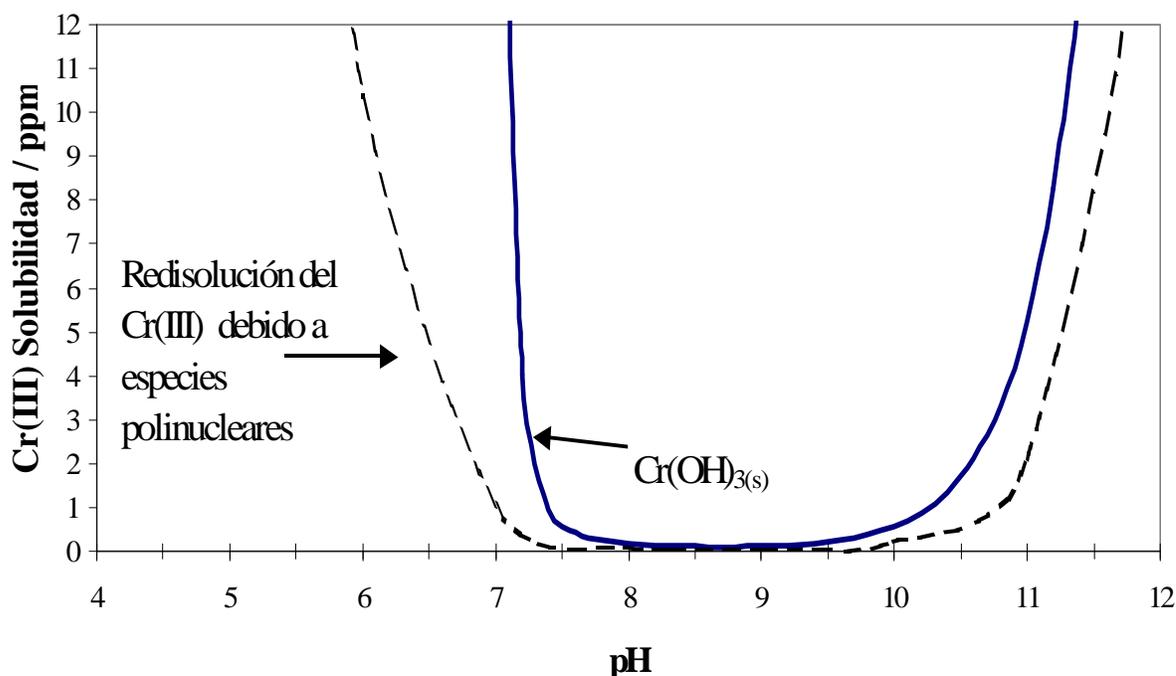


Figura 2.6 Diagrama de zona de predominio donde se muestra la re-disolución del cromo debido a la aparición de compuestos polinucleares de Cr(III). Las constantes termodinámicas para la construcción del diagrama fueron tomadas de Baes y Mesmer, 1986 y Stumm y Morgan, 1996

Se ha reportado que en el sistema Cr(III)-H₂O-H⁺, es posible la formación de especies polinucleares solubles de Cr(III); sin embargo, el tiempo para que esto ocurra es de 2 a 3 días (Avena *et al.*, 1996).

La Figura 2.6 muestra un diagrama cuando las especies polinucleares se toman en cuenta. Si se compara la Figura 2.2 y 2.6 se puede observar el efecto que se tiene con la formación de especies polinucleares, es el incremento en la solubilidad de Cr(OH)_{3(s)}. Esto es tan importante que reduce en aproximadamente 3 órdenes de magnitud la magnitud de la estabilidad de la especie Cr(OH)_{3(s)}.

De la discusión anterior, es relevante el hacer énfasis en que el intervalo de pH propuesto en este trabajo es el óptimo para la remoción de Cr(VI). Mas aún, el intervalo debe de mantenerse para poder proceder a la separación de la fase sólida formada, de otra forma este precipitado puede volver a disolverse en fase acuosa. Con los intervalos de pH que se han descrito es posible llegar a tener niveles de Cr(VI) en solución por debajo de los que establece la NOM-ECOL-001-1996.

La Figura 2.6 compara el equilibrio cuando se tienen en cuenta la formación de especies polinucleares y cuando éstas no están presentes. Se puede observar que la solubilidad del $\text{Cr(OH)}_{3(s)}$ se incrementa exponencialmente fuera del intervalo de pH 8.5 a 10.

Es posible concluir que una vez que se lleva a cabo la reducción y remoción de Cr(VI) de la solución acuosa es necesario separar la fase sólida formada (lodos) de la fase líquida (libre de Cr(VI)), con la finalidad de evitar que el añejamiento del lodo vuelva a incrementar la cantidad de cromo en fase líquida.

2.3 Efecto en el proceso de reducción de Cr(VI) a Cr(III) por la presencia de sulfatos.

Debido a que la reacción de reducción de Cr(VI) a Cr(III) se favorece en condiciones ácidas, y que para obtener dichas condiciones es necesario la adición de ácido sulfúrico se presumió que bajo ciertas condiciones pudiese existir la formación de compuestos sulfato-

ferroso tales como FeSO_4 y FeSO_4^+ . Por lo tanto, se procede a realizar un diagrama de zona de predominio en donde se establece en que casos la formación de dichos compuestos es posible. Asimismo, se indica las circunstancias experimentales en las cuales se trabajó, en el Anexo A se explica paso a paso la construcción de este tipo de diagramas y la forma en la cual se toman en cuenta las condiciones experimentales de adición de H_2SO_4 para tener un pH de 4 y 2 unidades respectivamente en el medio acuoso.

La Figura 2.7 muestra las especies químicas del Fe(II) en forma libre y en forma de hidroxocomplejo como una función del pH, asimismo se establece el equilibrio para la formación de FeSO_4 con cada una de las especies químicas del Fe(II).

Las líneas paralelas al eje de las abscisas muestran la cantidad de SO_4^{2-} que están en el medio acuoso bajo condiciones experimentales para tener un pH de 4 y 2 unidades respectivamente.

A partir de este diagrama se infiere que al menos un pSO_4 de 1.0 se requiere para tener la formación de FeSO_4 en el sistema. Esta condición no se alcanza en el intervalo de las condiciones experimentales realizadas.

Por otra parte, en la Figura 2.8 se muestran las especies químicas del Fe (III) en forma libre y cuando forma hidroxocomplejos cuando el pH del medio se incrementa.

Existen diferencias entre las condiciones de pH donde el Fe(II) y Fe(III) están en forma libre y cuando forman hidroxocomplejos. Mientras que el Fe(II) puede estar en forma de Fe^{2+} hasta valores más allá de 8 unidades de pH, el Fe(III) en forma de Fe^{3+} , empieza a formar hidroxocomplejos a valores pequeños de pH, no llegando a valores de 3 unidades de pH. En la Figura 2.7 se observa que para la formación del FeSO_4^+ se necesita tener un pSO_4 de 1.98.

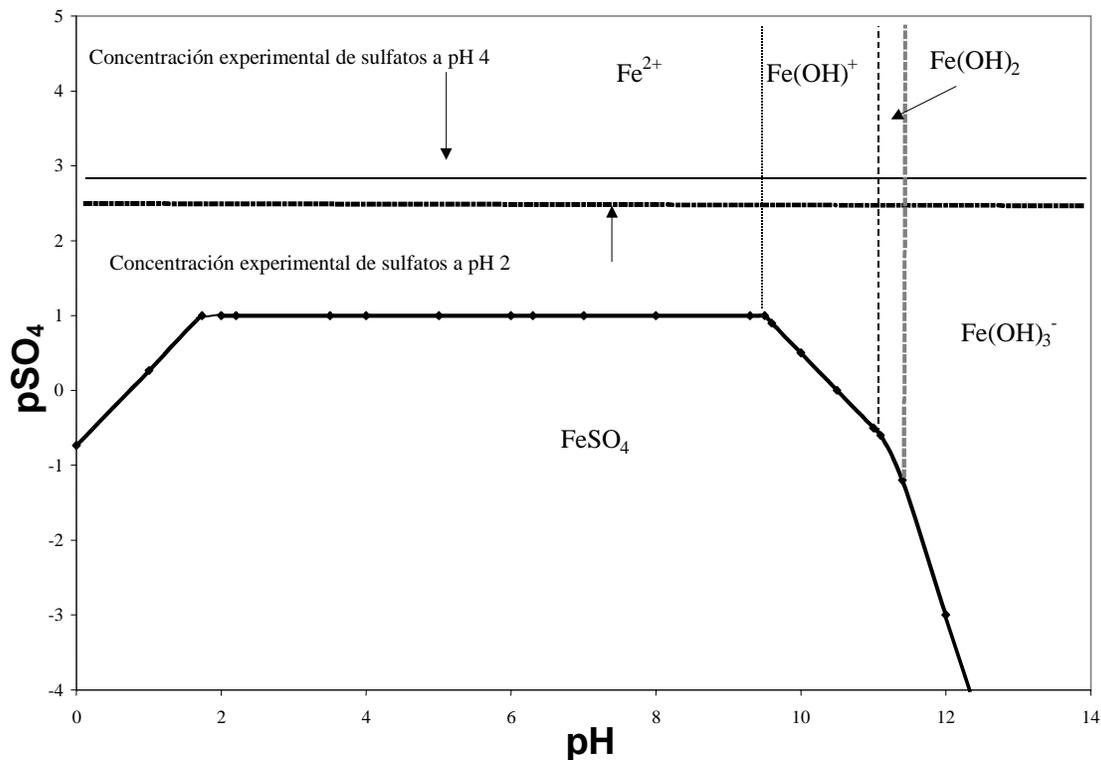


Figura 2.7 Diagrama de zona de predominio donde se muestra la presencia de compuestos sulfatos y hierro(II) en las condiciones de trabajo experimental. Las constantes termodinámicas para la construcción del diagrama fueron tomadas de Baes y Mesmer, 1986 y Stumm y Morgan, 1996

Las probabilidades de una formación de compuestos Fe-SO₄ son mayores cuando se tiene la especie química de Fe(III), ya que el equilibrio de formación de especies FeSO₄⁺ esta mas cerca que la especie FeSO₄ con el Fe(II). Es importante notar que el equilibrio de formación FeSO₄-Fe²⁺ es muy grande y va desde 2 hasta casi 10 unidades de pH. En el caso de FeSO₄⁺ el punto más alto del equilibrio de formación de especies se da en un intervalo pequeño de 1.5 a 2.5 unidades de pH y con la especie química Fe(OH)²⁺.

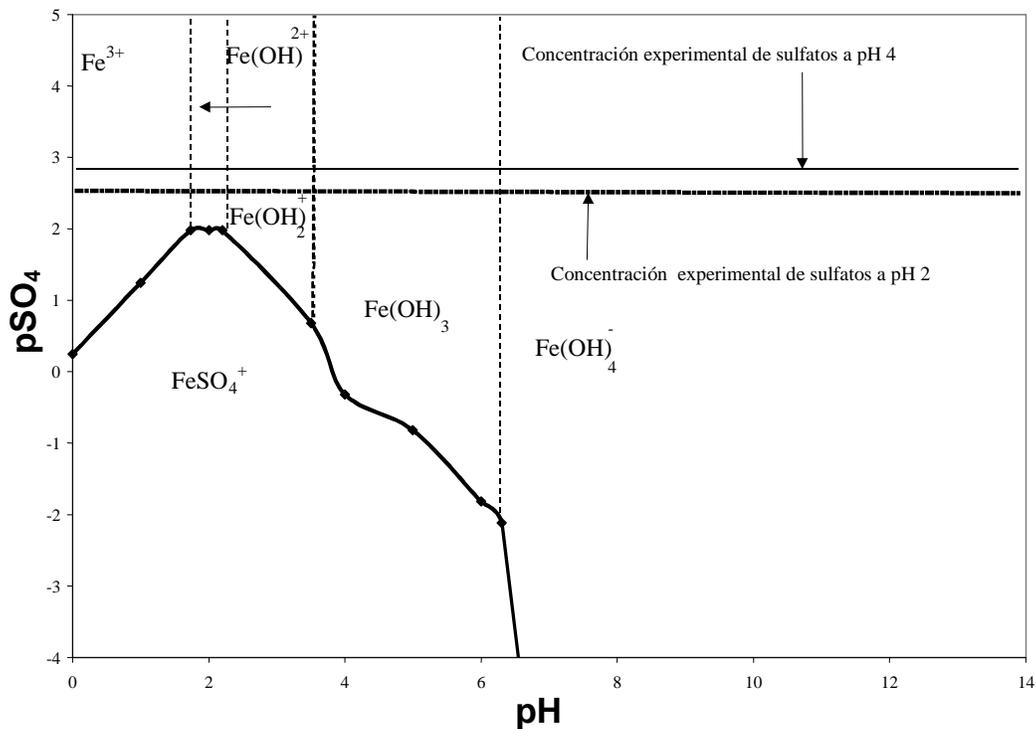


Figura 2.8 Diagrama de zona de predominio donde se muestra la presencia de compuestos sulfatos y hierro (III) en las condiciones de trabajo experimental. Las constantes termodinámicas para la construcción del diagrama fueron tomadas de Baes y Mesmer, 1986 y Stumm y Morgan, 1996

De este análisis se puede concluir que la formación de FeSO_4 y FeSO_4^+ como especies químicas en solución no tienen un efecto importante en el proceso de reducción de Cr(VI) a Cr(III). Por lo que, la presencia de sulfatos en el medio acuoso a las condiciones de trabajo no forman parte de la reacción de reducción de Cr(VI).

2.4 Resumen y recapitulación.

En este capítulo “estudio de las especies químicas presentes en la remoción de Cr(VI)” se describe la posible formación de especies químicas en los sistemas Cr(VI)-Fe(II)- SO_4 y Cr(III)-Fe(III)-(OH). Además, se observa que para que se lleve a cabo la remoción del Cr(VI) es necesario que se lleven a cabo dos procesos, siendo éstos:

- a) La reducción de Cr(VI) a Cr(III) y,
- b) La formación de especies insolubles de Cr(III) y Fe(III).

Asimismo, basados en la características químicas y termodinámicas de los sistemas Cr(VI)-Cr(III)- $\text{H}_2\text{O}-e^-$ y Fe(II)-Fe(III)- $\text{H}_2\text{O}-e^-$ se establecen las condiciones óptimas de pH para estudiar la reducción del Cr(VI) a Cr(III), la cual resulta ser de un pH de 2 unidades. También, se establece que para la remoción de las especies químicas insolubles de Cr(III) y Fe(III) de la solución acuosa, que resultan del proceso de reducción (en este trabajo se designan como “lodos residuales”), se requiere de un pH de 8.5 unidades.

Referencias del Capítulo

Capítulo 3.

**Estudio comparativo de la generación de lodos provenientes del
proceso de remoción de Cr(VI) presente en solución acuosa
empleando un método químico y un método electroquímico.**

3.1. Presentación

En este capítulo se muestran las condiciones experimentales que son necesarias para llevar a cabo la reducción de Cr(VI) a Cr(III) empleando Fe(II). Dicho proceso se lleva a cabo de dos formas distintas, en la primera de ellas, la cual se denomina tratamiento químico, se adiciona una sal química (sulfato ferroso) en estado sólido a la solución acuosa que contiene Cr(VI); en la segunda, designada como tratamiento electroquímico, se emplea un reactor electroquímico que contiene electrodos de hierro y que al paso de una corriente eléctrica libera iones ferrosos *in situ*.

Una vez que se tiene al Cr(III) es posible la formación de especies químicas insolubles (llamados “lodos”), mediante la adición de una solución básica (hidróxido de calcio). La cantidad de lodos que se generan por ambos métodos, químico y electroquímico, es distinta y esta servirá como un criterio de eficiencia para optar por aquel que genere la menor cantidad de lodos y que además cumpla con los límites de descarga de Cr(VI) indicados en la normatividad ambiental.

Asimismo, se muestran los resultados de las pruebas de sedimentación de los lodos generados por ambos métodos y los efectos que se tienen al agregar un polímero de alto peso molecular. Finalmente, se exponen los resultados de la caracterización (morfología y análisis elemental) de dichos lodos.

3.2 Materiales y métodos

La metodología que se implementó se ilustra en la Figura 3.1

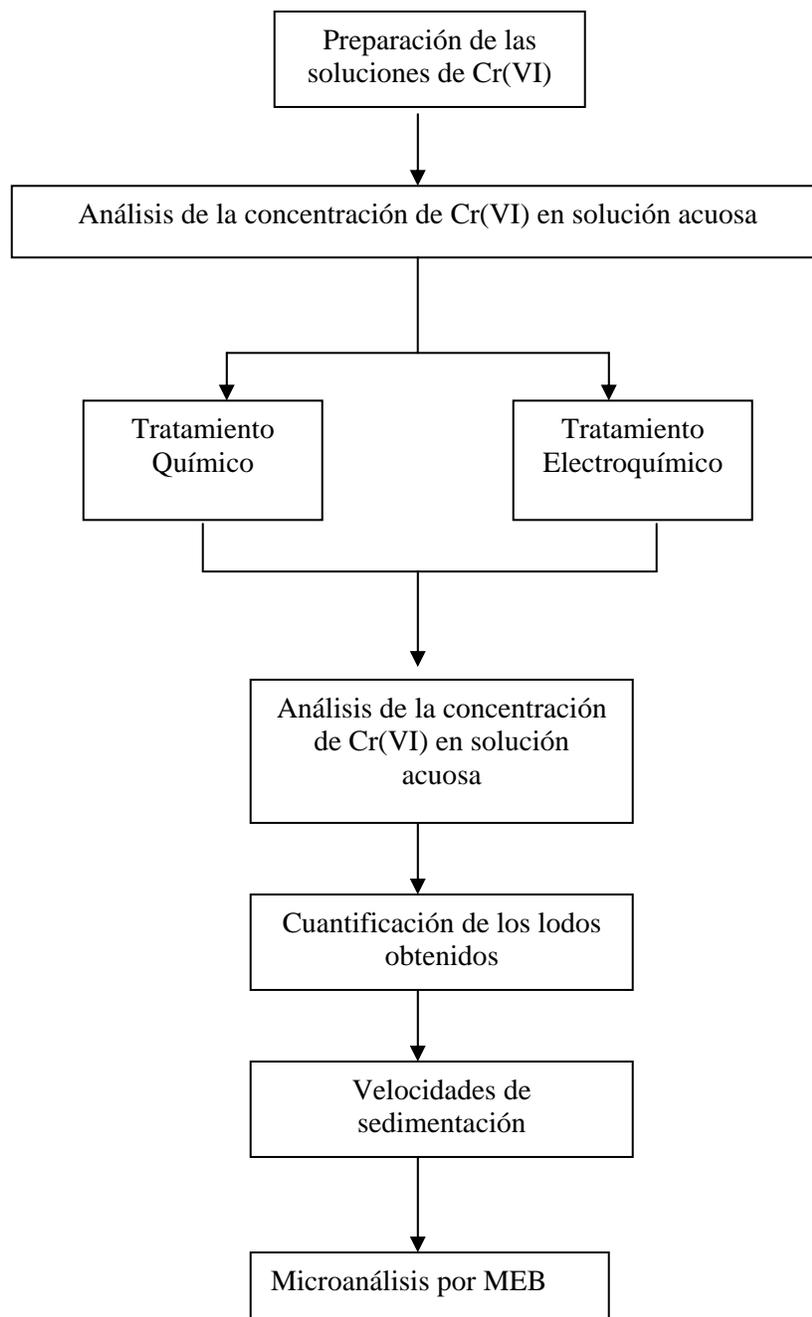
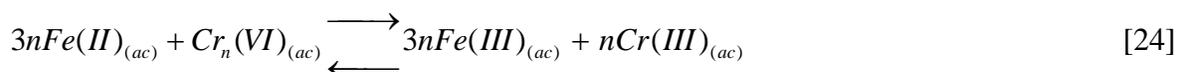


Figura 3.1. Metodología empleada para la comparación de un método químico y uno electroquímico en la remoción de Cr(VI) presente en solución acuosa.

3.2.1 Método químico de reducción de Cr(VI).

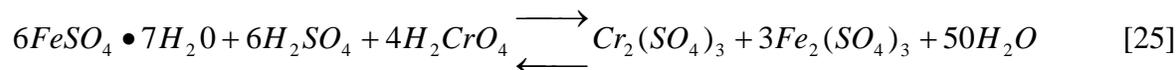
En esta sección se presentan los experimentos para realizar la reducción de Cr(VI) a Cr(III) empleando $\text{FeSO}_{4(s)}$, además se describe la generación de lodos residuales como resultado de la precipitación de Cr(III) y Fe(III) como especies insolubles.

Para la reducción de Cr(VI) a Cr(III) se utiliza como agente reductor sulfato ferroso (FeSO_4 , grado reactivo) a soluciones acuosas con concentraciones de 100, 200, 300 y 500 mgL^{-1} de Cr(VI), de acuerdo a la reacción general [24]:



donde $n = \{1,2\}$, dependiendo de la concentración de Cr(VI).

Para las condiciones de estudio se tiene la ecuación [25]



Para obtener como máximo una concentración de 0.5 mgL^{-1} de Cr(VI) en la solución acuosa al final del tratamiento, se añadieron distintas cantidades de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ siendo

estas: la estequiométrica indicada en la ecuación [25], un 50 % y un 100 % más de esa cantidad.

Para llevar a cabo la reducción de Cr(VI) se utilizó un equipo de prueba de jarras (Jar Test) Phillips & Bird, este equipo tiene 6 cubas, cada una con capacidad de 2 litros y un sistema de agitación con paletas (Figura 3.2). En este estudio se añadió un litro de solución de Cr(VI) por cuba y la cantidad de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ correspondiente. El pH de la solución se mantuvo a 2 unidades agregando 10 ml de H_2SO_4 concentrado.

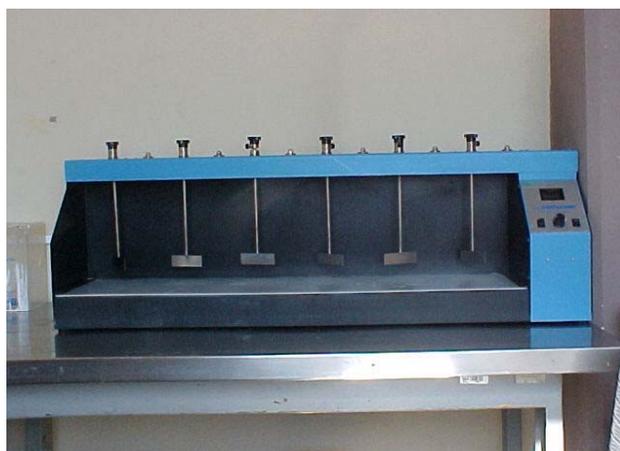


Figura 3.2. Equipo de prueba de jarras donde se llevó a cabo las pruebas de reducción de Cr(VI) empleando $\text{FeSO}_{4(s)}$.

3.2.2 Método electroquímico de reducción de Cr(VI)

En esta sección se presentan los experimentos para realizar la reducción de Cr(VI) a Cr(III) empleando un reactor electroquímico, además se describe la generación de lodos residuales como resultado de la precipitación de Cr(III) y Fe(III) como especies insolubles.

En este caso, la cantidad requerida de iones Fe^{2+} , necesarios para reducir al Cr(VI) a Cr(III), son suministrados a la solución acuosa por medio de la disolución electroquímica de electrodos de acero al carbón. La disolución del metal es inducida electroquímicamente aplicando una densidad de corriente de 50 Am^{-2} , empleando una fuente de poder de corriente directa.

Este proceso se llevó a cabo un reactor de flujo ascendente provisto de electrodos de acero al carbón, el arreglo de los electrodos consta de 62 platos, donde 31 trabajan como ánodo y el resto como cátodo (Figura 3.3). Estos electrodos (ánodo y cátodo) se encuentran alternados en serie. El área de cada electrodo es de 0.001883 m^2 , el área total de 0.09415 m^2 . El empaque se introduce una columna de acrílico de 1.20 m de altura con un diámetro de 0.064 m. La columna de acrílico está provista de 4 puertos de muestreo a distancias iguales de 25 cm cada una. La cantidad de líquido que se hace circular es de 20 L.

El flujo se regula por la parte inferior de la columna con la ayuda de una bomba peristáltica marca Master Flex tipo easy load modelo 7518-60. Durante el proceso se mantiene constante el pH de entrada de la solución a un valor constante de 2 unidades el cual se monitorea constantemente con un potenciómetro marca OAKTON. La intensidad de corriente es suministrada con un rectificador de corriente marca Galvatez y se mantiene operando a 5 A y con un potencial de 6-7 V, las mediciones de la intensidad de corriente y la diferencia de potencial se realizaron utilizando un multímetro digital OTTO modelo OTTO50.

La Figura 3.3 muestra esquema del reactor electroquímico, la Figura 3.4 un plano del reactor electroquímico, mientras que la Figura 3.5 muestra dos fotografías del reactor electroquímico empleado en la reducción de Cr(VI).

El reactor electroquímico permite dos modos de operación: por lotes y en continuo. Cuando se opera por lotes, el reactor se llena con un volumen de 3.0 L de una solución acuosa que contiene Cr(VI) y se aplica la corriente directa hasta que se obtienen concentraciones en la solución acuosa de Cr(VI) menores a 0.5 mgL^{-1} . Cuando el reactor se opera en forma continua el flujo de la solución que va a ser tratada se regula por medio de una bomba peristáltica que se localiza al inicio de la columna del reactor.

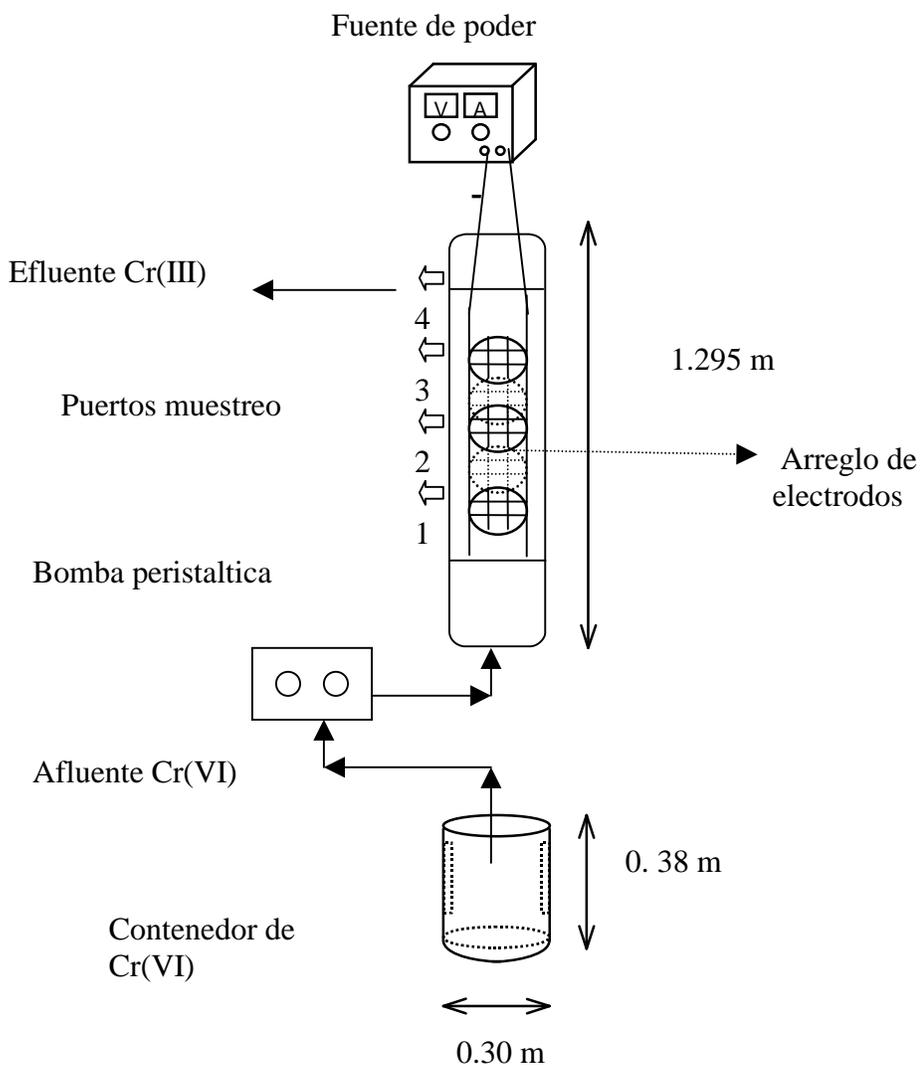


Figura 3.3. Diagrama del reactor electroquímico de flujo ascendente empleado para la reducción del Cr(VI) a Cr(III)



a)

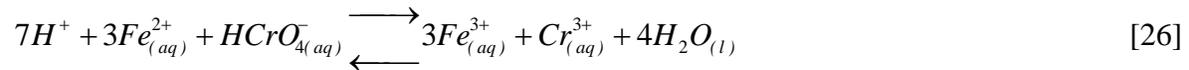


b)

Figura 3.5. Reactor electroquímico empleado para la reducción en continuo de Cr(VI). a) Vista del reactor completo y b) Vista del reactor en la parte superior donde se aprecia el último puerto de muestreo.

La variación teórica de la concentración de Cr(VI), $[Cr(VI)](t)$, que esta en la solución durante el transcurso del tratamiento electroquímico se puede estimar de la manera que se muestra a continuación:

La variación del numero de moles de cromo hexavalente, que queda en la solución, como una función del tiempo de tratamiento, $n_{Cr(VI)}(t)$, se puede obtener a través de la diferencia entre el número inicial de moles de Cr(VI) presentes en solución, $n_{Cr(VI)}^0$, y el número de moles de Cr(VI) que están siendo reducidas, $n_{Cr(VI)}^{reac.}(t)$, debido a la reacción Red-Ox [26] con los iones Fe(II) que están siendo liberados del ánodo a la solución cuando se aplica una corriente directa en el electrodo.



La ecuación [27] muestra esta relación.

$$n_{Cr(VI)}(t) = n_{Cr(VI)}^0 - n_{Cr(VI)}^{reac.}(t) \quad [27]$$

donde: $n_{Cr(VI)}^{reac.}(t)$ esta directamente relacionado con el número de moles de Fe(II), $n_{Fe(II)}(t)$ electroquímicamente obtenidas. Por lo tanto, considerando la información estequiométrica de la reacción [26] y asumiendo un 100% de eficiencia, se llega a [28]

$$n_{Cr(VI)}(t) = n_{Cr(VI)}^0 - \frac{n_{Fe(II)}(t)}{3} \quad [28]$$

Debido a que los iones Fe(II) están pasando a la solución acuosa de acuerdo a [29], por lo que se puede emplear la ley de Faraday para relacionar $n_{Fe(II)}(t)$ con respecto a la corriente aplicada (i), como se indica en [30].



$$n_{Fe(II)}(t) = \frac{i}{zF} t \quad [30]$$

Donde z = estado de oxidación en la disolución y

F = Constante de Faraday (96500 C mol^{-1})

Substituyendo [30] en [28] se tiene [31]

$$n_{Cr(VI)}(t) = n_{Cr(VI),0} - \frac{i}{3zF} t \quad [31]$$

Multiplicando [31] por la masa atómica del cromo (M_{Cr}), y dividiendo entre el volumen de la solución (V) se obtiene [32]

$$[Cr(VI)](t) = [Cr(VI)]_0 - \frac{M_{Cr} i}{3zFV} t \quad [32]$$

Donde $[Cr(VI)](t)$ es la variación de la concentración de $Cr(VI)$ y $[Cr(VI)]_0$ es la concentración inicial ($t = 0$).

Considerando las condiciones experimentales ($i = 5$ A y $V = 3$ L), las constantes físicas se llega a la ecuación [33]

$$[Cr(VI)](t) / mgL^{-1} = [Cr(VI)]_0 / mgL^{-1} - 8.69 / mgL^{-1} \min^{-1} t \quad [33]$$

Es importante notar que en la deducción de [33] se asume que la reducción de $Cr(VI)$ se debe solamente al hierro que se libera anódicamente.

3.2.3 Cuantificación de lodos generados

La reacción de reducción de $Cr(VI)$ a $Cr(III)$ se lleva a cabo a valores de pH de 2 unidades. Una vez que ocurre la reacción redox en la solución acuosa se tienen presentes las especies químicas $Fe(III)$ y $Cr(III)$, sin embargo hay que formar los especies químicas insolubles para separarlas de la fase acuosa. Esto se logra ajustando el pH hasta valores de 8.5 (como

se muestra en la Figura 2.2), con una solución acuosa 1M de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ la cual se adiciona en el equipo de prueba de jarras donde se llevó a cabo la reacción de reducción de Cr(VI).

Una vez que se ajusta el pH, se procede a filtrar con papel filtro Whatman No.2 y la fase sólida se queda retenida sobre el papel. El lodo obtenido se lleva a una estufa marca Felisa a temperatura de 105 ± 5 °C por espacio de 2 horas.

Se procede a dejarlo en un desecador hasta que tenga la temperatura ambiente para después pesarlo en una balanza analítica marca Mettler Toledo modelo AB204-S.

3.2.4 Comportamiento de la sedimentación de lodos

En ingeniería ambiental es una práctica común el estimar la velocidad de sedimentación de los lodos (v_s) de una fase sólida (S) que está en el seno de una fase líquida, llenando una probeta graduada de 1L de la mezcla y leer el cambio de la altura (H) de S como una función del tiempo (t), por lo que v_s se puede estimar por la ecuación [34]:

$$v_s = \frac{dH}{dt} \quad [34]$$

Con el objetivo de incrementar la velocidad de sedimentación, y por ende la rapidez del proceso, a los lodos resultantes se les adicionaron 2 ml de polímero catiónico (0.5 g

polímero/100ml H₂O). Asimismo se describe el comportamiento del lodo producido bajo dos condiciones con y sin la adición de polímero en la mezcla.

3.2.5 Caracterización de los lodos obtenidos

Los lodos obtenidos se analizaron mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en Inglés). Asimismo se utilizó la fluorescencia de rayos X para obtener un microanálisis de la muestra (mediante una probeta EDAX).

Este estudio se realizó en un microscopio electrónico Phillips XL-30. Mediante el uso de la técnica de microscopía fue posible obtener microfotografías que describen la morfología de los lodos así como información química relevante de ellos.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Cantidad de lodos generados por el método químico.

La Tabla 3.1 presenta la cantidad de lodo obtenido empleando el método químico para la reducción del Cr(VI). Asimismo, se presentan los resultados de los análisis de la concentración de Cr(VI) al final de cada uno de los tratamientos en la fase acuosa. En el Anexo B se presentan los datos del peso obtenido por triplicado del método de reducción químico.

De los resultados presentados en la Tabla 3.1 se puede apreciar cómo para obtener concentraciones finales en todas las soluciones acuosas de Cr(VI) menores a 0.5 mgL^{-1} (límite máximo permitido en la normatividad ambiental), es necesario, agregar una mayor cantidad de $\text{FeSO}_{4(s)}$ a la indicada por la relación estequiométrica.

Tabla 3.1. Cantidad de lodo promedio obtenido mediante el método químico de reducción de Cr(VI) a Cr(III).

Concentración inicial de Cr(VI) / (mgL^{-1})	Concentración final de Cr(VI) / (mgL^{-1})	Cantidad añadida de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / (gL^{-1})	Peso promedio / (g)
100 ± 1.61	10 ± 0.79	0.96	1.52 ± 0.02
	1 ± 0.04	1.44	1.75 ± 0.01
	< 0.5	1.92	1.99 ± 0.01
200 ± 0.70	8.3 ± 0.30	1.92	1.91 ± 0.01
	1.1 ± 0.15	2.88	2.05 ± 0.02
	< 0.5	3.84	2.36 ± 0.01
300 ± 1.79	7.6 ± 0.40	2.88	2.10 ± 0.01
	0.91 ± 0.20	4.32	2.42 ± 0.01
	< 0.5	5.76	2.87 ± 0.01
500 ± 1.62	9.8 ± 0.56	4.82	4.26 ± 0.01
	1 ± 0.10	7.23	5.01 ± 0.01
	< 0.5	9.64	5.32 ± 0.01

3.3.2 Cantidad de lodos obtenidos por el método electroquímico.

La Tabla 3.2 presenta la cantidad de lodo obtenido empleando el método electroquímico para la reducción del Cr(VI). Asimismo, se presentan los resultados de los análisis de la concentración de Cr(VI) al final de cada uno de los tratamientos en la fase acuosa. En el Anexo B se presentan los datos del peso obtenido por el método de reducción electroquímico.

Tabla 3.2. Cantidad de lodo promedio obtenido mediante el método electroquímico de reducción de Cr(VI) a Cr(III).

Concentración inicial de Cr(VI) / mgL^{-1}	Concentración final de Cr(VI) / mgL^{-1}	Peso promedio / g
100 ± 1.61	< 0.5	0.88 ± 0.01
200 ± 0.70	< 0.5	0.99 ± 0.01
300 ± 1.79	< 0.5	1.06 ± 0.01
500 ± 1.62	< 0.5	2.01 ± 0.01

3.3.2.1 Reducción del tiempo teórico de tratamiento electroquímico

Las cantidades teóricas de hierro necesario para reducir el Cr(VI) presente en el agua residual se calcularon mediante la ecuación [33]. Las Figuras 3.6 a 3.9 muestran las cantidades teóricas y experimentales que se obtuvieron al realizar los experimentos a distintas concentraciones iniciales de Cr(VI) presente en solución acuosa.

Es interesante observar que en todos los casos el tiempo requerido para alcanzar una concentración de Cr(VI) residual de menos de 0.5 mgL^{-1} es menor al tiempo estimado por los cálculos teóricos.

Para una concentración de 100 mgL^{-1} se necesita 25 % menos tiempo del calculado teóricamente. En el caso de las concentraciones de 200, 300 y 500 mgL^{-1} de Cr(VI) la diferencia que existe entre los cálculos teóricos y los datos experimentales es del 30, 28 y 47 % respectivamente.

Para poder dar una explicación a la diferencia que se observa entre los datos experimentales y los teóricos es necesario el proponer que además de las reacciones químicas y electroquímicas que han sido señaladas, pueden estar ocurriendo las reacciones electroquímicas [35] a [38], las cuales puede estar ocurriendo en la superficie del cátodo.

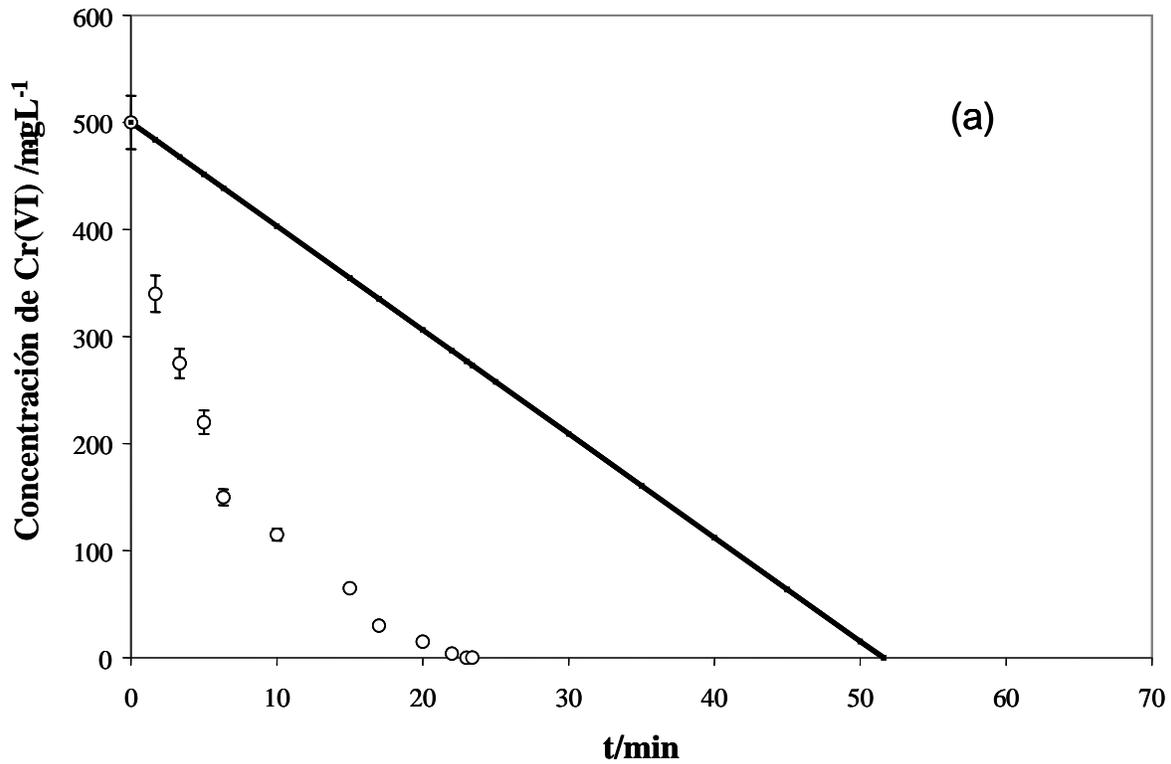


Figura 3.6. Comparación teórica (—) versus datos experimentales (O) para la remoción de Cr(VI) de la solución como una función del tiempo de tratamiento electroquímico. La concentración inicial de Cr(VI) es de 500 mgL⁻¹.

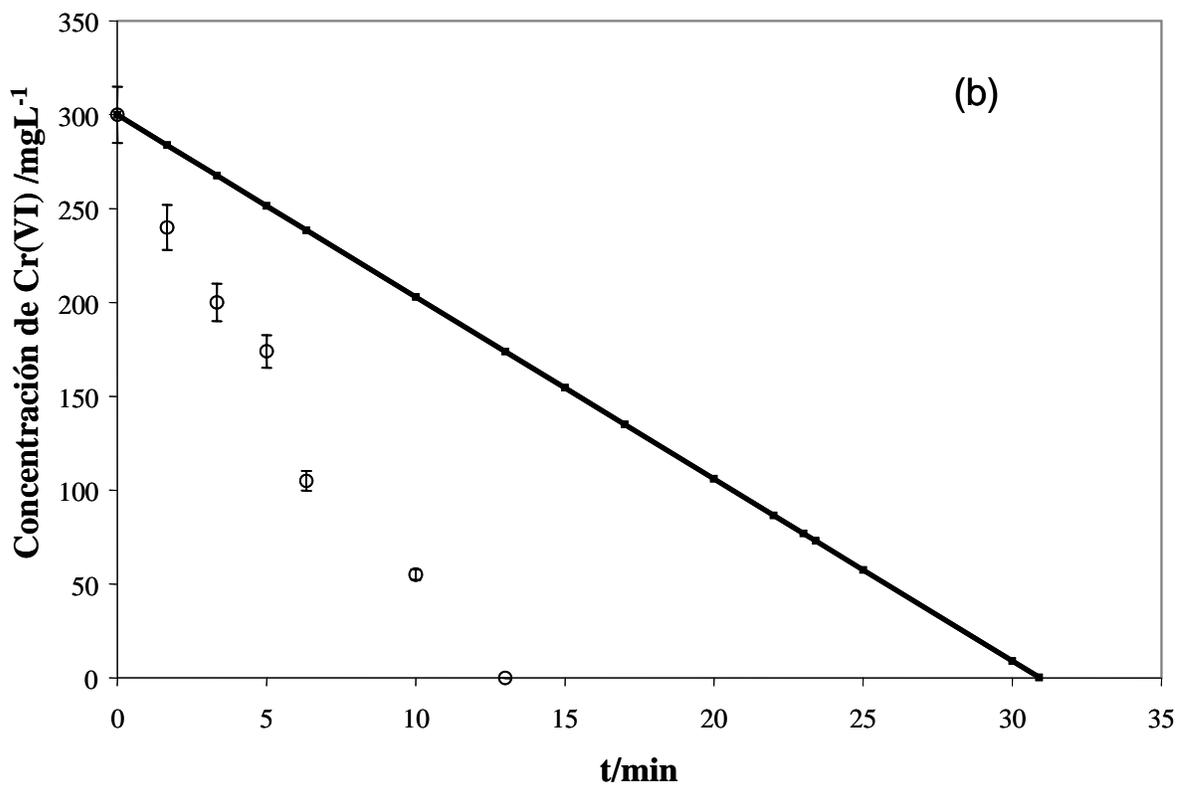


Figura 3.7. Comparación teórica (—) versus datos experimentales (O) para la remoción de Cr(VI) de la solución como una función del tiempo de tratamiento electroquímico. La concentración inicial de Cr(VI) es de 300 mgL⁻¹.

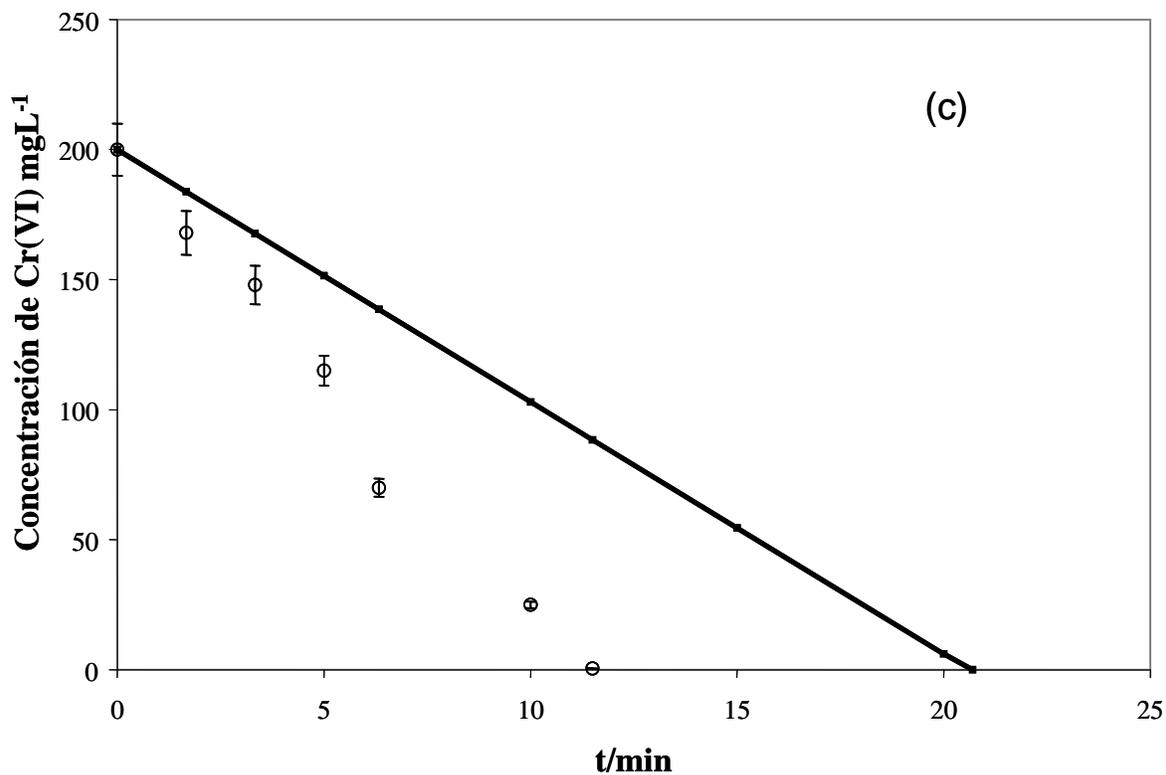


Figura 3.8. Comparación teórica (—) versus datos experimentales (O) para la remoción de Cr(VI) de la solución como una función del tiempo de tratamiento electroquímico. La concentración inicial de Cr(VI) es de 200 mgL⁻¹.

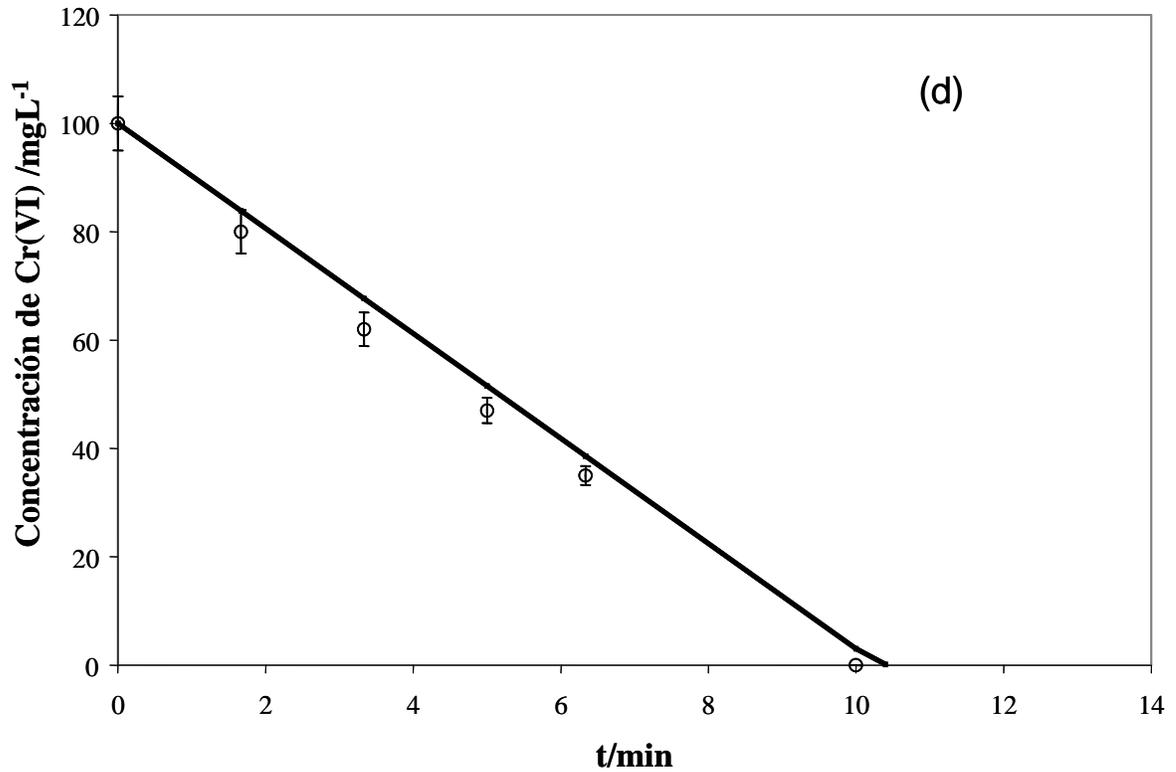
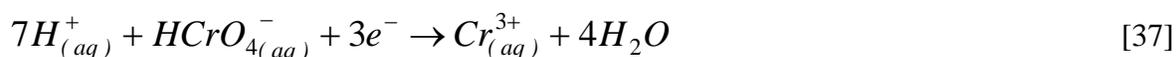


Figura 3.9. Comparación teórica (—) versus datos experimentales (O) para la remoción de Cr(VI) de la solución como una función del tiempo de tratamiento electroquímico. La concentración inicial de Cr(VI) es 100 mgL⁻¹.

De entre estas reacciones propuestas la ecuaciones [36] y [37] son de hecho relevantes, ya que en los potenciales que se ha trabajado experimentalmente ejercen un proceso adicional de reducción, lo que contribuye a incrementar la velocidad de reducción de Cr(VI). Si se observa detenidamente a la ecuación [37] se puede ver como se lleva a cabo una reducción de Cr(VI) en el cátodo.



Si se revisa los potenciales de electrodo, las ecuaciones [36] y [37] son termodinámicamente favorables de entre las listadas anteriormente. Consecuentemente, se deben de considerar como parte del mecanismo que se lleva a cabo para la reducción de Cr(VI) y que explica la disminución en el tiempo de reducción experimentalmente encontrado. Esta evidencia lleva a una situación en donde la economía del proceso, lo hace atractivo.

Por otra parte, como se tiene que utilizar menor cantidad de hierro para la reducción de Cr(VI) esto tiene un impacto directo en la generación de lodos residuales, con lo que la aplicación de un método electroquímico tienen un menor impacto ambiental.

3.3.3 Comparación de la cantidad de lodos producidos utilizando $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y el reactor electroquímico.

La Tabla 3.3 muestra una comparación de la cantidad de lodo obtenido empleando el método químico y el reactor electroquímico para la reducción del Cr(VI). Asimismo, se presentan los resultados de los análisis de la concentración de Cr(VI) al final de cada uno de los tratamientos en la fase acuosa. En el Anexo B se presentan los datos del peso obtenido por el método de reducción químico y electroquímico.

Tabla 3.3. Comparación de la cantidad de lodo obtenido mediante el método químico y el método electroquímico.

Tratamiento	Concentración inicial de Cr(VI) en solución acuosa / (mgL ⁻¹)	Concentración final de Cr(VI) en solución acuosa / (mgL ⁻¹)	Cantidad de FeSO ₄ añadida / (g L ⁻¹)	Peso del lodo seco / (g)
Químico*	100 ± 1.61	10 ± 0.79	0.96 ^s	1.52 ± 0.02
Químico*	100 ± 1.61	1 ± 0.04	1.44	1.75 ± 0.01
Químico*	100 ± 1.61	< 0.5	1.92	1.99 ± 0.01
Químico*	200 ± 0.70	8.3 ± 0.30	1.92 ^s	1.91 ± 0.01
Químico*	200 ± 0.70	1.1 ± 0.15	2.88	2.05 ± 0.02
Químico*	200 ± 0.70	< 0.5	3.84	2.36 ± 0.01
Químico*	300 ± 1.79	7.6 ± 0.40	2.88 ^s	2.10 ± 0.01
Químico*	300 ± 1.79	0.91 ± 0.20	4.32	2.42 ± 0.01
Químico*	300 ± 1.79	< 0.5	5.76	2.87 ± 0.01
Químico*	500 ± 1.62	9.8 ± 0.56	4.82 ^s	4.26 ± 0.01
Químico*	500 ± 1.62	1 ± 0.10	7.23	5.01 ± 0.01
Químico*	500 ± 1.62	< 0.5	9.64	5.32 ± 0.01
Electro químico **	100 ± 1.61	< 0.5	---	0.88 ± 0.01
Electro químico **	200 ± 0.70	< 0.5	---	0.99 ± 0.01
Electro químico **	300 ± 1.79	< 0.5	---	1.06 ± 0.01
Electro químico **	500 ± 1.62	< 0.5	---	2.01 ± 0.01

* Tiempos de tratamiento, en el caso del método electroquímico se observa en las figuras 3.9 a 3.9, donde el tiempo requerido del proceso de reducción en el método químico sólo requiere *ca.* 5 min en todos los casos.

** Operando al reactor en modo batch.

^s cantidad estequiométrica.

Al analizar los datos que se reportan en la Tabla 3.3 es posible observar que para una concentración inicial de 500 mgL^{-1} de Cr(VI) utilizando el método electroquímico se generan alrededor del 62 % menos lodos que cuando se compara con el método químico en una cantidad del doble de la requerida estequiométricamente para tener las mismas concentraciones de menos de 0.5 mgL^{-1} de Cr(VI) remanente en la solución acuosa.

Para el resto de las concentraciones iniciales de 300, 200 y 100 mgL^{-1} de Cr(VI) hay una reducción del 63, 57 y 56 % de reducción en la cantidad de lodos, para llegar a concentraciones menores de 0.5 mgL^{-1} de Cr(VI) en la fase acuosa.

Es importante remarcar que es necesario tener concentraciones máximas de $<0.5 \text{ mgL}^{-1}$ de Cr(VI) en la fase acuosa para poder cumplir con los límites máximos permitidos indicados en las normas ambientales NOM-ECOL-001 y NOM-ECOL-002.

3.3.4 Comportamiento de la sedimentación de lodos

Las pruebas de velocidad de sedimentación de los lodos, químicos y electroquímicos, se hicieron como se indica en la sección 3.2.4. Además, con el objeto de incrementar la velocidad de sedimentación obtenida, se realizaron pruebas con dos tipos de polímeros (marca, percol) de alto peso molecular de tipo catiónico y aniónico. Sin embargo, se encontró que cuando se añadía una cantidad de 2 mL^{-1} de polímero catiónico se incrementaba la velocidad de sedimentación, que en contraparte con el polímero aniónico no se observaba.

El inserto en la Figura 3.10 muestra las gráficas que describen la característica de asentamiento del lodo sin añadirle polímero. Se puede percibir que hay una tendencia similar para ambos tipos de lodo generados química y electroquímicamente. Obsérvese que cuando $\frac{dH}{dt} = 0$, se alcanza la zona de compresión. En el caso del lodo generado químicamente esta condición se alcanza, después de 30 minutos, mientras que para el lodo generado electroquímicamente solamente requiere 20 minutos, por lo que se observa una alcanza una reducción en el tiempo del 33%.

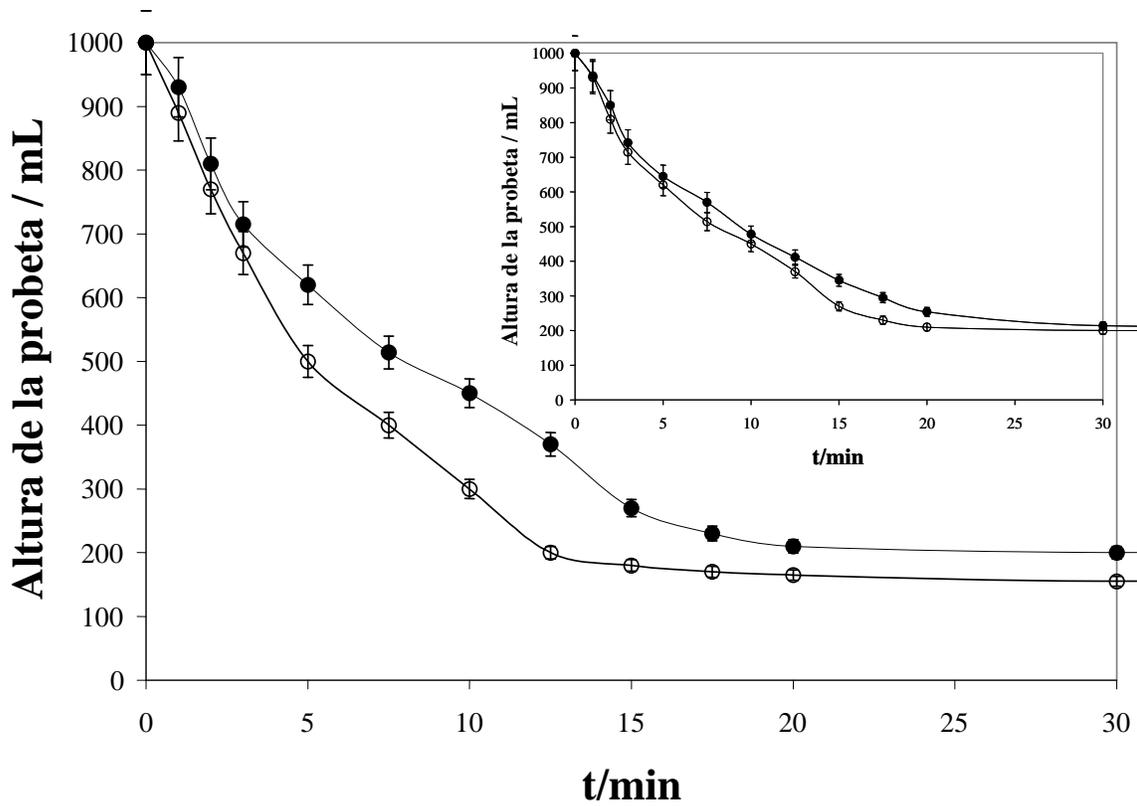


Figura 3.10. Variación del nivel del lodo en una probeta graduada como una función del tiempo para ambos: químico (●) y electroquímico (○) cuando se añade un polímero catiónico. El inserto muestra el comportamiento cuando no se añade el polímero.

Para incrementar la velocidad de sedimentación del precipitado, se añadieron a la mezcla 2 ml de polímero comercial por litro de mezcla. La Figura 3.10 muestra como la velocidad de sedimentación se incrementa cuando se añade el polímero. El efecto del polímero es el mismo para ambos tipos de lodos: disminuir el tiempo para alcanzar la zona de compactación. Se requieren 20 minutos para el lodo producido químicamente mientras que para el generado electroquímicamente solo se requieren 15 minutos, esto representa un 25 % menos tiempo.

La importancia de añadir el polímero es que se requerirá menos tiempo de residencia en un clarificador, por lo que la velocidad de todo el proceso se incrementa.

3.3.5 Caracterización de lodos del tratamiento químico.

La Figura 3.11 muestra un microfotografía de los lodos generados por el proceso químico, sin añadirle polímero. Se puede observar que esta morfología es diferente a la que presentan los lodos provenientes del tratamiento electroquímico. Mientras que en la que corresponde al tratamiento electroquímico se observan diversos tipos de agregados compuestos principalmente por tres tipos de partículas (agujas, bloques y esferas), en el caso de los lodos de tipo químico resulta ser un tipo de hojuela grande, sin otro tipo de compuestos que la formen.



Figura 3.11. Microfotografía de los lodos obtenidos por el método químico utilizando un aumento de 200 X.

Del microanálisis se pudo obtener la composición química del lodo. Se encontró que esta formado principalmente de hierro, cromo y calcio lo cual confirma que la formación de especies $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Cr}(\text{OH})_3$ están presentes en esta estructura.

3.3.6 Caracterización de lodos del tratamiento electroquímico.

En las Figuras 3.12 a 3.14 se presentan diferentes acercamientos en las microfotografías obtenidas a una muestra del lodo generado por métodos electroquímicos y al cual se le agregó 2 ml de polímero catiónico para acelerar la velocidad de sedimentación. La composición de sus correspondientes microanálisis de rayos X se presenta en la Tabla 3.4.

La Figura 3.12 muestra una microfotografía con un acercamiento de 200 aumentos en donde se puede reconocer tres tipos diferentes de estructuras sólidas. En el fondo aparecen estructuras rectangulares como bloques, arriba de éstos se encuentran cilindros alargados que parecen agujas y en la parte superior se encuentran puntos de forma esférica.

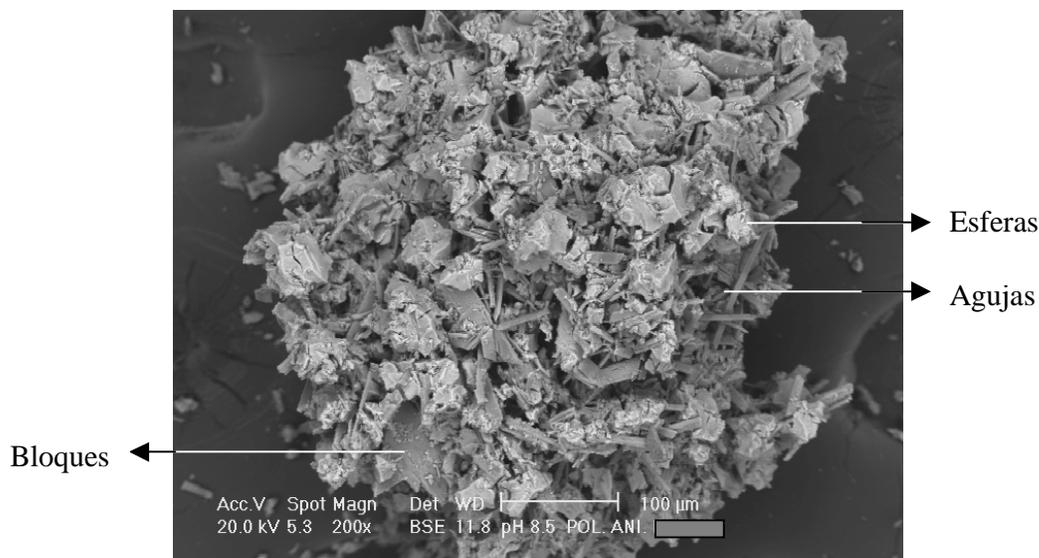


Figura 3.12. Microfotografía de los lodos obtenidos por métodos electroquímicos utilizando un aumento de 200 X.

El microanálisis de la estructura en forma de bloque muestra que la composición es básicamente de azufre, oxígeno y calcio en un 95 %. Esto sugiere que el compuesto que se forma durante el ajuste de la solución acuosa de un pH de 2 unidades a un pH de 8.5 es CaSO_4 . El contenido de Hierro es relativamente pequeño con un 4 %.

La Figura 3.13 muestra un acercamiento de la misma muestra de lodo. El aumento que se tiene es de 500 veces. Aquí se enfocó el análisis a las estructuras cilíndricas que parecen agujas. Se aprecia que están presentes el hierro, oxígeno, cromo, calcio y azufre.

La presencia de cromo, hierro y oxígeno confirma la formación de especies insolubles descritas en el estudio de las especies químicas presentes en la remoción de Cr(VI) presente en solución acuosa. Tales especies químicas pueden ser $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Cr}(\text{OH})_3$, las cuales aparecen en esta estructura.

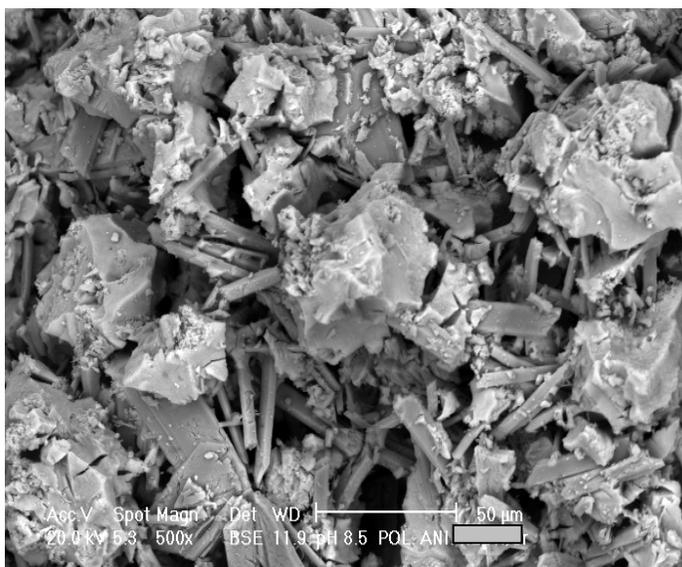


Figura 3.13. Microfotografía de los lodos obtenidos por métodos electroquímicos utilizando un aumento de 500 X.

Finalmente, la Figura 3.14 presenta un aumento de 5000 veces. Los puntos esféricos que aparecen en la parte de arriba se analizaron y mostraron una cantidad considerable de carbón, el cual corresponde al polímero que se añadió para aumentar las velocidades de

sedimentación. Esto muestra como el polímero actúa como una red agrupando a todos los sólidos que se encuentran en la fase sólida y los agrupa formando aglomerados que aumentan la velocidad de sedimentación.

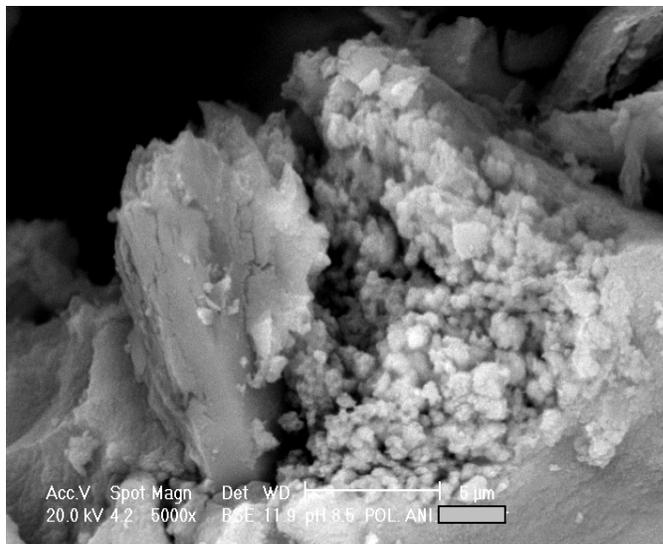


Figura 3.14. Microfotografía de los lodos obtenidos por métodos electroquímicos utilizando un aumento de 5000 X.

Tabla 3.4. Composición elemental de una muestra de lodo obtenido por la reducción de Cr(VI) por medios electroquímicos.

Elemento	Wt % (Bloques)	Wt % (Agujas)	Wt % (Esferas)
C K	5.71	7.61	14.43
O K	39.73	48.73	54.74
S K	20.73	6.09	8.53
Na K	--	1.10	0.93
Si K	--	0.57	0.31
Ca K	26.33	8.71	8.49
Cr K	1.65	5.6	2.17
Fe K	3.86	20.20	10.40
Zn K	1.99	1.39	--
Total	100.00	100.00	100.00

3.4 Resumen y recapitulación.

En este capítulo se presenta la cantidad de lodos que se generan cuando se utiliza un método químico y uno electroquímico, este parámetro es el que permite distinguir los beneficios de emplear una técnica electroquímico sobre un método químico tradicional de tratamiento de agua. Dentro de los beneficios encontrados se observa que se obtiene una menor cantidad de lodo, cercana al 50 %, que cuando se agregan reactivos químicos al agua, para llegar a los niveles establecidos por la normatividad ambiental vigente. Además, se encuentra que el método electroquímico permite un mejor control de proceso ya que no se agregan reactivos en exceso y que al tener un reactor tubular de flujo, se puede realizar un proceso en continuo como se establece en siguiente capítulo.

Capítulo 4.

Estudio de remoción de Cr(VI) presente en solución acuosa en continuo.

4.1 Materiales y métodos

4.1.1 Diseño y construcción del reactor electroquímico.

El diseño del reactor electroquímico empleado se ha descrito previamente en el capítulo 3.

4.1.2 Diseño y construcción de un mezclador estático.

Con la finalidad de que se lleve a cabo la remoción de Cr(VI) de la solución acuosa es necesario que se realice la reducción de Cr(VI) en el reactor electroquímico y posteriormente colocar un sistema cuya finalidad sea la de incrementar el pH de 2 a 8.5 unidades. Para esto se empleó un mezclador estático acoplado a la salida de reactor electroquímico, este equipo se muestra en la Figura 4.1. En la parte superior de este equipo se introduce de manera continua el flujo que proviene del reactor electroquímico y se junta con una corriente de una solución 1M de Ca(OH)₂. Al mezclarse estas dos corrientes y que se lleve a cabo el recorrido de 70 cm dentro del mezclador se logra que el flujo de salida tenga un pH de 8.5 unidades, el cual contiene a las especies de Cr(III) y Fe(III) insolubles. Una vez que la corriente sale del mezclador se pasa a un sedimentador de alta tasa para llevar a cabo la separación de fases.

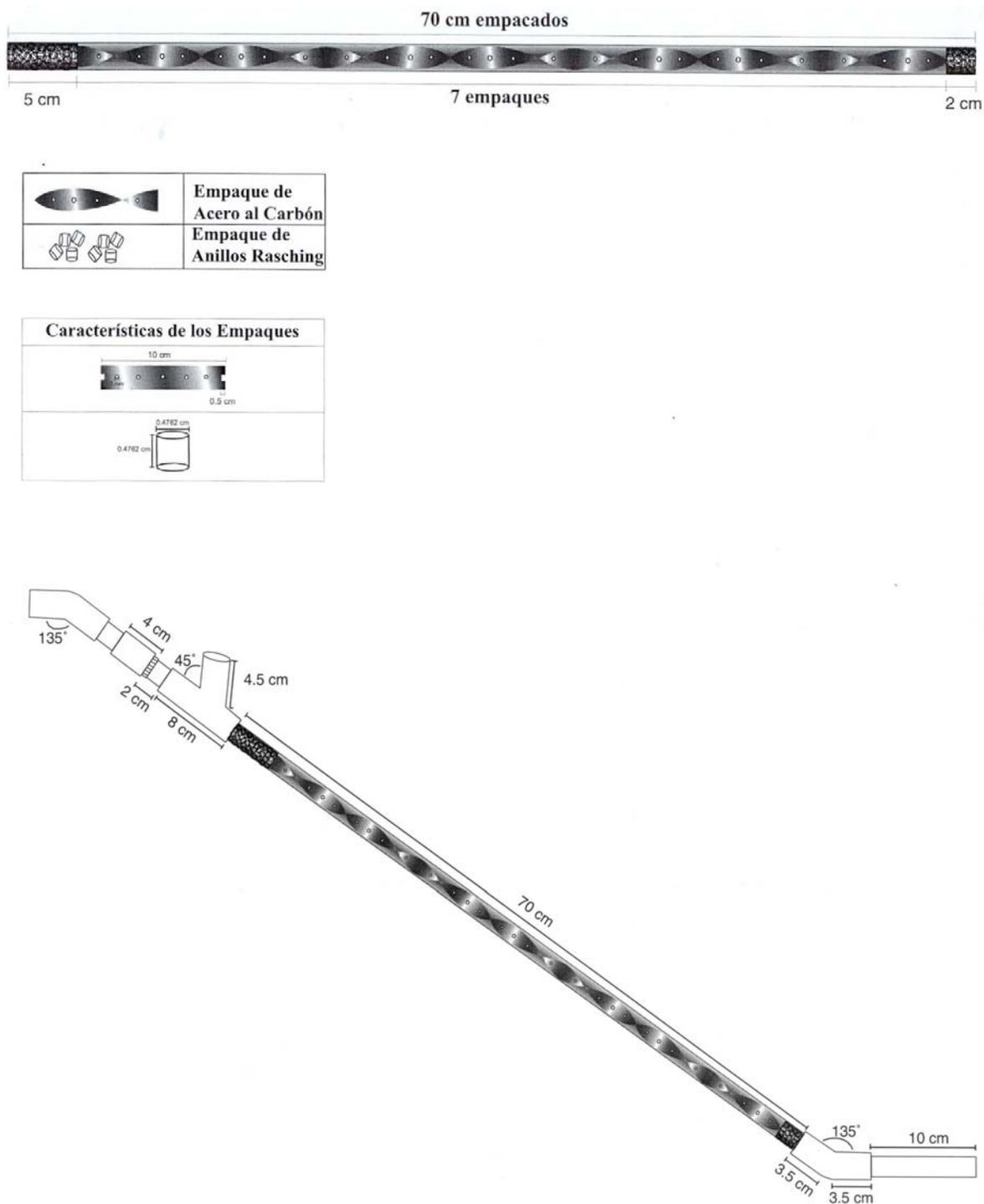


Figura 4.1 Mezclador estático utilizado para incrementar el pH de la solución acuosa de 2 a 8.5 unidades, esto se logra con la adición de una solución 1M de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la parte superior y que por gravedad se mezcla permitiendo a la salida tener la presencia de especies de Cr(III) y Fe(III) insolubles.

4.1.3. Diseño y construcción de un sedimentador de alta tasa.

El sedimentador empelado es de tipo cilindro-cónico, consta de dos tanques uno colocado en la parte central que está construido de tubo comercial de PVC de 7.52 cm , con terminación en las paredes a una inclinación de 60°, una altura de 34 cm, el segundo colocado en la parte exterior del sedimentador (tanque central) con el objetivo de utilizarlo como recipiente de acumulación del agua ya clarificada, este segundo tanque está construido de tubería comercial de PVC de 15.24 cm de diámetro con una terminación en las paredes de 60° y una altura de 58.2 cm. Para la evacuación del agua ya clarificada que asciende por el tanque central y que pasa al segundo tanque se realizaron perforaciones en la parte superior del tanque.

El sedimentador (tanque central) cuenta con un sistema de alimentación, el cual es un distribuidor de agua construido de accesorios como lo son. 1 codo de 2.54 cm, un conector en forma de cruz de 2.54 cm y cuatro series de orificios de 0.635 cm colocados transversalmente al diámetro del sedimentador. La siguiente parte de este equipo es el sistema de alta tasa el cuál esta construido de cuatro placas de acrílico de 7.6 x 10 cm y un espesor de 0.20 cm con una inclinación de 60 °, con una separación entere ellas de 1.5 cm.

La parte final del sedimentador es el sistema de evacuación de lodos, que presenta dos sistemas de tuberías arregladas individualmente de tal forma que por un sistema de tubería se evacua el agua ya clarificada y por el otro el lodo generado por el fenómeno de sedimentación. Las tuberías están construidas de 2.54 cm de diámetro y cuentan con un sistema de control electrónico de nivel accionado por una válvula solenide. La Figura 4.2 muestra un diagrama de este equipo.

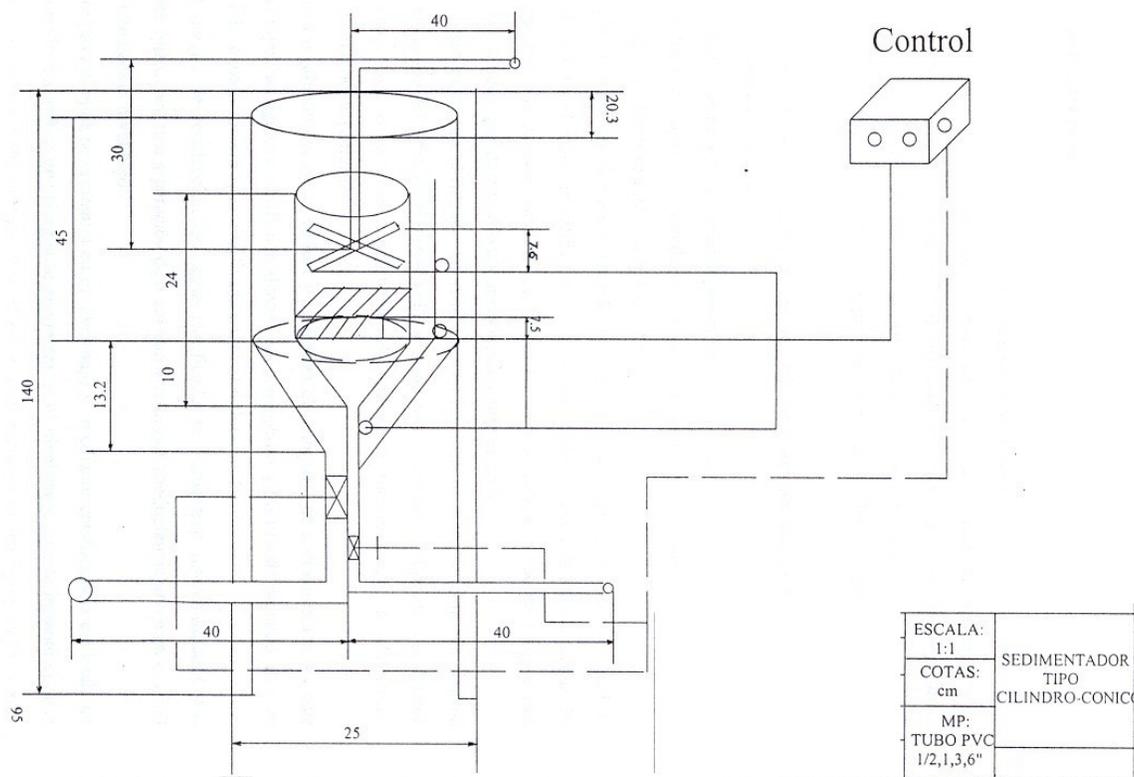


Figura 4.2. Diagrama de un sedimentador de alta tasa. Este equipo se emplea para recibir la solución acuosa proveniente del mezclador estático y en el cual se lleva a cabo la separación de fases, siendo una de ellas agua sin Cr(VI) y la otra lodo residual conteniendo Cr(III) y Fe(III).

4.1.4 Análisis de cromo hexavalente en solución acuosa.

Se preparó una solución acuosa con una concentración conocida de 130 mg/L de cromo hexavalente utilizando dicromato de potasio (grado reactivo Baker). Esta solución se introdujo en el reactor electroquímico descrito anteriormente. Para medir la variación de la concentración inicial de Cr(VI) respecto al tiempo se tomaron muestras a intervalos de dos

minutos de tiempo de proceso en cada uno de los puertos de muestreo y se analizaron utilizando un espectrómetro y empleando la técnica de detección de la difenilcarbazida (método estándar APHA,1995).

4.1.5 Obtención del coeficiente de dispersión en el reactor electroquímico.

El comportamiento de los reactores reales nunca se ajusta exactamente a las condiciones ideales, sin embargo aunque en muchas ocasiones se puede admitir este comportamiento ideal sin incurrir en error apreciable en otros casos las desviaciones pueden ser muy grandes las cuales pueden originar una disminución en la eficacia de la instalación.

El modelo de dispersión es utilizado para describir a los reactores tubulares no ideales. Para llevar a cabo la obtención del coeficiente de dispersión se utiliza la siguiente metodología:

- 1) Aplicar un estímulo en la corriente de flujo del reactor con un trazador
- 2) Conocer el comportamiento en la corriente de salida del reactor

Para que el trazador funcione éste no debe de reaccionar con los elementos del reactor y debe ser detectable. En este estudio se utilizó una solución concentrada de NaCl, la cual se preparó de la siguiente manera: se pesó 26.9533 g de NaCl y se disolvieron en 100 ml de agua destilada. Se tomaron 5 ml de esta solución en una jeringa y se inyectó al reactor en la base de alimentación. Para determinar la cantidad de trazador en la entrada y salida y distribución de tiempo de residencia dentro del reactor se monitoreó de manera continua utilizando un conductímetro marca OAKTON.

4.2 Resultados y discusión

4.2.1 Flujo óptimo de reducción de Cr(VI) a Cr(III).

Una vez que se conocieron los flujos de entrada de la solución de Cr(VI) al reactor electroquímico se procedió a realizar determinaciones de la cantidad de Cr(VI) que puede ser reducida para cada uno de los flujos y determinar cuales son las velocidades a las cuales se puede llevar a cabo en forma constante y continua la reducción del Cr(VI).

Las Tablas que aparecen en el anexo C muestran las concentraciones para cada uno de los puertos de muestreo del reactor y la variación con respecto al tiempo.

Las Figuras 4.3 a 4.7 muestran el comportamiento de la concentración de Cr(VI) con respecto al puerto de muestreo y al tiempo de proceso.

Cada una de estas Figuras muestra el comportamiento de reducción de Cr(VI) a Cr(III) con respecto a una velocidad de flujo de entrada de la solución que contiene el Cr(VI).

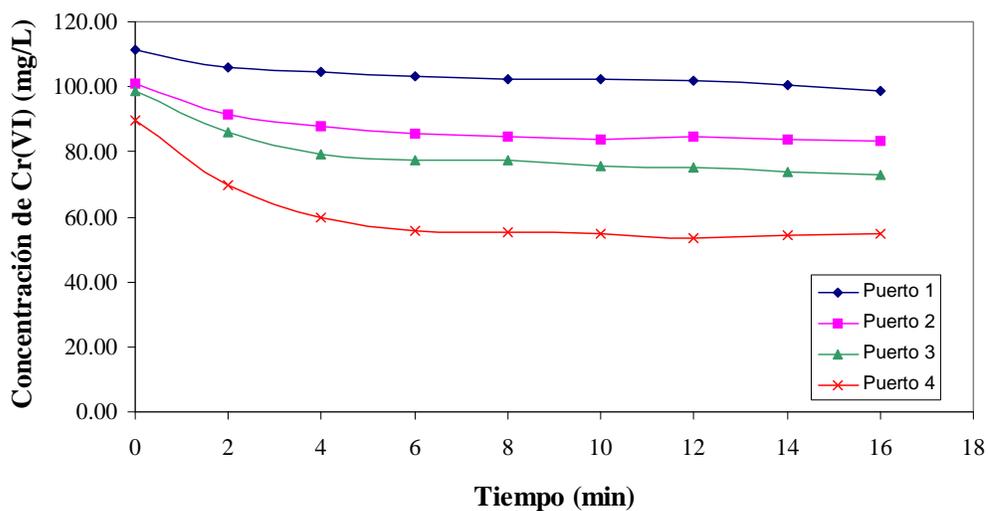


Figura 4.3 Datos experimentales promedio de las dos pruebas a una velocidad de flujo de 550 ml/min para cada uno de los puestos de muestreo del reactor electroquímico con respecto al tiempo de proceso.

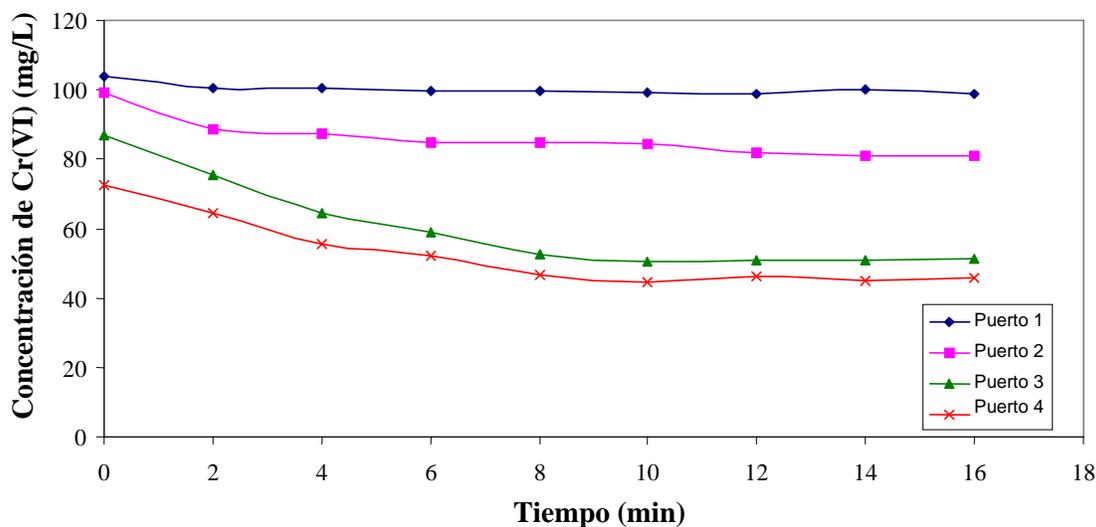


Figura 4.4 Datos experimentales promedio de las dos pruebas a una velocidad de flujo de 492 ml/min para cada uno de los puestos de muestreo del reactor electroquímico con respecto al tiempo de proceso.

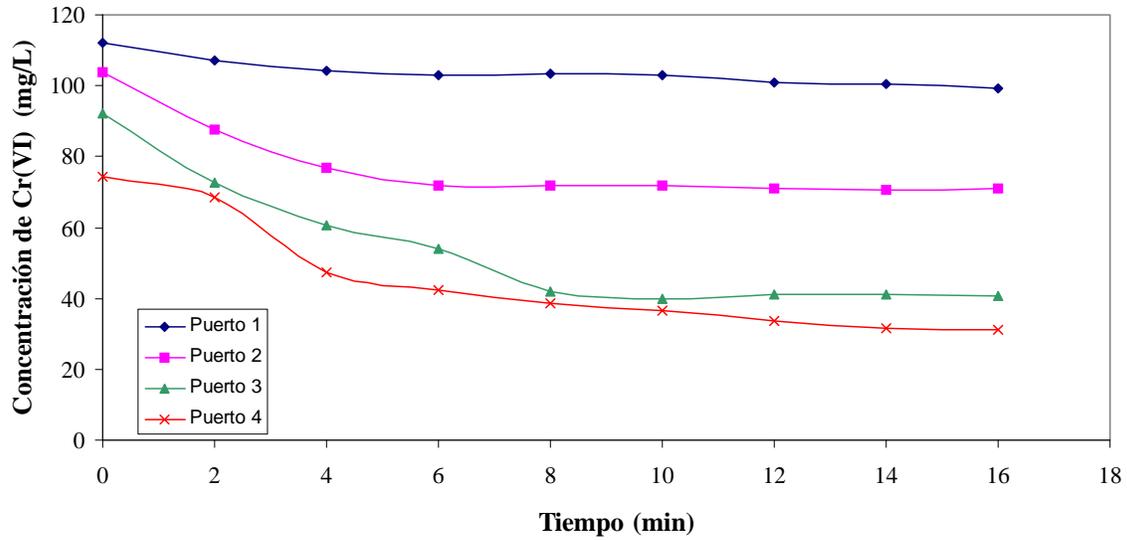


Figura 4.5 Datos experimentales promedio de las dos pruebas a una velocidad de flujo de 394 ml/min para cada uno de los puestos de muestreo del reactor electroquímico con respecto al tiempo de proceso.

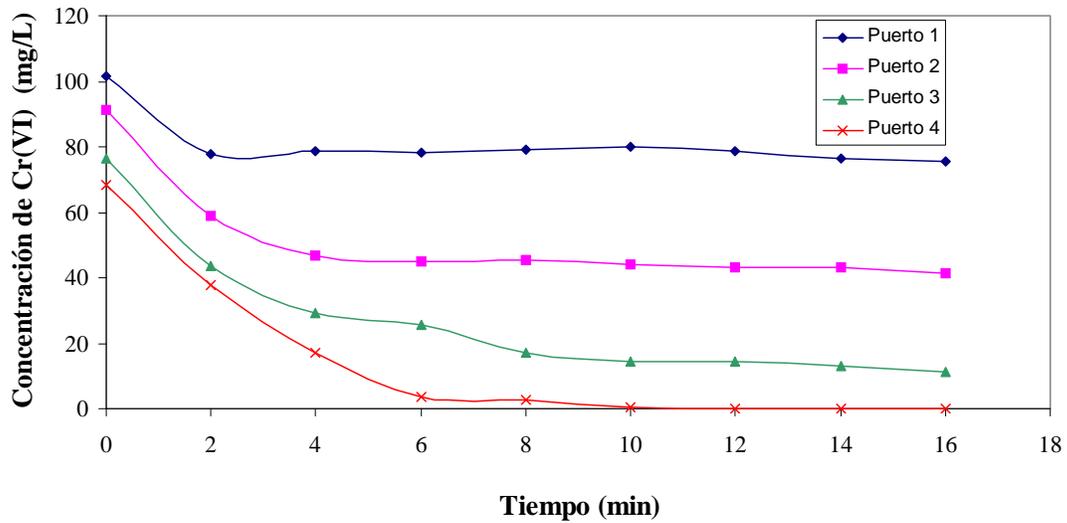


Figura 4.6 Datos experimentales promedio de las dos pruebas a una velocidad de flujo de 339 ml/min para cada uno de los puestos de muestreo del reactor electroquímico con respecto al tiempo de proceso.

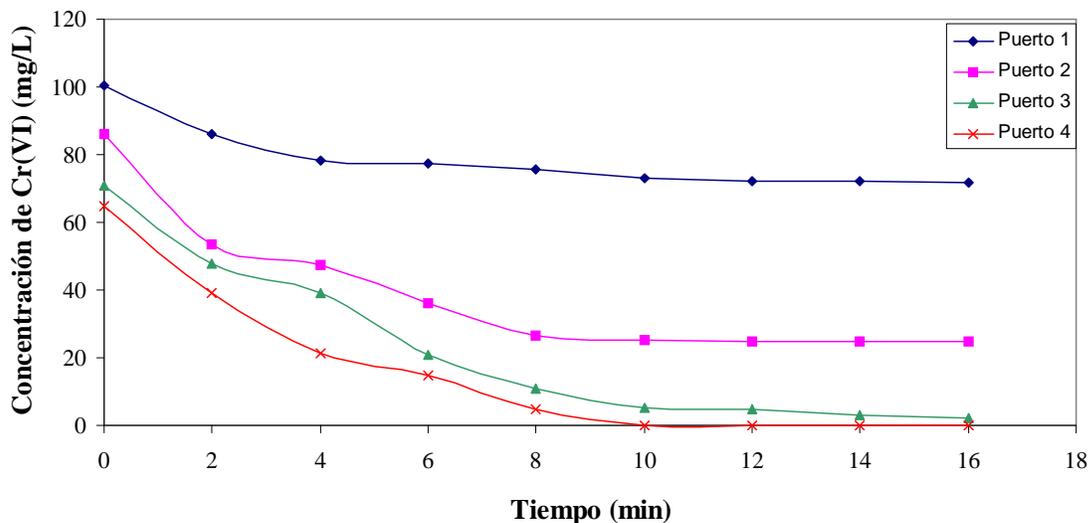


Figura 4.7 Datos experimentales promedio de las dos pruebas a una velocidad de flujo de 260 ml/min para cada uno de los puestos de muestreo del reactor electroquímico con respecto al tiempo de proceso.

Como puede observarse a medida que se reduce el flujo de entrada de la solución que contiene Cr(VI) la reducción se lleva a cabo en mucho mayor porcentaje. La Tabla 4.1 muestra los valores de las concentraciones de salida y los porcentajes de remoción que se alcanzan con cada uno de los flujos.

Tabla 4.1 Porcentaje de remoción de Cr(VI) para distintos flujos de entrada de líquido.

Flujo (mL/min)	Concentración inicial de Cr(VI) (mg/L)	Concentración final de Cr(VI) (mg/L)	% de Remoción
550.07	130	54.69	57.93
485.86	130	45.85	64.73
393.81	130	31.23	75.97
338.61	130	N.D.	99.99
261.14	130	N.D.	99.99

N.D. No detectado

La Figura 4.8 muestra en forma esquemática la operación del reactor. Para flujos mayores a 340 mL/min se espera que en la salida del reactor haya una concentración de Cr(VI) muy pequeña y a medida que se incremente el flujo, esta concentración aumentará rápidamente. Por otra parte, para gastos menores a 340 mL/min la concentración de Cr(VI) a la salida del reactor será muy pequeña.

Cuando se tiene un flujo de 260 mL/min se puede observar que en la salida la concentración de Cr(VI) no se detecta, sin embargo resulta interesante observar que en el puerto de muestreo 3 se tienen concentraciones de 2.20 mg/L de Cr(VI). Esto significa que es una velocidad muy lenta y cerca del 25 % del electrodo estará sin utilización por lo que no es recomendable trabajar a esta velocidad.

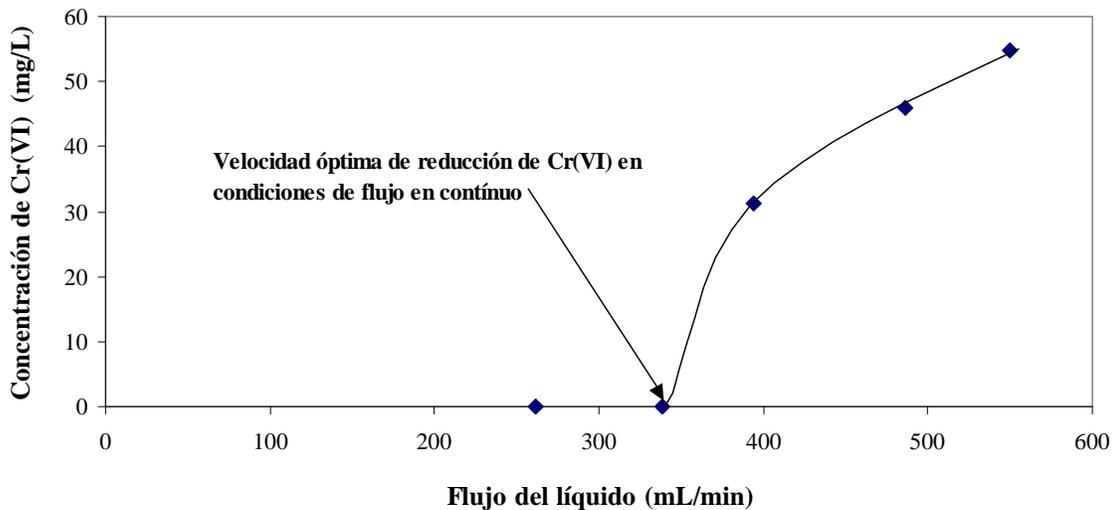


Figura 4.8 Velocidad de flujo óptima. Los datos experimentales (♦) indican la concentración de Cr(VI) a la salida del puerto de muestreo 4 a diferentes flujos de entrada del líquido en el reactor electroquímico.

En estos experimentos es importante notar que debido a que la solución de Cr(VI) tiene un pH ácido de 1.5 unidades en el puerto de muestreo 1 que se encuentra localizado al primer cuarto del electrodo ya hay una reducción de la concentración de Cr(VI) sin que se suministre un flujo de electrones.

4.2.2 Obtención del modelo matemático para la reducción de Cr(VI) a Cr(III).

Para describir correctamente el comportamiento de un reactor químico real es necesario el conocer la información que se indica en la ecuación (Levenspiel, 2000)[39].

$$\left(\begin{array}{l} \text{Información del} \\ \text{trazador} \\ \text{en el recipiente} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Datos cinéticos que} \\ \text{describan el orden de} \\ \text{reacción} \end{array} \right) \rightarrow \left(\begin{array}{l} \text{Comportamiento} \\ \text{del recipiente} \\ \text{como reactor} \end{array} \right) [39]$$

Primeramente nos enfocamos a obtener un modelo cinético que represente en forma adecuada la velocidad con la cual el Cr(VI) se reduce a Cr(III) bajo condiciones experimentales en el reactor previamente descrito, posteriormente se muestran los experimentos realizados para obtener el coeficiente de dispersión por medio del uso del método experimental estímulo-respuesta. Una vez que se tienen esas dos informaciones se está en posibilidades de describir al reactor químico y efectuar una simulación matemática utilizando el método numérico de diferencias finitas.

4.2.2.1 Obtención del modelo cinético de reacción

Reacciones en las que cambia el orden de la reacción. En la búsqueda de una ecuación cinética podemos encontrarnos que los datos se ajustan bien a un orden de reacción para concentraciones elevadas y a otro orden para concentraciones bajas. En este estudio se observó que el cambio de orden ocurre un orden bajo a un orden alto cuando desciende la concentración de reactante. Para esto hay que considerar al reactante:

Cr(VI) → Cr(III) con

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A} \quad [40]$$

y que los exponentes de la concentración de A tanto del denominador como del numerador corresponden a 1.

A partir de esta ecuación cinética se observa que:

Para valores altos de C_A , la reacción es de orden cero con coeficiente cinético $\frac{k_1}{k_2}$, ya que

$$k_2 C_A \gg 1.$$

Para valores bajos de C_A , la reacción es de primer orden con coeficiente cinético k_1 , ya que

$$k_2 C_A \ll 1.$$

Si se separan las variables de la ecuación [40], se tiene que

$$-[dC_A + k_2 C_A dC_A] = k_1 C_A dt \quad [41]$$

Dividiendo [40] entre C_A , nos queda [41]

$$-\left[\frac{dC_A}{C_A} + k_2 dC_A\right] = k_1 dt \quad [42]$$

Integrando [42], nos queda [43]

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} + k_2 (C_{A0} - C_A) = k_1 t \quad [43]$$

Si se divide [43] entre $(C_{A0} - C_A)$ nos queda [44]

$$\frac{\ln(C_{A0} / C_A)}{(C_{A0} - C_A)} = -k_2 + \frac{k_1 t}{(C_{A0} - C_A)} \quad [44]$$

Esta ecuación es de la forma de una recta $y = b + mx$. Si se grafica en el eje de las

ordenadas $\frac{\ln(C_{A0} / C_A)}{(C_{A0} - C_A)}$ y el eje de las abscisas $\frac{t}{(C_{A0} - C_A)}$ entonces la pendiente será

$m = k_1$ y la ordenada al origen será $-k_2$.

La Tabla 4.2 indica los datos experimentales de tiempo y concentración de Cr(VI) en el reactor así como los cálculos necesarios para obtener el modelo cinético.

Tabla 4.2. Datos cinéticos experimentales y cálculos para obtener el modelo matemático.

Tiempo t/(min)	Concentración de Cr(VI)/ mg/L	(C _{A0} -C _A)	Ln C _{A0} /C _A	Ln (C _{A0} /C _A)/(C _{A0} -C _A)	t/(C _{A0} -C _A)
0	130	-	-	-	-
1.17	99	31	0.2724	0.008787	0.037736
1.89	83	47	0.4487	0.009546	0.040382
2.47	71	59	0.6048	0.010251	0.041926
4.27	44	86	1.0833	0.012596	0.049651
5.57	25	105	1.6487	0.015702	0.053007
6.64	14	116	2.2285	0.019211	0.057265
8.66	3	127	3.7689	0.029676	0.068171
11.75	0.5	129.5	5.5607	0.042939	0.090733

La Figura 4.9 muestra a los puntos experimentales así como una regresión de tipo lineal en forma de recta para esos puntos. Se puede observar que el coeficiente de correlación es mayor a 0.98 lo que indica que se tiene un buen ajuste con los datos experimentales.

Por lo tanto el modelo cinético que describe el comportamiento de los puntos experimentales es como sigue:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A} \quad [45]$$

Donde:

$$m = k_1 = 0.6753$$

$$b = k_2 = 0.0185$$

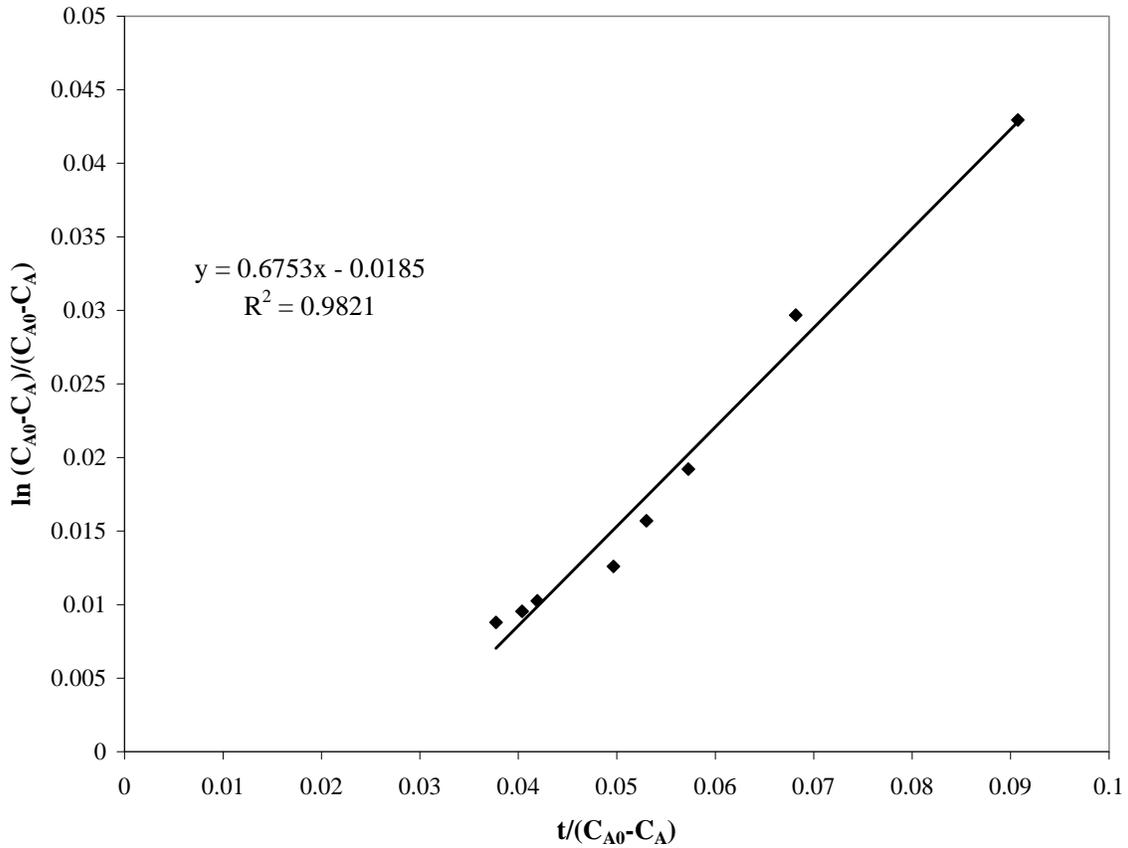


Figura 4.9. Ensayo de una ecuación cinética de orden variable. Los puntos experimentales están representados por los símbolos (◆), mientras que la ecuación de tendencia es la línea continua (—).

La Figura 4.10 muestra los valores experimentales para la velocidad de reducción del Cr(VI). Se puede observar que los puntos experimentales se encuentran sobrepuestos con los valores que predice el modelo matemático indicando que este modelo de cinética de orden variable representa en forma adecuada al comportamiento experimental.

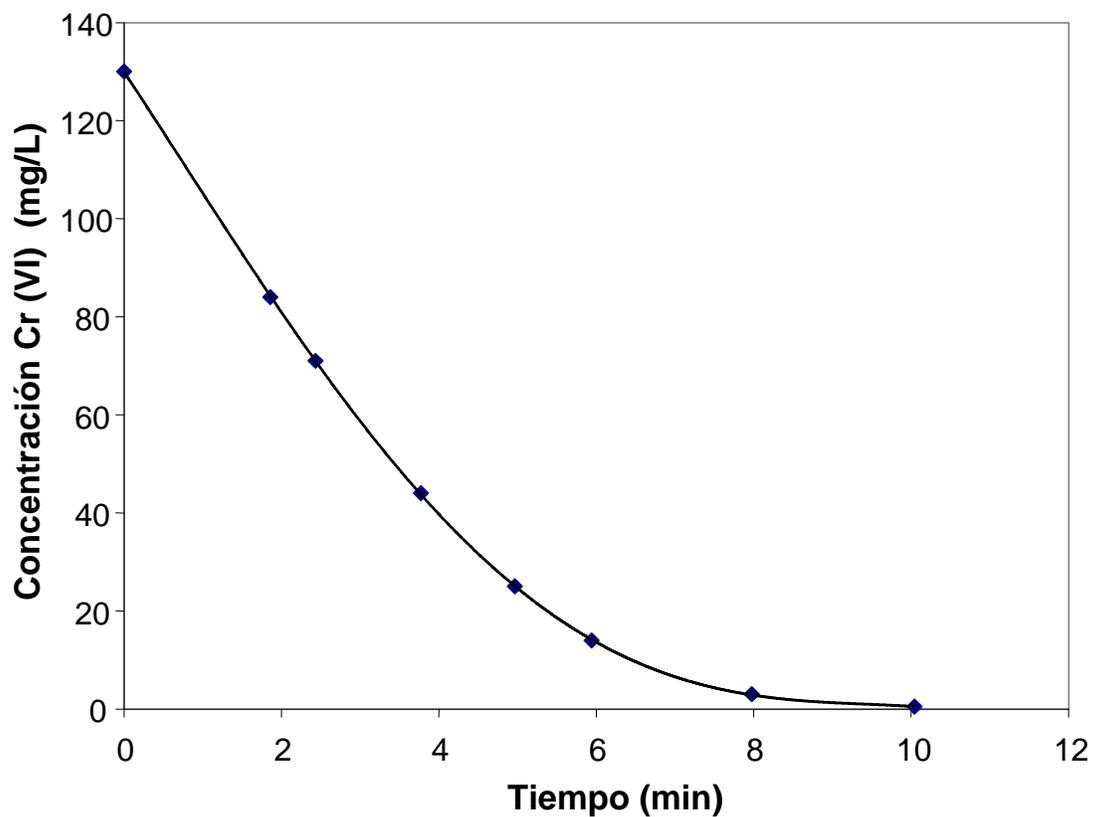


Figura 4.10 Cambio de concentración de Cr(VI) con respecto al tiempo, los puntos experimentales están representados por los símbolos (♦), mientras que la ecuación de tendencia es la línea continua (—).

4.2.2.2 Cálculo del coeficiente de Dispersión.

Se realizaron los experimentos introduciendo un trazador en la corriente de alimentación del reactor tal como se describe en la sección de materiales y métodos al inicio del capítulo. En el Anexo D se muestran los resultados de la concentración a la salida del reactor con respecto al tiempo del trazador.

Se tienen las ecuaciones [46] a [48] que relacionan los datos experimentales y el coeficiente de dispersión.

$$\sigma^2 = \frac{\sum ti^2 Ci}{\sum Ci} - \bar{t}^2 = \frac{\sum ti^2 Ci}{\sum Ci} - \left[\frac{\sum ti Ci}{\sum Ci} \right]^2 \quad [46]$$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} \quad [47]$$

$$\sigma_\theta^2 = 2 \frac{D}{uL} - 2 \left(\frac{D}{uL} \right) \left(1 - e^{-\frac{uL}{D}} \right) \quad [48]$$

De los datos del Anexo D se tiene que los valores de la sumatoria de las columnas son:

$$\sum Ci = 11430.5$$

$$\sum ti Ci = 99578.75$$

$$\sum ti^2 Ci = 999430.125$$

Entonces, sustituyendo los valores obtenidos en las sumatorias en la ecuación [46] se tiene que:

$$\sigma^2 = \frac{999430.125}{11430.5} - \left(\frac{99578.75}{11430.5} \right)^2 = 11.5422$$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{11.5422}{138.0625} = 0.08360$$

Sustituyendo los valores encontrados en la ecuación [48] se encuentra que el valor de la dispersión es:

$$\frac{D}{uL} = 0.0418.$$

Este valor de dispersión es pequeño como puede compararse con valores de la literatura (Levenspiel, 2001).

Todo el planteamiento anterior permite calcular la dispersión por el módulo adimensional

$\frac{D}{uL}$. Ahora nos enfocaremos a ver como afecta al reactor químico. Se considera que hay un

flujo estacionario el reactor químico y que tienen una longitud conocida L , a través de la cual circula un fluido con velocidad constante u , y en el cual el material se mezcla axialmente con un coeficiente de dispersión D .

En el anexo E se muestra el modelo de balance de materia que se realiza para obtener un modelo matemático que represente el funcionamiento del reactor electroquímico.

La resolución de este tipo de ecuaciones se realiza por medio de un programa de cómputo y se utiliza el software TECPLOT para poder realizar la simulación del proceso. Se realizaron las corridas para cada una de las velocidades de flujo experimentales que se muestran al inicio de este capítulo. Las Figuras 4.11 4.14 muestran las corridas efectuadas usando la simulación y los puntos experimentales del reactor electroquímico, para distintos flujos de alimentación.

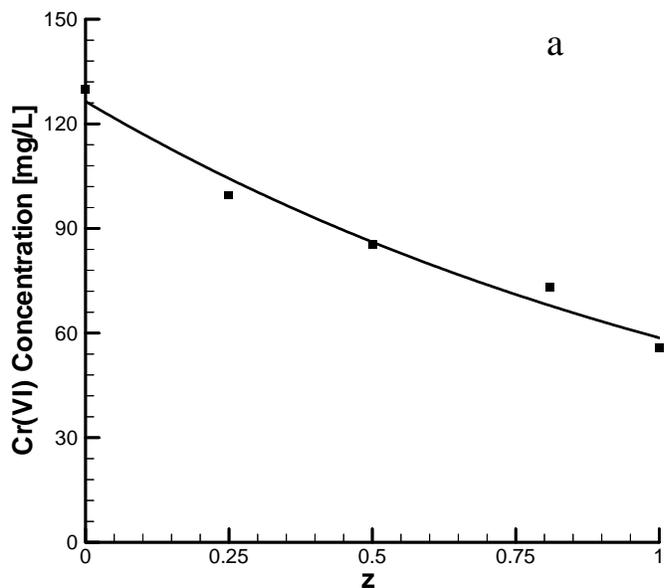


Figura 4.11. Comparación de la simulación de la concentración de Cr(VI) a lo largo del reactor electroquímico (—) versus los datos experimentales (■) para a) flujo de 550 ml/min.

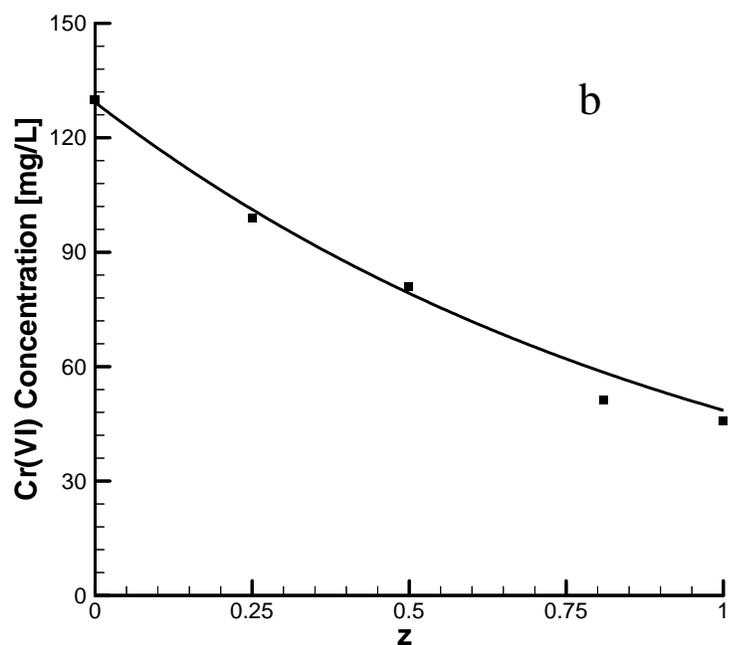


Figura 4.12. Comparación de la simulación de la concentración de Cr(VI) a lo largo del reactor electroquímico (—) versus los datos experimentales (■) para a) flujo de 492 mL/min.

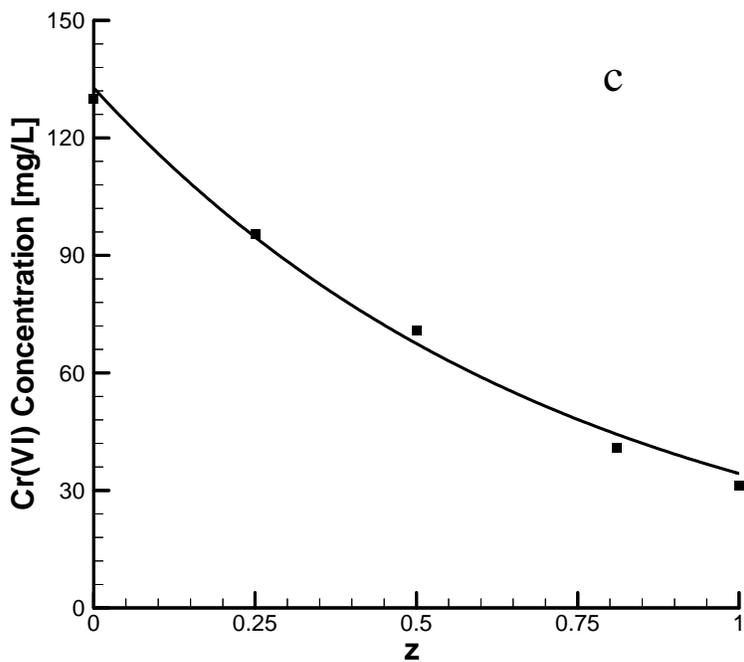


Figura 4.13. Comparación de la simulación de la concentración de Cr(VI) a lo largo del reactor electroquímico (—) versus los datos experimentales (■) para a) flujo de 394 mL/min.

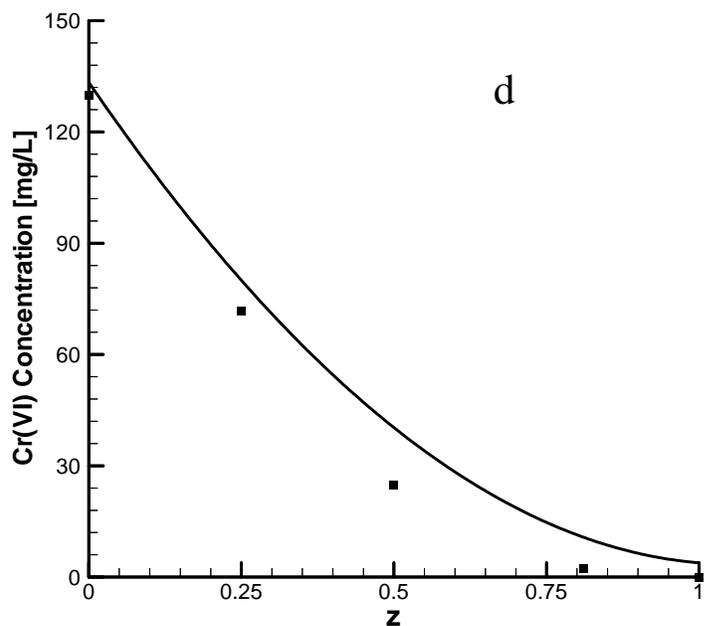


Figura 4.14. Comparación de la simulación de la concentración de Cr(VI) a lo largo del reactor electroquímico (—) versus los datos experimentales (■) para a) flujo de 339 mL/min.

De las gráficas anteriores se puede observar que existe una buena correlación entre los datos obtenidos experimentales de la concentración de Cr(VI) en cada uno de los puertos de muestreo a lo largo del reactor electroquímico y los resultados que se obtienen al aplicar una simulación matemática.

4.3 Resumen y recapitulación

En este capítulo se muestra como se puede llevar a cabo la reducción de Cr(VI) a Cr(III) en un reactor electroquímico de flujo ascendente de manera continua lo cual representa una enorme ventaja sobre los procesos por lotes, ya que los tiempos de proceso son menores y la mano de obra involucrada es menor. Asimismo, se enseña como se puede acoplar un mezclador estático y un sedimentador de alta tasa para llevar a cabo la etapa de formación de especies químicas insolubles sobre las cuales se encuentran las condiciones optimas de formación con el estudio presentado en el capítulo 2.

En este mismo capítulo, se encuentra el modelo matemático que describe la cinética de reacción, la cual se ajusta a un modelo de orden variable, lo cual indica que el proceso es muy rápido para concentraciones altas y se torna lento en concentraciones bajas. Además, se exhibe como el coeficiente de dispersión encontrado indica que el flujo que se sigue dentro del reactor no es tipo pistón. Finalmente, se muestran las gráficas de una simulación matemática que permite conocer como se lleva a cabo el proceso de reducción de Cr(VI) dentro del reactor electroquímico.

CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL CONSIDERATIONS ON THE
REMOVAL PROCESS OF HEXAVALENT CHROMIUM FROM AQUEOUS
MEDIA

C. Barrera-Díaz^{1,3}, M. Palomar-Pardavé², M. Romero-Romo² and S. Martínez³

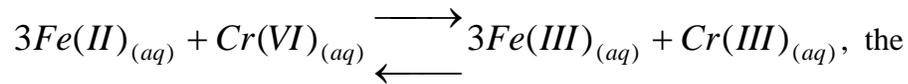
1. Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Química,
Intersección Paseos Colón y Tollocan, C.P. 50130, Toluca, Estado de México.
2. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Depto. de Materiales, Área
de Ciencia de los Materiales, C.P. 02200. México D.F. México
3. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Depto. de Energía, Área de
Procesos Ambientales, C.P. 02200. México D.F. México

*Correspondence to be addressed to: Carlos Barrera cbarrera@coatepec.uaemex.mx

Key words: environmental processes, thermodynamical analysis, continuous Cr(VI)
removal.

Abstract

In this work, two methods were used to remove Cr(VI) from
industrial wastewater. Although both are based in the same general
reaction:



way in which the required amount of Fe(II) is added to the wastewater, is different for each method. In the chemical method, Fe(II)_(aq) is supplied by dissolving FeSO₄·7(H₂O)_(s) into the wastewater, while in the electrochemical process Fe(II)_(aq) ions are formed directly in solution by anodic dissolution of a steel electrode. After this reduction process, the resulting Cr(III)_(aq) and Fe(III)_(aq) ions are precipitated as insoluble hydroxide species, in both cases, changing the pH (i.e. adding Ca(OH)_{2(s)}). Based on the chemical and thermodynamic characteristics of the systems Cr(VI)-Cr(III)-H₂O-e⁻ and Fe(III)-Fe(II)-H₂O-e⁻ both processes were optimized. However we show that the electrochemical option, apart from providing a better form of control, generates significantly less sludge as compared with the chemical process. Furthermore, it is also shown that sludge ageing promotes the formation of soluble polynuclear species of Cr(III). Therefore, it is recommended to separate the chromium and iron-bearing phases once they are formed. We propose the optimum hydraulic conditions for the continuous reduction of Cr(VI) present in the aqueous media treated in a plug-flow reactor.

1 Introduction

Hexavalent chromium Cr(VI) is a major pollutant present in industrial wastewaters common to the metal and mineral processing, as well as plating industries. Cr(VI) is considered carcinogenic and mutagenic, and is capable of displaying considerable diffusion rates through soils and aquatic environments, as well as being a strong oxidizing agent readily absorbed through the skin; even in small quantities it irritates plant and animal tissues [1,2]. The most probable Cr(VI) species in aqueous solution are $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} and HCrO_4^- , the relative distribution of which as chemical species, depends on the solution pH and on the Cr(VI) concentration [3]. However, none of them form insoluble species of the pollutant, such that its separation is not feasible from the wastewater through a direct precipitation method [4].

From the electrochemical technology point of view, previous studies have been undertaken in order to provide new ways to reduce Cr(VI) to Cr(III). For instance, porous carbon electrodes have been used to remove chromium; the mechanism involves two stages, namely, reduction of Cr(VI) to Cr(III) followed by the formation of $\text{Cr}(\text{OH})_3$ which subsequently adheres onto the electrode surfaces. The main problem is that the process becomes inefficient as the insoluble chromium builds up on the surface [5]. Another way to effect the chromium reduction is to use copper anodes which dissolve into the chromium-containing solution, thus using advantageously the associated redox reaction to drive the reduction process. This process has been found to be limited by mass transfer, which along with inadequate hydraulic conditions results in passivation and blocking of electroactive sites [6].

In order to reduce significantly the concentration of Cr(VI) in aqueous solution while simultaneously converting it to trivalent chromium Cr(III), which is a thousand times less toxic than Cr(VI), the present work describes a series of experiments in which chemical and electrochemical reduction methods are compared. The chemical method tried in this study, used $\text{FeSO}_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$ as the reducing agent; whereas in the electrochemical technique steel electrodes (both cathode and anode) were employed in an electrochemical cell for the same purpose.

Chemical reduction takes place in acid conditions, namely at pH values below 3.0. As this process consumes protons, it becomes necessary to supply more acid to maintain a low pH [7]. However, it is shown that it is required to add an excess (50 %) of the stoichiometric quantity of reducing agent to achieve the Cr(VI) removal that meets environmental standards after precipitation of the resulting Cr(III). Its main disadvantage is the large amount of sludge generated, which entrains the Cr(III)-based precipitate. Consequently, management and final disposal of this residue is quite difficult and likely to be expensive. This sludge could represent up to 50 % of the total operational cost of a wastewater plant [8]. Therefore, the costs of management and final disposal of sludge must, per necessity, be taken into account to design a wastewater treatment process; thus it is important to establish optimal conditions in which the amount of sludge generated can be minimised.

The electrochemical process involves the liberation of Fe(II) ions into the solution due to the anodic polarisation of a plain carbon steel electrode [9]. These

Fe(II) ions, in turn, act jointly as agents for the Cr(VI) reduction. This reaction is also favoured by low pH values, namely 2 for the present case. In this work, it is shown that there is a significant difference between the theoretical mass of iron needed to reduce Cr(VI) and the quantity required in the actual electrochemical experiments (according to Faraday's Laws: less than 50 %). From the environmental point of view, this result is encouraging since smaller quantities of sludge are produced. This fact has a significant impact on lowering final disposal costs, apart from decreasing the environmental impact.

Based on the chemical and thermodynamic characteristics of the systems, Cr(VI)-Cr(III)-H₂O-e⁻ and Fe(II)-Fe(III)-H₂O-e⁻, we established the optimal pH needed to remove the resulting Cr(III) and Fe(III) ions from the aqueous solution by forming insoluble species (sludge generation). An electrochemical reactor that meets this feature in a continuous way is proposed in this work.

2 Experimental

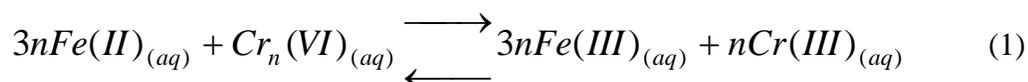
2.1 Chromium Analysis

Synthetic wastewater solutions containing Cr(VI) were prepared using potassium dichromate (reagent grade) with known concentrations of Cr(VI) of: 100, 200, 300 and 500 mgL⁻¹ in distilled water (pH = 2, adjusted by H₂SO₄). This range of Cr(VI) concentrations is commonly found in industrial plating dischargers [10]. These solutions were treated using both methods: chemical and electrochemical. Cr(VI) concentration was measured throughout treatments using the 1-5

diphenylcarbohidrazide method (AWWA 3500-Cr D colorimetric method); using a Hach 3000 spectrophotometer with the absorption readings obtained at 540 nm [11]. The total concentration of chromium in the supernatant liquid samples was determined by atomic absorption spectroscopy using a Varian SpectrAA spectrophotometer model 10-plus [11].

2.2 Cr(VI) reduction by the Chemical Method

FeSO₄·7H₂O_(s) (reagent grade) was added to the synthetic Cr(VI) solution to change the Cr oxidation state according to the following general reaction:



where n = {1,2} depending on the Cr(VI) concentration.

In order to get a maximum of 1 mgL⁻¹ Cr(VI) concentration in the remnant liquid, different quantities of FeSO₄·7H₂O_(s) were tested: stoichiometric, 150 and 200% in excess. The resulting mixture was stirred to promote reaction (1) using a stir bar and a magnetic stirrer. To remove Cr and Fe species from the aqueous phase and to pass it into the solid phase, an aqueous solution containing 1M Ca(OH)₂ was

added to achieve a pH value of 8.5 – 9.0. Maximum insolubility for both Fe(III) and Cr(III) hydroxide species is reached under the conditions stated, as predicted by the thermodynamic analysis shown below. After the solid phase (sludge) was formed, separation from the aqueous media followed by filtering. The sludge was desiccated in an oven at 105°C and then weighted in an analytical balance. The same procedure of removal was also carried out after the electrochemical method.

2.3 Cr(VI) Reduction by Electrochemical Methods

In this case, the required Fe(II) ions were supplied by dissolution of the plain carbon steel electrode. Metal dissolution was electrochemically induced by applying a current density of 50Am^{-2} by means of a direct current power supply. The current density was achieved applying a constant direct current of 5 A, the required voltage varies in the range of 6-7 V. Further details on the matter can be found elsewhere [9]. This process was performed in a plug flow-through reactor provided with steel electrodes, which consisted of 62 plates, where 31 worked as anodes and the remainder as cathodes. The alternating stack of electrodes within the reactor was contained in an acrylic column of 1.295 m high and 0.0064 m in diameter, whereby a cathode followed each anode. The area of each steel plate was 0.001625 m^2 ; thus, the total sacrificial electrode surface S_e was 0.10075 m^2 .

The reactor column has four sampling ports at equal distances in which samples were collected to be analysed, in order to observe the changes in the Cr(VI) concentration as a function of elapsed time and reactor distance. Conditions such as pH (adding H_2SO_4) and current density were maintained at the same value throughout processing time.

The electrochemical reactor allowed both modes of operation: batch and continuous. During the batch mode, the electrochemical reactor was filled with water containing Cr(VI) without any further stirring; the volume of liquid treated each time was 2.780 L and the current was applied until the Cr(VI) concentration in

solution was less than 1 mgL^{-1} . When the reactor was operated in a continuous way, the flow of solution to be treated was regulated with a peristaltic pump located at the bottom of the reactor column. Five different flow rates were tested, in the range of 261 to 550 ml min^{-1} . Figure 1 shows a schematic diagram of the electrochemical reactor.

2.4 Sludge Characterization

The resultant sludge was analysed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray microanalysis. The normal characterisation procedure of particulate aggregates was performed on a Phillips XL-30 coupled with an EDAX probe. This technique allowed us to obtain both: the micrographs that describe the morphology of sludge particle aggregates and relevant chemical information on them.

3 Results and Discussion

3.1 Thermodynamical Analysis

Predominance-zone diagrams (PZD's) are an important aid to gain a deeper understanding of aqueous solution chemistry by using a general donor/acceptor/particle treatment. These diagrams have been successfully used to describe a number of different chemical systems such as $\text{Ag(I)-Cl}^{-}\text{NH}_3\text{-H}^{+}$ [12,13] and $\text{Co(II)-Cl}^{-}\text{NH}_3\text{-H}^{+}$ [14,15]. In this work, the method for PDZ construction,

proposed by Rojas-Hernández *et al.* [16,17], and the thermodynamic data available in the literature [18,19] were used to describe the systems: Cr(VI)-Cr(III)-H₂O-e⁻ and Fe(II)-Fe(III)-H₂O-e⁻.

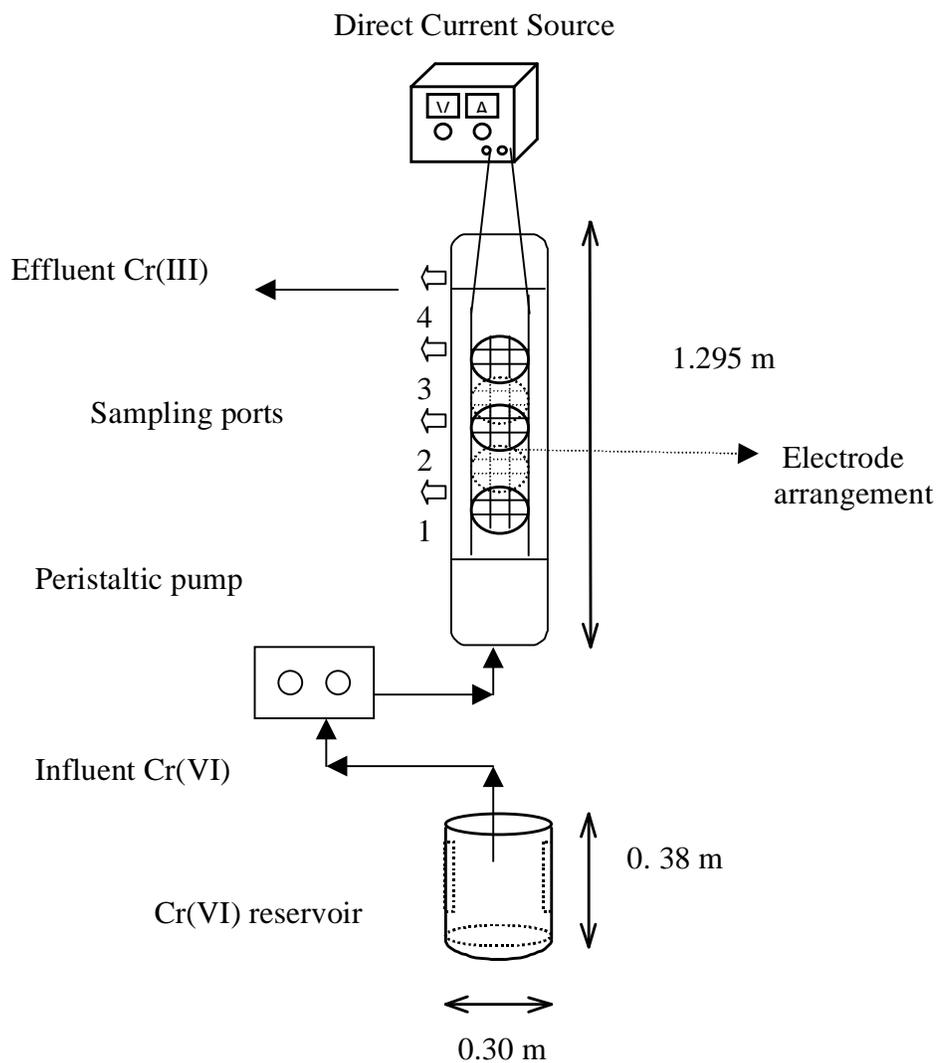
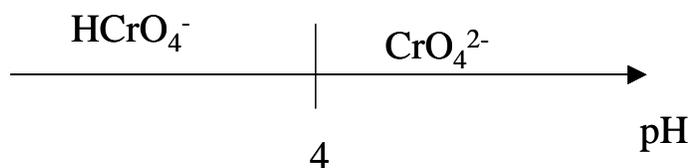


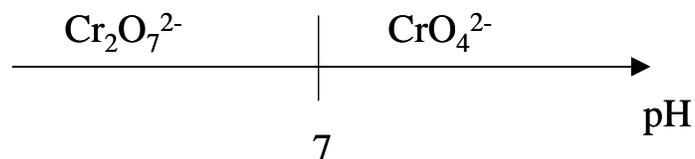
Figure 1. Schematic diagram of the plug-flow electrochemical reactor used in the reduction of Cr(VI) to Cr(III).

The theoretical distribution of the predominant chemical species of Cr(VI) is presented in the following one-dimensional PZD; the Cr(VI) species show both: pH and chromium concentration dependence.

For $-\log[\text{Cr(VI)}] \geq 1.9$



For $-\log[\text{Cr(VI)}] \leq 1.9$



It should be pointed out from the one-dimensional PZD above, that Cr(VI) does not present any insoluble species in spite of pH variations. At this oxidation state, this metal becomes extremely mobile in aqueous and soil media, as stated previously, however the trivalent state of Cr could form highly insoluble solid species within the pH range as shown in Figure 2.

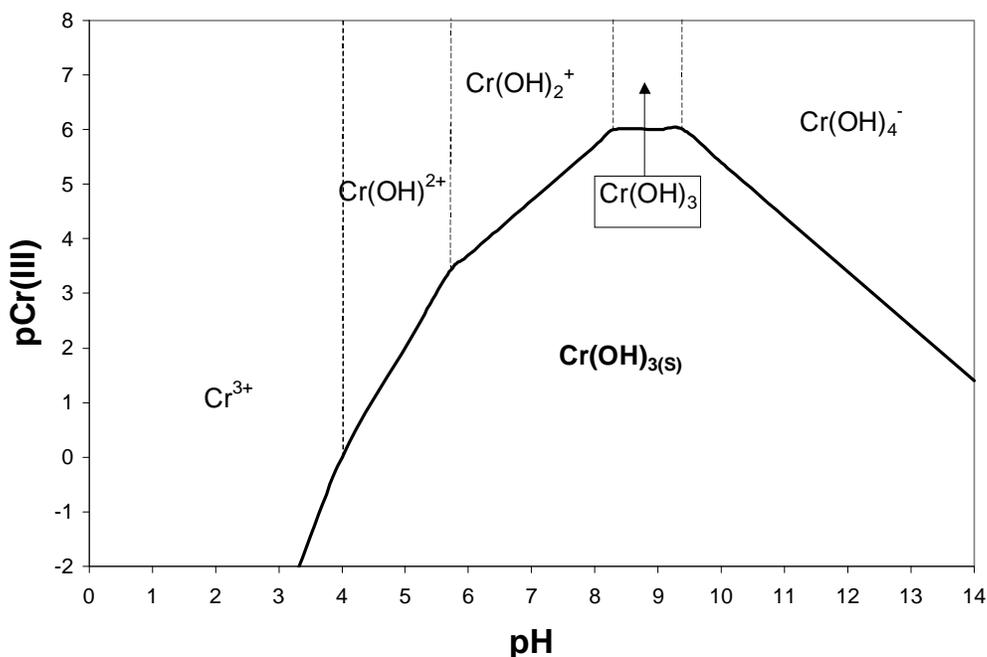
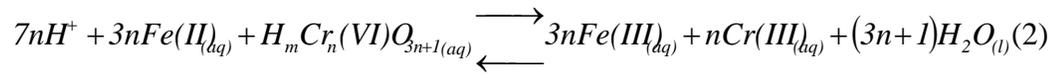


Figure 2. Predominance zone diagram for Cr(III) chemical species in aqueous solution. The solid line represents the solubility equilibrium of $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ and the dotted line represents the predominance limits among soluble chemical species. In this diagram $\text{pCr}(\text{III}) = -\log[\text{Cr}(\text{III})]$.

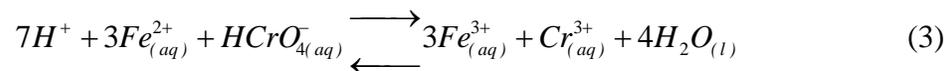
Thus, in order to form a Cr solid phase, which could be easy to separate from the aqueous media, it is necessary to change the Cr oxidation state. It is important to mention that in a number of papers dealing with the reduction of Cr(VI) [6,20-23] it is common to designate a constant Cr(VI) chemical species without taking into account that the chemical conditions of the solution (i.e. $[\text{Cr}(\text{VI})]$, pH) are changing within the process time. Therefore, in order that the proposed Cr(VI) reduction reaction becomes plausible, it is mandatory to consider both: the initial Cr(VI) concentration as well as the pH of the solution, as this can be easily inferred from the one-dimensional PZD above. Therefore, we propose the next general reaction for the Cr(VI) reduction process at pH values < 4:



If $pCr(VI) \leq 1.9$ $n = 2$ and $m = 0$, while if $pCr(VI) > 1.9$ then $n = 1$ and $m = 1$. In the pH range of 4 to 7, equilibrium between CrO_4^{2-} and $Cr_2O_7^{2-}$ is established. However, beyond pH 7, only CrO_4^{2-} will be present in the aqueous media.

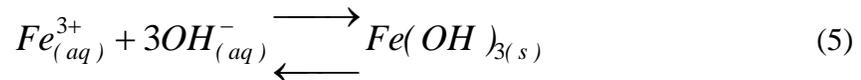
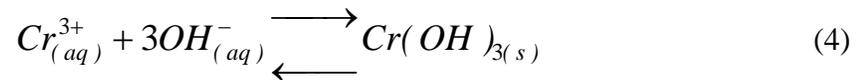
As mentioned above, Cr(III) present as $Cr(OH)_{3(s)}$ can be separated from aqueous solution. Thus, in order to remove the Cr(VI), it becomes necessary to perform at least the following two steps: (i) reduction from Cr(VI) to Cr(III) and (ii) precipitation of the Cr(III) formed. From looking at equation (2) one can observe that stage (i) requires acid media in order to displace the equilibrium to the right; therefore, a continuous proton supply is needed to maintain the pH at optimum level (i.e. pH = 2). Furthermore, under this pH condition the reduction process reached equilibrium after a short time, but at higher pH values the process turned sluggish [24].

In our experimental conditions, the Cr(VI) removal process involves the following reactions:



The Fe(II) and Fe(III) chemical species considered in reaction (3) are the predominant ones at the experimental conditions as shown in Figure 3 and 4.

Once the reduction reaction (3) takes place (by either method, chemical or electrochemical) the pH has to be increased in order to form insoluble species, see equations (4) and (5). Note that the insoluble products formed according to reactions (4) and (5) will constitute the so-called sludge in this work.



3.1.1 Optimal pH conditions for precipitation

From the analysis of Figures 2 and 4, optimal pH values to form insoluble species are in the 8.5 to 10.0 pH range: in this pH range it is also possible to precipitate the excess amount of Fe(II) ions added to the solution, as could be observed in Figure 3. Note that for pH values >10, the solubility of both Cr(OH)₃(s) and Fe(OH)₃(s) increases, therefore in order to achieve the minimum quantity of metallic ions species in solution, it is fundamental to control the addition of the alkaline solution used to increase the pH.

It should be noted that at low pH values, Fe(II and III) as well as Cr(III) appear as free ions in aqueous solution, even though they are solvated. As the experiments revealed, the lower the pH, the better the reduction rates achieved. Possible charge distribution and spatial configuration changes as hydro-complexes

begin to appear in the system. This agrees with recent reports in which the reduction kinetics of Cr(VI) to Cr(III) seems to be slow at pH 3.7, and in some cases the solution remains stable for periods as long as months or even years. Values of pH less than 3 are needed to accelerate the reduction reaction in aqueous solution [7].

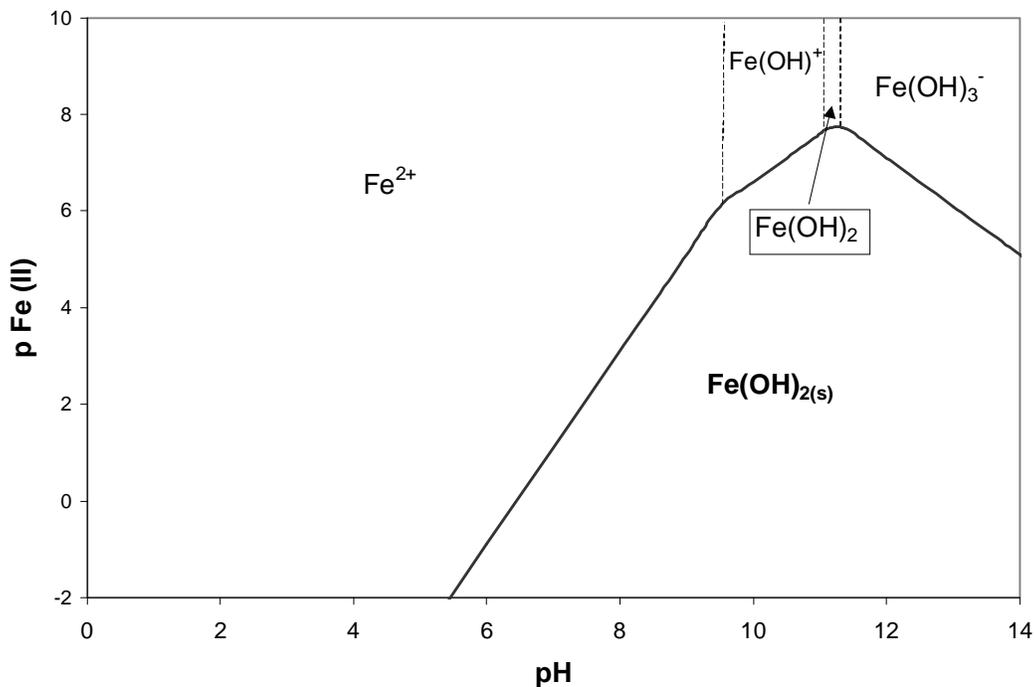


Figure 3. Predominance zone diagram for Fe(II) chemical species in aqueous solution. The solid lines represents the solubility equilibrium of $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$ and the boundaries among soluble chemical species

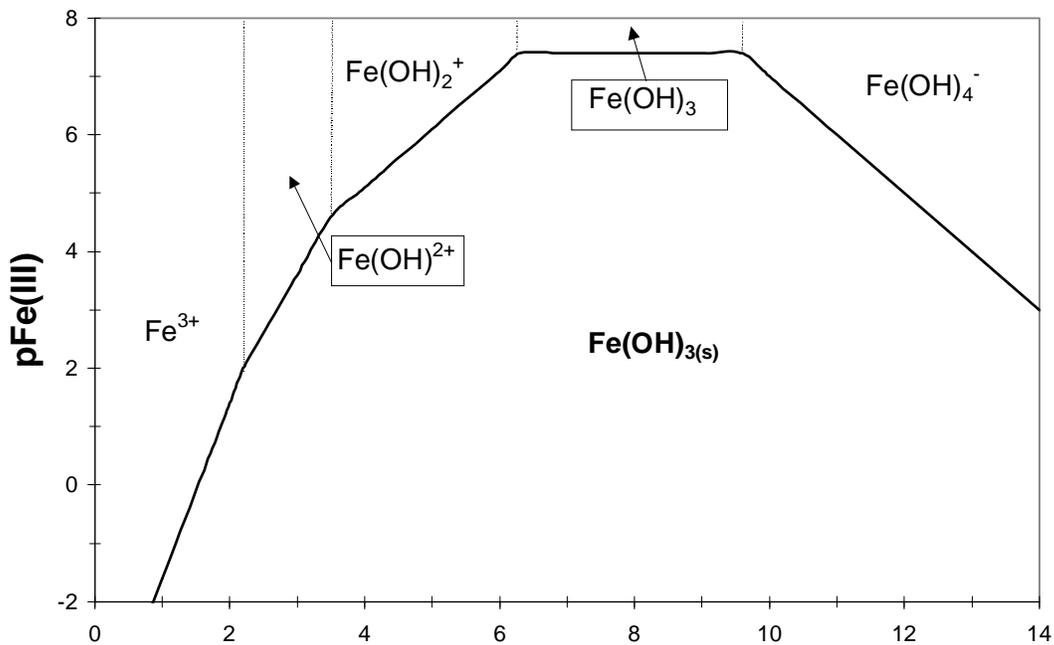


Figure 4. Predominance zone diagram for Fe(III) chemical species in aqueous solution. The solid lines represents the solubility equilibrium of $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ and the boundaries among soluble chemical species.

3.1.2 Stability of the sludge generated

It was reported [18] than in the Cr(III)- H_2O - H^+ system, it is possible to form soluble polynuclear species of Cr(III), however it requires a two or three day period. Figure 5 shows the PZD of the system Cr(III)- H_2O - H^+ when polynuclear species are taken into account [25-26]. A comparison of Figure 2 and 5 clearly reveals that the net effect of the formation of polynuclear species (in particular $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$) is the solubility increase of $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$; the latter is so important that it brings about a decrease of approximately 3 orders of magnitude in the pH stability range of the $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ species. Furthermore, this indicates that as the contact time between liquid and solid phase elapses, the possibility to re-dissolve chromium in the sludge rises. Figure 5 shows the effect of formation of soluble polynuclear species on the $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ solubility.

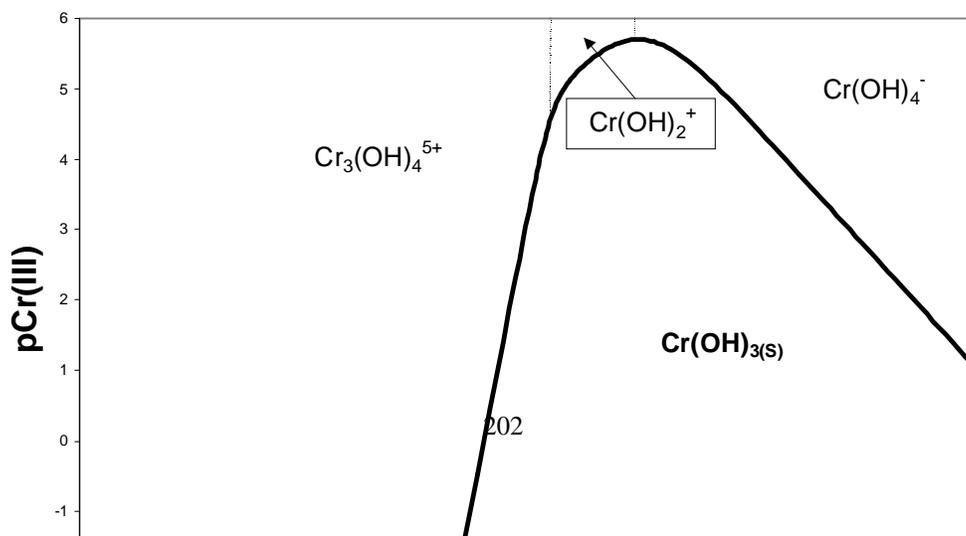


Figure 5. Predominance zone diagram for Cr(III) taking into account the formation of polynuclear chemical species.

From the previous discussion, it becomes relevant to stress that the pH range proposed in this work is the optimal for chromium removal. Moreover, the said range must be maintained in order to be able to proceed with separation of the solids formed, otherwise the Cr-based phases, relevant to our work, would redissolve. Even if polynuclear species are formed in these conditions, it should be underlined that the method proposed here enables the fulfilment of international environmental wastewater discharge limits ($[Cr_{total}] < 0.5 \text{ mgL}^{-1}$) [27,28]. Figure 6 compares the equilibria related to the formation of polynuclear species and those, which do not consider their formation. Outside this range the solubility of $\text{Cr(OH)}_3(\text{s})$ increase exponentially.

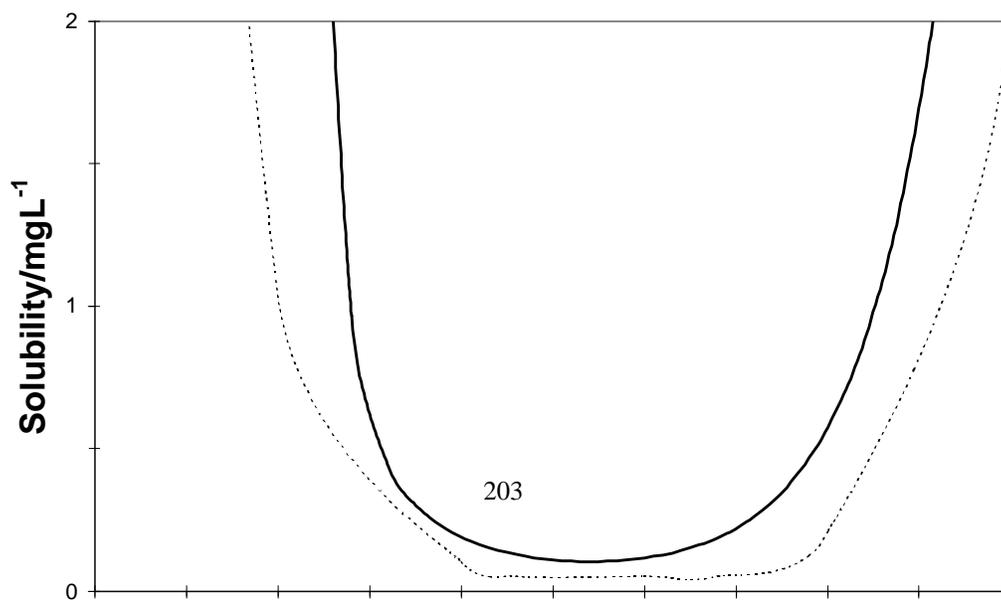


Figure 6. Influences of the polynuclear soluble species of Cr(III) on the $\text{Cr}(\text{OH})_3(s)$ solubility in aqueous solution. The continuous line represents the solubility equilibrium of $\text{Cr}(\text{OH})_3(s)$ while the dotted line shows the polynuclear species that are formed upon ageing the precipitate.

The thermodynamic analysis just mentioned is in close agreement with the experimental evidence recently reported by Avena *et al.* [27] and Fitts *et al.* [28]. The authors showed that the (nonpolymerised) non-aged active monomeric hydroxide and the crystalline sample of chemical formula $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, have a layered array structure of $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ monomers, which are linked through hydrogen bonds between the OH^- and H_2O of adjacent Cr(III) centers. Since the ageing of the active material leads to polymerisation, the intermediate solids between the active and the polymeric chromium hydroxide are turned into a mixture of monomeric, oligomeric, and polymeric Cr(III) species. The longer the time and the higher the ageing temperature, the greater the proportion of oligomers or polymers. Nevertheless, although there is some agreement in the literature on the formation constants of the first and second hydrolysis products of $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, a consensus regarding the occurrence, distribution, and kinetics of higher order hydrolysis products, polymers, and hydroxide precipitates does not exist [28].

3.2 Quantity of the Sludge Obtained by the Chemical and Electrochemical Treatment

The Cr(VI) reduction process was outlined previously in the experimental section. To remove Cr and Fe species from the aqueous phase and to transfer them to the solid phase, an aqueous solution containing 1M Ca(OH)₂ was added to achieve a pH value of 8.5 – 9.0. Maximum insolubility for both Fe(III) and Cr(III) hydroxide species is reached under the conditions stated, as predicted by the thermodynamic analysis shown above. Table 1 shows the results on the amount of sludge generated by both methods chemical and electrochemical.

Table 1. A comparison of the amount of sludge generated using an electrochemical treatment and chemical means.

Treatment	Initial Cr(VI) Concentration in Aqueous Solution /mgL ⁻¹	Final Cr(VI) Concentration in Aqueous Solution /mgL ⁻¹	Amount of FeSO ₄ added / g L ⁻¹	Dry Weight of Sludge /g
Chemical	100 ± 1.61	10 ± 0.79	0.96 ^s	1.52 ± 0.02
Chemical	100 ± 1.61	1 ± 0.04	1.44	1.75 ± 0.01
Chemical	100 ± 1.61	< 0.5	1.92	1.99 ± 0.01
Chemical	200 ± 0.70	8.3 ± 0.30	1.92 ^s	1.91 ± 0.01
Chemical	200 ± 0.70	1.1 ± 0.15	2.88	2.05 ± 0.02
Chemical	200 ± 0.70	< 0.5	3.84	2.36 ± 0.01
Chemical	300 ± 1.79	7.6 ± 0.40	2.88 ^s	2.10 ± 0.01
Chemical	300 ± 1.79	0.91 ± 0.20	4.32	2.42 ± 0.01
Chemical	300 ± 1.79	< 0.5	5.76	2.87 ± 0.01
Chemical	500 ± 1.62	9.8 ± 0.56	4.82 ^s	4.26 ± 0.01
Chemical	500 ± 1.62	1 ± 0.10	7.23	5.01 ± 0.01
Chemical	500 ± 1.62	< 0.5	9.64	5.32 ± 0.01
Electro chemical*	100 ± 1.61	< 0.5	---	0.88 ± 0.01
Electro	200 ± 0.70	< 0.5	---	0.99 ± 0.01

chemical*				
Electro chemical*	300 ± 1.79	< 0.5	---	1.06 ± 0.01
Electro chemical*	500 ± 1.62	< 0.5	---	2.01 ± 0.01

* Operating the electrochemical reactor in batch mode.

** Treatment times, in the case of the electrochemical method are clearly shown in Figures 7 a-d, whereas reduction process in the chemical one requires *ca.* 5 min in all cases.

^s stoichiometrical quantity.

From Table 1 it is possible to note that using the chemical method to remove Cr(VI) from solution, requires for all the different initial Cr(VI) concentrations in the solutions considered, an excess of FeSO₄ of 200 % with respect to the stoichiometric quantity, estimated according to reaction (3) considering 100 % efficiency, to achieve a final Cr(VI) concentration that satisfactorily complies with environmental wastewater discharge limits[27-28].

Another important aspect shown in Table 1, relates to the amount of sludge produced by each method. In all cases the quantity of sludge generated by the electrochemical technique is lower than the other one. For instance, in order to obtain a final Cr(VI) concentration lower than 0.5 mgL⁻¹, starting with a solution containing 500 mgL⁻¹ Cr(VI), the electrochemical sludge generation corresponded to 38 % respect to the chemical means. For the other different initial Cr(VI) concentrations, namely 100, 200 and 300 mgL⁻¹, there occurred a 56, 57 and 63 % reduction in sludge generation, respectively. Therefore, in all cases, the sludge generated by the electrochemical method is at least 50 % less compared to that resulting from the chemical one.

3.3 Electrochemical Treatment

The theoretical variation of the Cr(VI) concentration, $[Cr(VI)](t)$, that remains in solution during the evolution of the electrochemical method can be estimated as follows:

Variation of the number of moles of hexavalent chromium, remaining in solution, as a function of the treatment time, $n_{Cr(VI)}(t)$, can be estimated through the difference between the initial number of moles of Cr(VI) present in solution, $n_{Cr(VI)}^0$, and the number of moles of Cr(VI) that are being reduced, $n_{Cr(VI)}^{reac.}(t)$, due to the Red-Ox reaction (3) with Fe(II) ions anodically liberated into the solution when a constant, direct current is applied to the electrode. Equation (6) shows this relationship.

$$n_{Cr(VI)}(t) = n_{Cr(VI)}^0 - n_{Cr(VI)}^{reac.}(t) \quad (6)$$

where: $n_{Cr(VI)}^{reac.}(t)$ is directly related to the number of Fe(II) moles, $n_{Fe(II)}(t)$ electrochemically formed. Therefore, considering the stoichiometric information given in equation (3) and assuming 100% efficiency, we arrive at

$$n_{Cr(VI)}(t) = n_{Cr(VI)}^0 - \frac{n_{Fe(II)}(t)}{3} \quad (7)$$

Due to Fe(II) ions supplied to the solution as stated in equation (8), thus we can use the Faraday law to relate $n_{Fe(II)}(t)$ with the current applied (i), as indicated by equation (9).



$$n_{Fe(II)}(t) = \frac{i}{zF} t \quad (9)$$

Where z = dissolution valency and F = Faraday constant (96500 C mol⁻¹)

Substituting (9) into (7) we have

$$n_{Cr(VI)}(t) = n_{Cr(VI),0} - \frac{i}{3zF} t \quad (10)$$

Multiplying (10) by Chromium Atomic Mass (M_{Cr}), and dividing by the solution volume (V) yields

$$[Cr(VI)](t) = [Cr(VI)]_0 - \frac{M_{Cr}i}{3zFV} t \quad (11)$$

Where $[Cr(VI)](t)$ is the time variation of the hexavalent chromium concentration and $[Cr(VI)]_0$ is the initial ($t = 0$) hexavalent chromium concentration.

Finally, considering our experimental conditions ($i = 5A$ and $V = 3 L$), the appropriated physical constants, and adequate units transformation, then (11) becomes

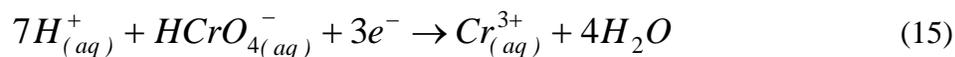
$$[Cr(VI)](t)/mgL^{-1} = [Cr(VI)]_0/mgL^{-1} - 8.69/mgL^{-1} min^{-1} t \quad (12)$$

Note that during deduction of equation (12) it was assumed that Cr(VI) reduction is solely due to the iron anodically released into solution.

Figure 7 shows the comparison of experimental data and theoretical calculations for Cr(VI) reduction as a function of time during the electrochemical treatment. Note that for all the experimental cases, the time required to comply with international environmental wastewater discharge limits for Cr(VI), is shorter than that theoretically predicted using (12).

In order to support the implication derived from the numerical comparison between the experimental and the theoretical iron demand above, it is necessary to postulate additional electrochemical reduction reactions, such as the following equations (13-16), which must be taking place at the cathode surface. Among the latter, equations (14) and (15) are indeed relevant as both bear the potential capable of exerting further reduction, thus aiding the overall process. However, it is indeed important to draw attention to equation (15), as it focuses predominantly onto the ancillary reduction contribution to remove the pollutant singled out for elimination purposes:



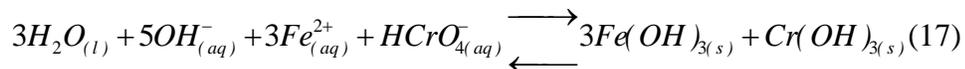


Taking into account their respective electrode potentials, equations (14) and (15) are thermodynamically favoured amidst the other reactions listed above [24]. Moreover it is important to mention that the presence of bubbles (see reaction (13)) on the cathode surface was observed, although to a very limited extent with our experimental conditions, namely 50 Am^{-2} , however we also noticed that this process was a function of the magnitude of the current density applied. Consequently, we might consider reactions (13) and (15) in order to put forward a mechanism which would help explaining the time reduction for removal of Cr(VI) as observed.

The evidence plainly points out at a significant increase in the rate of removal, a situation, which entails overall process economy. However, it is worthwhile to consider that occurrence of reaction (15) partly explains the observed differences between the chemical and the electrochemical method in reference to the amount of sludge generated, see Table 1. Nonetheless, it is important to value that as less iron is required to reduce the hexavalent chromium present in aqueous solution, then less $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ would precipitate. Consequently, the amount of sludge diminishes.

In this paper we propose to estimate the amount of Cr(VI) cathodically reduced using the difference between the experimental and theoretical amounts of

sludge produced. In this case, the theoretical procedure to estimate the quantity of sludge involves the sum of equations (3-5), which results



According to equation (17) the theoretical estimation of the amount of Sludge ($Fe(OH)_{3(s)} + Cr(OH)_{3(s)}$) generated by complete removal of the Cr(VI) initially present in solution assuming again 100% efficiency and that Cr(VI) is the limiting reactant, can be achieved.

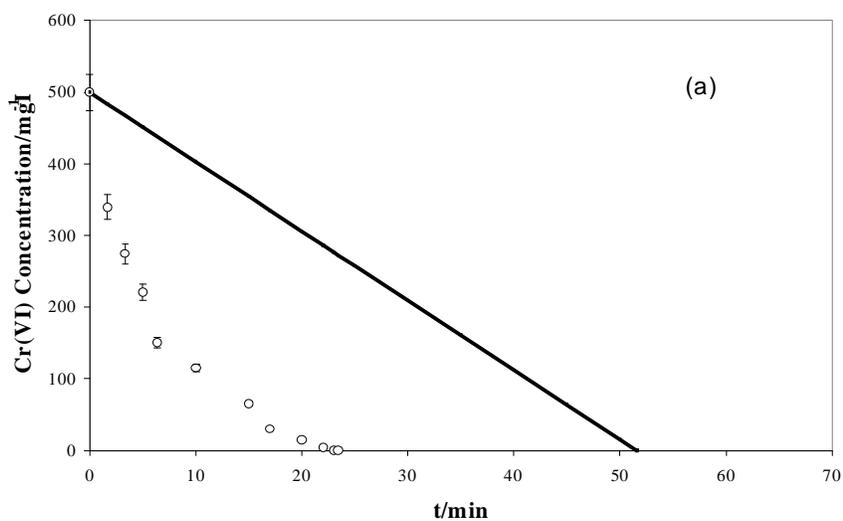
Table 2 shows both, experimental and theoretical data related to sludge generation during the electrochemical process. From further consideration of the comparison of theoretical and experimental data, the difference between the amounts of residue generated can be ascribed to the quantity of $Fe(OH)_{3(s)}$ that was not necessary to form due to intervention of reaction (15). From the said difference, it becomes possible to estimate the amount of Cr(VI) that should have been reduced in the cathode surface considering the stoichiometrical relation stated in equation (17). In Table 2 it is also shown the amount of Cr(VI) reduced in the cathode, following the above procedure.

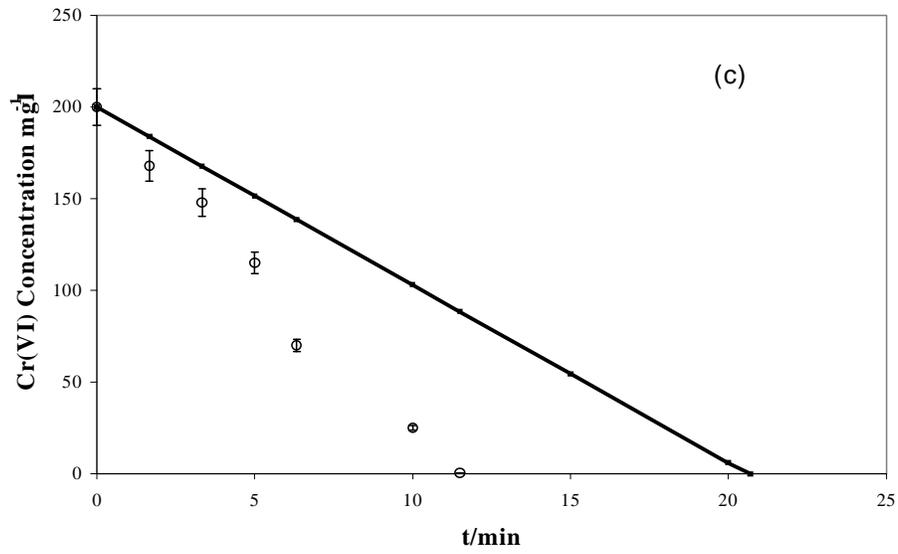
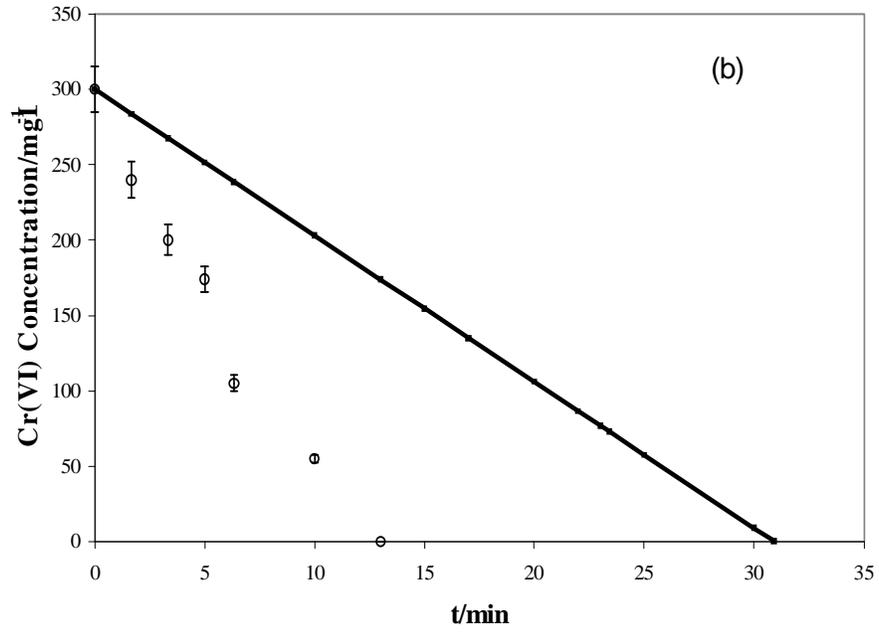
Table 2. Experimental and theoretical quantity of sludge generated using the electrochemical treatment, for different Cr(VI) initial concentration, and the amount of Cr(VI) reduced at the cathode.

Initial Cr(VI) concentration in aqueous solution	Experimental sludge /g	Theoretical sludge /g	Difference /%	Amount of Cr(VI) reduced in the cathode

/mgL ⁻¹				/g
100 ± 1.61	0.765 ± 0.05	0.845	6.6	0.003
200 ± 0.70	0.906 ± 0.01	1.658	45.2	0.089
300 ± 1.79	1.025 ± 0.03	2.439	57.9	0.174
500 ± 1.62	1.893 ± 0.04	4.073	53.5	0.267

From Table 2 it is possible to note that as the Cr(VI) initial concentration raises the amount of chromium reduced in the cathode increases. This fact can explain the reason for the difference observed between the experimental data and the theoretical prediction made using equation (12), see Figure 7a-7d.





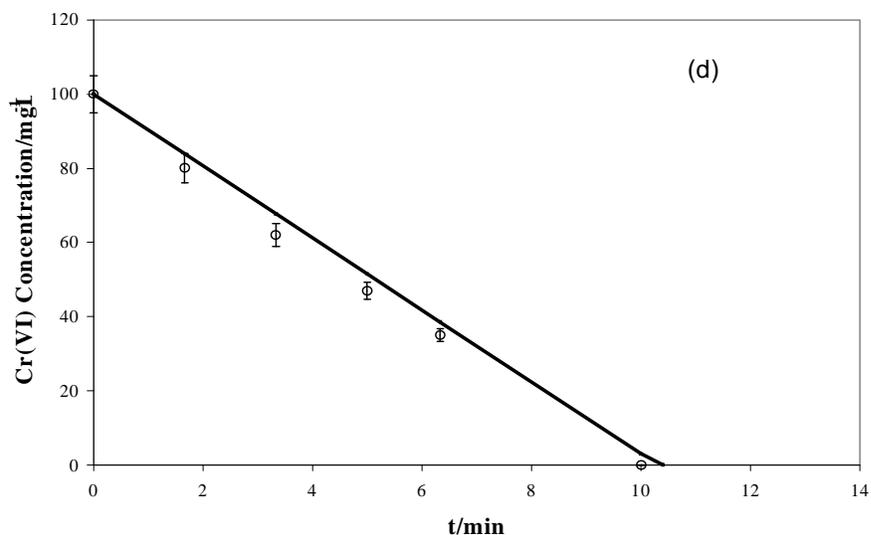


Figure 7. Comparison of theoretical (—), according with eq. (12), and experimental data (O) for the depletion of Cr(VI) in solution as a function of electrochemical treatment time, during batch operation for different initial Cr(VI) concentration (a) 500, (b) 300, (c) 200 and (d) 100 mgL⁻¹.

3.4 Continuous Cr(VI) Reduction

The electrochemical reactor was continuously fed with an aqueous solution containing 130 mg L⁻¹ of Cr(VI), once it was filled a current density of 50Am⁻² was imposed. Table 3 gives the input and output Cr(VI) concentrations taken at the reactor's sampling port 4: it becomes straightforward that a continuous Cr(VI) reduction of 99 % is achieved with a maximum flow rate of 339 mLmin⁻¹.

Figure 8 shows the data obtained for continuous Cr(VI) removal in the electrochemical reactor as a function of time, for each sampling port applying the optimal flow rate (339 mL min⁻¹).

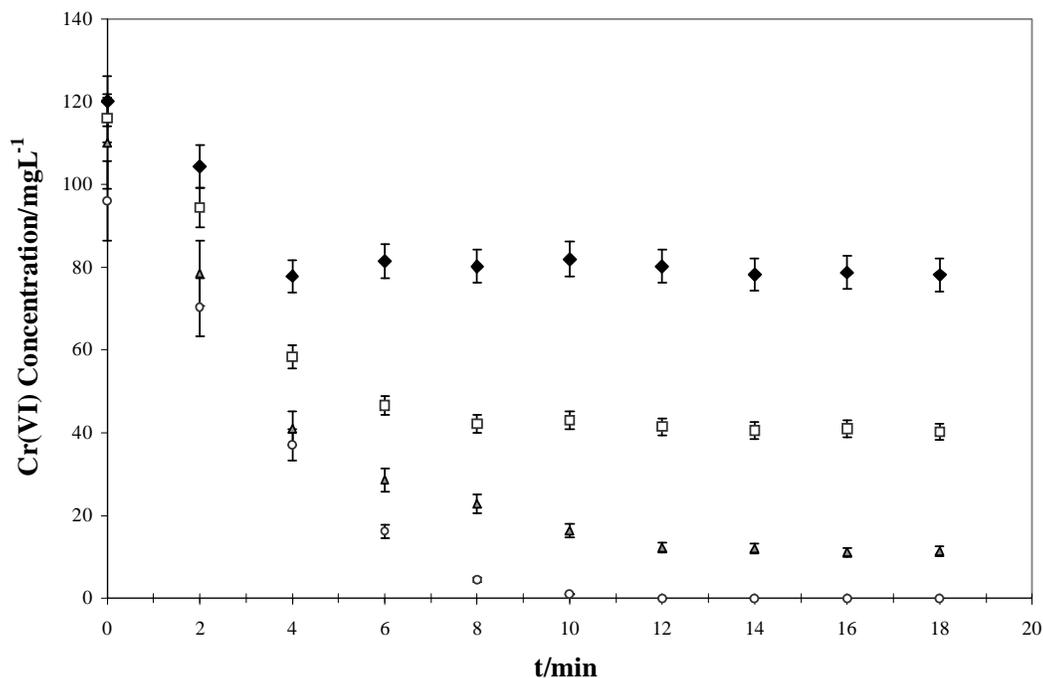


Figure 8. Time dependence of Cr(VI) removal measured at the different sample ports (◆) Port 1, (□) Port 2, (▲) Port 3 and (○) Port 4. The experimental conditions for operating the electrochemical reactor were: Initial Cr(VI) concentration of 130 mgL^{-1} , current density of 50 Am^{-2} and a flow rate of 339 mL min^{-1} .

Table 3. Influence of the flow rate on the continuous Cr(VI) reduction in a plug-flow electrochemical reactor.

Flow / mL min^{-1}	Initial Cr(VI) concentration / mg L^{-1}	Final Cr(VI) concentration* / mg L^{-1}	Cr(VI) removal /%
550	130 ± 1.38	54.23 ± 0.95	57.93
486	130 ± 1.38	45.33 ± 1.92	64.73
394	130 ± 1.38	31.25 ± 0.30	75.97
339	130 ± 1.38	< 0.5	99.99
261	130 ± 1.38	< 0.5	99.99

* Evaluated at port 4 (exit).

** The detection limits of the Diphenilcarbazide method for Cr(VI) quantification is $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

From the curves in Figure 8 it stands out that for all ports, the initial concentration of Cr(VI) appears smaller respect to that indicated in the figure caption as the initial condition: this is explained by the rapid removal effected, before passing any current through the reactor, during the initial contact between the incoming Cr(VI)-bearing solution with the steel electrodes in the reactor. The importance associated to the experimental evidence presented, is that electroless corrosion of inexpensive plain carbon-steel electrodes is only able to produce some Cr(VI) removal. However this is not enough to achieve compulsory discharge limits for Cr(VI); clearly the most important consideration is, the shorter the time (and energy) consumed to achieve the most extensive removal of the pollutant, then the most effective is the process. Therefore, with an external electron supply the removal process accelerates. At this point, is important to stress that such an external source may well be one of the existing, standard power supplies in chromium-plating plants, which after working for primary production purposes, it may then be put to carry out just-as-important removal work, which would be plainly desirable in order to comply with mandatory contaminant concentration limits, using the environmentally friendly and economical procedure, as outlined in this work. Note that for all cases, steady state conditions are reached after 10 min, and that under such a regime it is assured that traversing the reactor favours continuous Cr(VI) removal, which enables the user to fulfill international standards. It is inferred from experimental results in Figure 7d that operating the reactor in batch mode needed 10 min to reduce Cr(VI) to a concentration value lower than 0.5 mgL^{-1} , and from Figure 8, during continuous operation, it is possible to note that a similar time is required in

port 4 to achieve a Cr(VI) concentration lower than 0.5 mgL^{-1} . Therefore, similar results are obtained with both reactor operating modes: batch and continuous, which suggests that a similar rate determining step controls the continuous reduction of Cr(VI) as that previously described. However, the continuous mode offers quite a significant advantage, since it opens the possibility for online treatment of the rinsing waters from plating facilities.

3.5 Sludge features

3.5.1 Sludge settling behaviour

It is a common practice to estimate the sludge settling rate (v_s) of a solid phase (S) mixed in the bulk of a liquid phase, filling a graduated cylinder with 1L of the mix and reading the evolution of the height (H) of S as a function of time (t), then v_s can be estimated by the equation (18):

$$v_s = \frac{dH}{dt} \quad (18)$$

In this paper we describe the behaviour of the sludge produced in two different conditions with and without polymer added to the mix.

3.5.1.1 Settling rates without polymer

The inset in Figure 9 shows the plots depicting the settling characteristic of the solid sludge without polymer. It can be noticed that there is a similar trend for both: chemical and electrochemical sludge. Note that when $\frac{dH}{dt}=0$, the topmost compaction zone is reached. For the sludge chemically produced, this condition is attained, after 30 min elapsed, whereas the one formed electrochemically just required 20 min, thus a 33% reduction in time is achieved.

3.5.1.2 Settling rates with polymer

In order to increase the settling rate of the precipitate, 2 ml of a commercially available cationic polymer was added per litre of the mix. Figure 9 shows how the settling velocity of the sludge is increased when the polymer was added. The main effect of the polymer was the same for both types of sludge, to diminish the time required to reach the topmost compaction zone, 20 min for the chemically formed and 15 min in the case of the electrochemical one. Therefore, a 33 % time reduction is achieved when the polymer is added to the sludge chemically formed and 25 % for the other. Moreover, when the polymer was added, the sludge, electrochemically generated, requires a 25 % less time to reach the compaction zone compared with the chemical precipitate. Thus, the use of such polymer decreases the processing time in the clarifier, increasing the throughput for whole process.

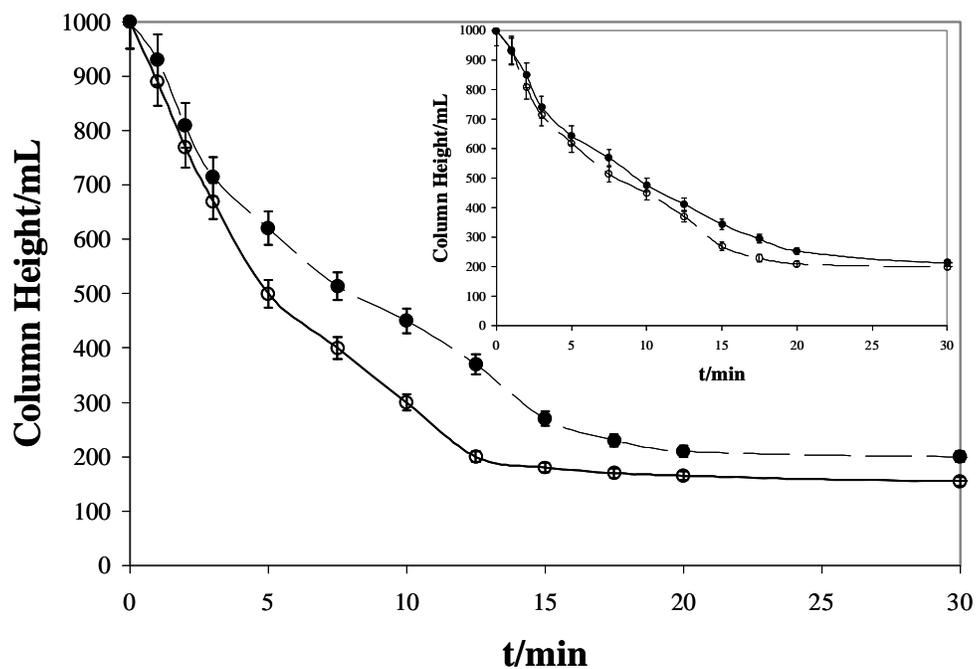


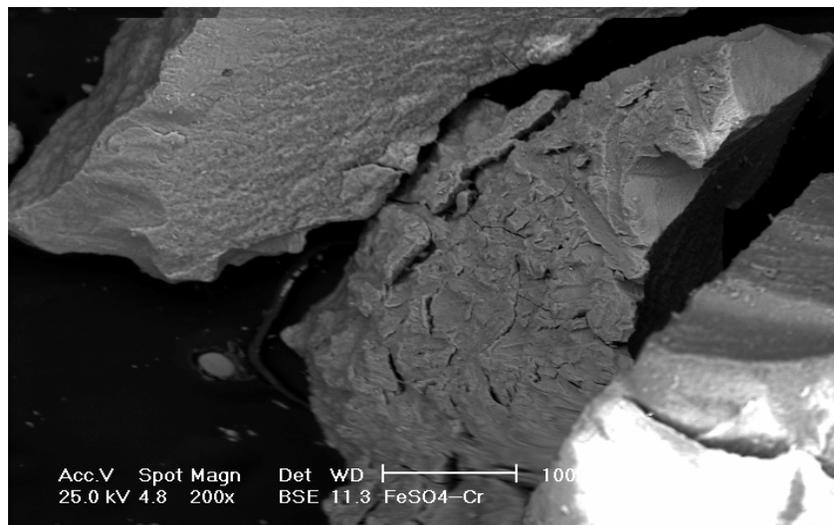
Figure 9. Variation of the solid phase level (sludge) in a graduated cylinder as a function of the settling time for both: chemically (●) and electrochemically (○) formed when a cationic polymer was added. Inset shows the same kind of curves without polymer.

3.5.2 Sludge morphology and composition

SEM analysis was carried out in order to observe the morphology of the sludge generated during both: the electrochemical and chemical Cr(VI) reduction process. After adequate drying and mounting on the SEM studs, secondary electron images were obtained as well energy dispersive analysis taken on particles large enough to facilitate counting the radiation emitted.

Figure 10 shows typical SEM images of the particles formed, chemically (Figure 10a) and electrochemically (Figure 10b). It is plain that both morphologies are different, while the first one appear to be dense and large the latter form clusters compounded by three kind of particles (needle-like, flake-shape and spherules), with quite a large number of them displaying a more or less defined flake-shape upon which, finer particles gather profusely, almost covering the larger ones (spherules) and other needle-like which are easily seen protruding randomly.

From the EDAX analysis carried out on both types of sludge it was possible to obtain their elemental composition. It was found that they are mainly formed by iron, oxygen, chromium and calcium which confirms the formation of insoluble species such as $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{Cr}(\text{OH})_3$ that are present in this structure.



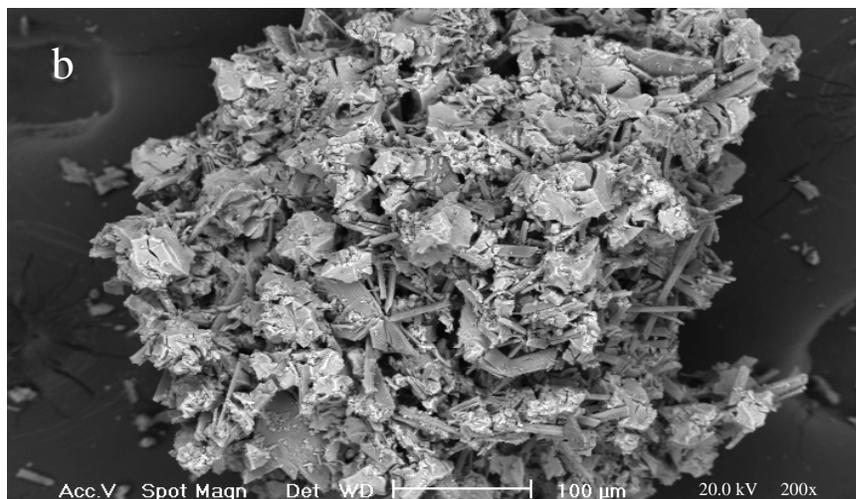


Figure 10. Microphotograph, 200x, of the sludge generated during the chemical (a) and electrochemical removal of Cr(VI).

So far we have shown that both methods could be successfully applied to remove Cr(VI) from wastewater and that the main advantage of using the electrochemical method is to produce some 50% less sludge when compared with the chemical means. However, this might not be enough to justify its use. Therefore an economical analysis of both techniques is required.

Table 4 shows the expenditures required to treat 1 m³ of Cr(VI)- containing wastewater using both methods. It can be noticed that the total cost of treating this wastewater is 50 % less using the electrochemical technique. Interestingly enough,

such a difference is directly related to the cost associated for loading, transportation and disposal of the sludge, as can be deduced from the data presented in this table.

Table 4. Summary of expenditures associated with the treatment of 1 m³ of wastewater containing an initial concentration of Cr(VI) of 500 mgL⁻¹ using both way to remove Cr(VI), chemical and electrochemical.

Sector	Cost (USD/m ³)	
	Chemical	Electrochemical (continuous mode)
^a Initial adjustment (pH =2)	0.15	0.15
^b Energy consumption for Electrolysis	-----	0.58
^c Chemical Added FeSO ₄	0.84	-----
^d Energy needed for pumping the solution through the electrochemical reactor	----	0.05
^e Energy for stirring in the chemical method	0.02	----
^f Base added to rise pH	0.30	0.3
^g Polymer added	0.04	0.04
^h Sludge loading	0.12	0.05
ⁱ Sludge transportation	1.16	0.44
^j Sludge landfill	1.85	0.70
Total	4.48	2.31

^a 1 Litre of H₂SO₄ is needed, it's price is 0.15 \$/L.

^b Using eq. (3) in ref 31, we find that, in our case, 5.83 kWh/m³ are required. The price of 1kWh is 0.1 \$.

^c From eq. (3) in our paper, considering 100 % efficiency and the initial Cr(VI) concentration, it is required 8.4 kg, (200% in excess of the stoichiometric amount). The price of 1 kg is 0.1 \$.

^d Considering a ¾ hp neoprene pump consuming 0.53 kWh The price of 1kWh is 0.1 \$.

^e Considering a 1/4 Variable Speed Stirrer consuming 0.150.53 kWh The price of 1kWh is 0.1 \$

^f 1.5 kg of Ca(OH)₂, It's price is 0.2 \$/kg.

^g 0.01 kg is required, It's price 4 \$/kg

^h Load 0.0034 \$/Kg, as describe in reference 32,33

ⁱ Transportation 0.03281 \$/Kg, as describe in reference 32,33

^j Landfill 0.0532 \$/Kg as describe in reference 32,33

4 CONCLUSIONS

The use of thermodynamic chemical analysis allowed the construction of predominance zone diagrams. These enabled the description of the chemical systems of interest to the present work: Cr(VI)-Cr(III)- H_2O - e^- and Fe(III)-Fe(II)- H_2O - e^- , as well as the chemical interaction among the predominant species in these systems. This study permitted us to gain insight on both: the chemical and electrochemical processes involved during effective Cr(VI) removal. Optimum conditions for the reduction of chromium and subsequent precipitation can be designed through the use of this methodology. Moreover, it is also shown that ageing the precipitated promotes the formation of soluble polynuclear species of Cr(III). Therefore it is recommended to separate both phases once they are formed.

There is a significant amount of sludge generated using the chemical method (iron sulphate); on the other hand the electrochemical means (both dissolution of iron and cathodic reduction), reduces the formation of sludge and in this way it is possible to minimise the environmental impact. Furthermore, the electrochemical means provide much better process control since electrical signals such as current and potential difference are used.

Once the complexity of the system was understood an electrochemical reactor was designed and calibrated so that the international discharge limits were fulfilled effectively in a continuous way.

It has been made clear that apart from the fact that both treatments studied here to remove Cr(VI) can be successfully applied, the main advantage of the electrochemical one is to produce some 50 % less sludge when compared with the chemical means, and that this is directly reflected on the economical operational cost.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to acknowledge the support given by CONACYT, the Universidad Autonoma Metropolitana at the Materials Department (Project Number 2260220), and the Universidad Autonoma del Estado de Mexico at the School of Chemistry (Project Number 1392/2000). This work was done in partial fulfilment of CBD's PhD requirements.

References

1. M. Stoepler, 'Hazardous Metals in the Environment Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry', Elsevier, New York (1992), 373.
2. J. Gaulhofer and V. Biabchi, 'Chromium. Metals and Their Compounds in the Environment', VCH Publishers, Weinheim, Germany (1991), 30.
3. R. Cespón-Romero, M Yebra-Biurrun and M. Bernejo-Barrera, *Anal. Chim. Acta*, 327, (1996), 37.
4. J. Nriagu and E. Nieboer, 'Chromium in the Natural and Human Environments', Wiley Series, New York (1988), 82.
5. D. Golub and Y.Oren, *J. Appl. Electrochem.* 19, (1989), 311
6. S. Goeringer, N. R. Tacconi, C. R. Chenthamarakshan C. R. and K. Rajeshwar, *J. Appl. Electrochem*, 30, (2000) 891.
7. S. E. Jardine, M. A. Fendorf, Mayes, L.Larsen, S. Brooks and W. Bailey, *Environ. Sci. Technol.*, 33, (1999) 2939
8. F. Colín and S. Gazbar. *Wat. Res.*, 29, (1995) 2000
9. S. A. Martínez, M.G. Rodríguez and C. Barrera, *Wat. Sci. Technol.*, 231, (2000) 65.
10. J. H. Glynn and G.W. Heinke Environmental Engineering, Pearson, México (1999) Chapter 12.
11. APHA, AWWA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 19th Ed., American Public Health Association, Washington DC (1995).

12. A. Serruya, B.R. Scharifker, I. González, M.T. Oropeza and M. Palomar–Pardavé, *J. Appl. Electrochem.* 26, (1996) 451.
13. M. Palomar–Pardavé, M. T. Ramírez, I. González, A. Serruya and B. R. Scharifker, *J. Electrochem. Soc.* 143, (1996) 1539.
14. A. B Soto, E. M. Arce, M. Palomar–Pardavé and I. González, *Electrochem. Acta* 41, (1996) 2647.
15. M. Palomar–Pardavé, I. González, A. B Soto and E. M. Arce, *J. Electroanal. Chem.* 443 (1998) 125.
16. A. Rojas-Hernández , M. T. Ramírez, J. G. Ibáñez and I. González *J. Electrochem Soc.*, 138, (1991) 365.
17. A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez and I. González I., *J. Chem. Edu.*, 72, (1995) 1099.
18. C. Baes and R. Mesmer The Hydrolysis of cations, , 2nd Ed. Robert E. Krieger, Publising Co., Malabar Florida (1986) p. 211.
19. W.Stumm and J.Morgan J. (1996) *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3^{er} Edn., John Wiley and Sons. New York, (1996) p. 234.
20. I. J. Buerge and S. J. Stephan *Environ. Sci. Technol.* 33, (1999) 4285.
21. R. R. Patterson, S. Fendorf and M Fendorf. *Environ. Sci. Technol.* 31, (1997) 2039.
22. N. Kongsricharoen and C. Polprasert *Wat Sci. Tech.* 31, (1995) 109.
23. E. M. N. Chirwa and Y. Wang *Environ. Sci. Technol.* 31,(1997) 1446
24. J. Bard and L.R. Faulker, *Electrochemical Methods*, John Wiley and Sons, USA (1985) p. 324.

25. A. Rojas Hernández, M.T. Ramírez and I. González, *Anal. Chim. Acta* 278, (1993), 321.
26. A. Rojas Hernández, M.T. Ramírez and I. González, *Anal. Chim. Acta* 278, (1993), 335.
27. Code of Federal Regulations, Chapter I, Title 40 section 141.11.
28. SEMARNAP, NOM-001-ECOL-1996, Diario Oficial de la Federación, México 1996.
29. M. J. Avena, C.E. Giacomelli, C.D. García and C. P. De Pauli. *Langmuir* 12, (1996) 6659.
30. J. P. Fitts, G. E. Brown and G. A. Parks *Environ. Sci. Technol.* 34, (2000) 5122.
31. X. Chen, G. Chen and P.L. Yue. *Environ. Sci. Technol.* 36, (2002) 778.
32. U.S. EPA, Office of Solid Waste. “Regulatory Impact Analysis of the Final Rule for 180-day Accumulation Time for F006 Wastewater Treatment Sludges”. Prepared by DPRA Inc. St. Paul. January 14, 2000, p. 21.
33. U.S. EPA, Office of Solid Waste. “Background Documents for the Cost and Economic Impact Analysis of Listing Four Petroleum refining Wastes as Hazardous Waste under RCRA Subtitle C” Prepared by DPRA Inc, January, 1998 p 3-6. trucks with drums.

PERSPECTIVA

El presente trabajo de tesis sienta las bases en nuestro país para el estudio y aplicación de técnicas electroquímicas en el tratamiento de Cr(VI) presente en soluciones acuosas. Se ha demostrado que una de las ventajas de usar esta tecnología es la menor generación de lodos residuales; sin embargo, como parte de futuras investigaciones será conveniente el aplicar estudios de lixiviación a dichos lodos con la finalidad de obtener balances de materia completos de Cr y Fe, así como para determinar si estos residuos se consideran residuos sólidos peligrosos o no peligrosos.

El emplear técnicas electroquímicas que utilicen electrodos de sacrificio de hierro permite además crear coagulantes *in situ* lo que permite la aplicación de esta tecnología a efluentes que contengan materia coloidal de tipo orgánico, de una manera mucho más eficiente que los métodos tradicionales de tratamiento. Por lo que, se espera que los resultados obtenidos en este trabajo contribuyan al abatimiento de la contaminación del agua en nuestro país.

Conclusiones

Conclusiones

En el presente trabajo se aplicaron técnicas electroquímicas para al tratamiento de reducción de Cr(VI) a Cr(III). Se encontró que esta metodología ofrece grandes ventajas sobre los métodos tradicionales de tratamiento de agua que contiene Cr(VI), como son la menor generación de lodos residuales, menor consumo de reactivos químicos y la posibilidad de tratar el agua residual en un reactor en continuo.

Se realizaron estudios preliminares utilizando reactores tipo batch y continuo que permitieron encontrar la cinética de remoción de Cr(VI), así como identificar las variables más importantes que afectan al proceso, las cuales son, el pH, la densidad de corriente y el flujo de solución acuosa que entra al reactor electroquímico. Se encontró que el pH más adecuado para llevar a cabo la reducción del Cr(VI) es menor a 2 unidades, siendo ésta la variable más importante a controlar en el proceso. Mediante el estudio de las especies químicas presentes en la remoción de Cr(VI) se procedió a realizar la construcción de diagramas de zona de predominio. Esto permitió la descripción del sistema químico de interés del trabajo: Cr(VI)-Cr(III)-H₂O-e⁻ y Fe(III)-Fe(II)-H₂O-e⁻. Asimismo, se observaron las interacciones químicas que existen entre las especies en estos sistemas. El realizar este estudio permitió conocer los procesos químicos y electroquímicos que se presentan para la remoción efectiva de Cr(VI). Las condiciones óptimas para la reducción de cromo que se lleva a cabo a valores menores de pH 2 y la subsecuente precipitación a valores de pH 8.5 fueron descritas a través de esta metodología y corroboradas experimentalmente.

Al mismo tiempo se demuestra teóricamente que si se deja añejar el precipitado se promueve la formación de especies polinucleares de Cr(III), éstas tienen mayor solubilidad que las especies mononucleares por lo que se recomienda que una vez que se forme el precipitado de Cr(III) éste se retire del contacto con la solución acuosa. Asimismo, es de importancia el controlar el pH de la solución acuosa, una vez que ocurre la precipitación, ya que cuando el valor de pH se aleja de 8 unidades se tiene a resolubilizar el precipitado que contiene cromo.

Asimismo en esta investigación se comparó un método de reducción químico con el tratamiento electroquímico. Se encontró que se produce una mayor cantidad de lodo residual (25 %) cuando se utilizan métodos químicos (Sulfato de hierro); por otra parte los métodos electroquímicos (disolución del ánodo de hierro y la reducción catódica), reducen la formación de lodos, de esta manera se disminuye el impacto ambiental. Una ventaja adicional es que con los métodos electroquímicos se puede tener mucho mejor control de proceso, ya que todo se maneja con señales eléctricas, tales como la corriente y la diferencia de potencial.

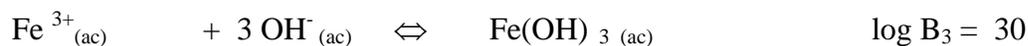
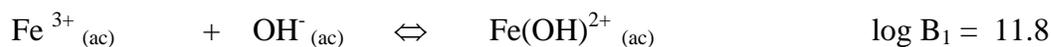
Una vez que se entendió toda la complejidad del sistema se diseñó un nuevo reactor electroquímico, el cual permite que se lleve a cabo la remoción de Cr(VI) de una manera continua y cumplir con los límites de descarga que señala la normatividad ambiental. Aplicando balances de materia se llegó a un modelo matemático que representa la operación del reactor, este se utilizó para realizar simulaciones, las cuales representan de manera adecuada al comportamiento de dicho reactor.

ANEXO A:

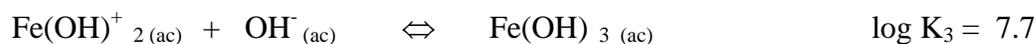
Metodología para la construcción de Diagramas de Zona de Predominio

Hierro (III)

Se tienen los siguientes equilibrios globales y sus correspondientes valores de las constantes (tomados de Baes y Mesmer, 1986 así como de Stumm y Morgan, 1996) .



En primer instancia se procede a convertir equilibrios sucesivos



Para obtener los valores de las constantes de equilibrio sucesivo se realiza el siguiente procedimiento:

$$\text{Se sabe que } K_1 = \frac{[\text{Fe(OH)}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^{-}]} = \log \frac{[\text{Fe(OH)}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} - \log [\text{OH}^{-}]$$

$$\text{Si } [\text{Fe(OH)}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] \text{ entonces } \log K_1 = \text{pOH} = 11.8$$

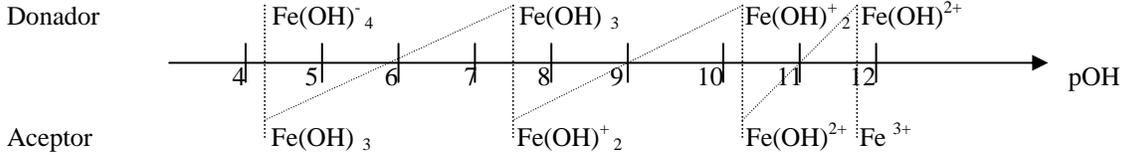
Para obtener las otras constantes se tiene que

$$\text{Log } K_2 = \text{Log } B_2 - \text{Log } B_1 = 22.3 - 11.8 = 10.5$$

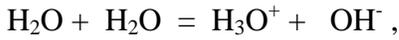
$$\text{Log } K_3 = \text{Log } B_3 - \text{Log } B_2 = 30 - 22.3 = 7.7$$

$$\text{Log } K_4 = \text{Log } B_4 - \text{Log } B_3 = 34.4 - 30 = 4.4$$

Se puede obtener un diagrama donde se expresa la relación: Aceptor + Partícula = Donador



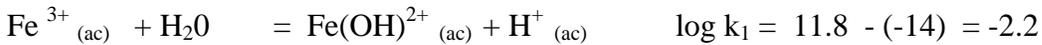
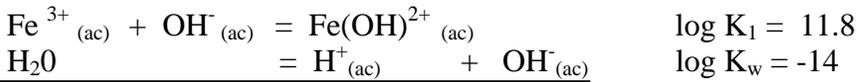
Es posible cambiar la escala del diagrama en el eje de las abscisas a pH, para ello lo que se utiliza es la reacción de disociación del agua:



que también se expresa de la siguiente manera:



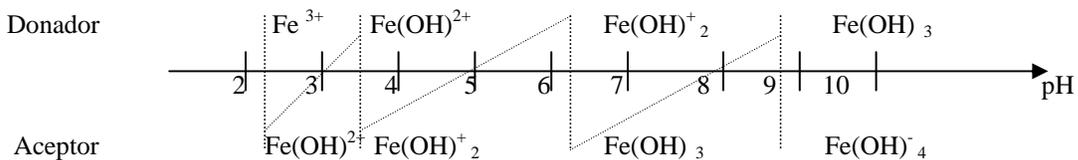
la cual tiene una constante de $\log pK_w = -14$



Por definición $K_1 = [\text{Fe(OH)}^{2+}] [\text{H}^+] / [\text{Fe}^{3+}]$

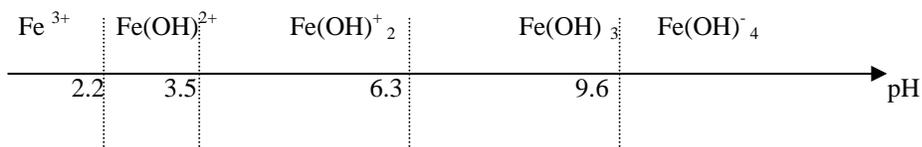
Ahora $\log K_1 = \log [\text{H}^+] + \log [\text{Fe(OH)}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]$, este último término es 1 debido a que suponemos que las concentraciones en el equilibrio son iguales de esas dos especies, por lo tanto

$-\log k_1 = \text{pH} \Rightarrow -\log K_1 = 2.2$, de igual manera se transforman las otras ecuaciones y se llega a

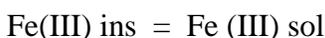


Del diagrama se observa que todas las líneas que unen en forma diagonal a las mismas especies de anfolitos (que en una ocasión funcionan como donadores y en otra como aceptores) tienen pendientes positivas por lo que se llega a la conclusión de que todas las especies se encuentran presentes en el sistema.

Se procede a realizar un **Diagrama de Zona de Predominio Unidimensional (DZP-1D)**



A partir de este diagrama se puede determinar el equilibrio entre las especies solubles de hierro III y la forma insoluble de hierro III esto lo representamos de la siguiente manera

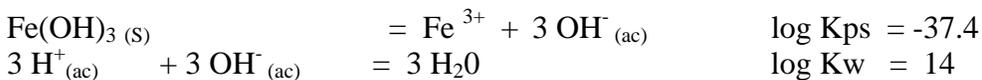


Donde:

Ins = insoluble

Sol = soluble

Obtenemos que para el $\text{pH} \leq 2.2$



$K_{ps \text{ I}} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{H}_2\text{O}]^3 / [\text{Fe(OH)}_3 \text{ (s)}] [\text{H}^+]^3$; Sin embargo el hidróxido de hierro III y el agua adquieren valor de 1, por lo tanto

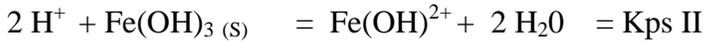
$$K_{ps \text{ I}} = [\text{Fe}^{3+}] / [\text{H}^+]^3 \quad \log K_{ps} = \log [\text{Fe}^{3+}] - 3 \log [\text{H}^+]$$

$$-\log [\text{Fe}^{3+}] = -\log K_{ps \text{ I}} + 3 \text{pH}, \quad \text{por lo tanto: } \mathbf{p \text{ Fe(III)}^1 = -4.6 + 3 \text{pH}}$$

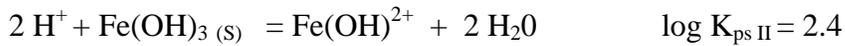
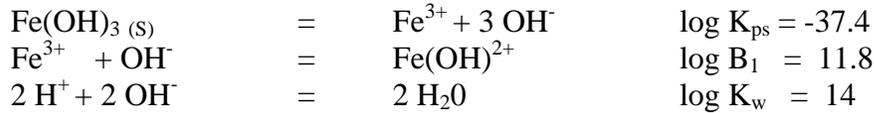
Para obtener el equilibrio representativo de $2.2 \leq \text{pH} \leq 3.5$



pasa a



Por lo que:



$$K_{\text{ps II}} = [\text{Fe(OH)}^{2+}] / [\text{H}^+]^2 \quad \log K_{\text{ps II}} = \log [\text{Fe(OH)}^{2+}] - 2 \log [\text{H}^+]$$

$$\text{pFe (III)}^1 = \text{p}_{K_{\text{ps II}}} + 2 \text{pH}$$

Por lo tanto:

$$\text{pFe (III)}^2 = -2.4 + 2 \text{pH}$$

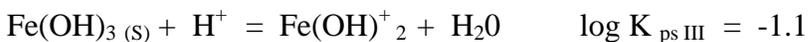
Se verifica que exista continuidad en el punto de $\text{pH} = 2.2$

$$\text{pFe(III)}^1 = -4.6 + 3 \text{pH} \Rightarrow -4.6 + 3(2.2) = 2$$

$$\text{pFe (III)}^2 = -2.4 + 2 \text{pH} \Rightarrow -2.4 + 2(2.2) = 2$$

Los valores son iguales y entonces se continúa con las otras especies.

Para obtener el equilibrio representativo de $3.5 \leq \text{pH} \leq 6.3$



$$K_{ps\ III} = [\text{Fe}(\text{OH})_2] / [\text{H}^+] \quad \log K_{ps\ III} = \log [\text{Fe}(\text{OH})_2] - \log [\text{H}^+]$$

$$p\text{Fe (III)}^1 = p K_{ps\ III} + \text{pH}$$

Por lo que se encuentra:

$$\mathbf{p\text{Fe (III)}^3 = 1.1 + \text{pH}}$$

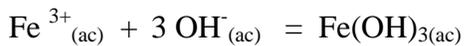
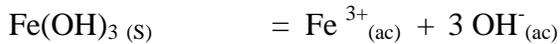
Se verifica que exista continuidad en el punto de $\text{pH} = 3.5$

$$p\text{Fe(III)}^2 = -2.4 + 2\text{pH} \Rightarrow -4.6 + 2(3.5) = 4.6$$

$$p\text{Fe (III)}^3 = 1.1 + \text{pH} \Rightarrow 1.1 + 3.5 = 4.6$$

Los valores son iguales y entonces se continúa con las otras especies.

Para obtener el equilibrio representativo de $6.3 \leq \text{pH} \leq 9.6$



$$K_{ps\ IV} = [\text{Fe}(\text{OH})_3] ; \log K_{ps\ IV} = \log [\text{Fe}(\text{OH})_3] ; p K_{ps\ IV} = p [\text{Fe}(\text{OH})_3]$$

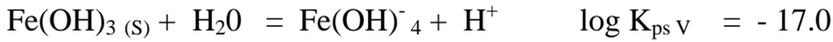
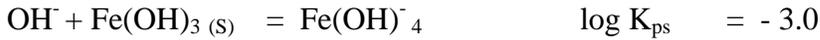
Se llega a encontrar que

$$p\text{Fe (III)}^4 = p K_{ps\ IV} = 7.4$$

Por lo tanto:

$$\mathbf{p\text{Fe (III)}^4 = 7.4}$$

Para obtener el equilibrio representativo de $9.6 \leq \text{pH}$



$$K_{\text{ps v}} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_4^-] [\text{H}^+]}{[\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s})] [\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_{\text{ps v}} = [\text{Fe}(\text{OH})_4^-] [\text{H}^+]; \quad -\log [\text{Fe}(\text{OH})_4^-] + \log [\text{H}^+]; \quad -\log [\text{Fe}(\text{OH})_4^-] = \log [\text{H}^+] + \log K_{\text{ps v}}$$

$$\text{p Fe (III)}^5 = \text{p } K_{\text{ps v}} + \text{pH}$$

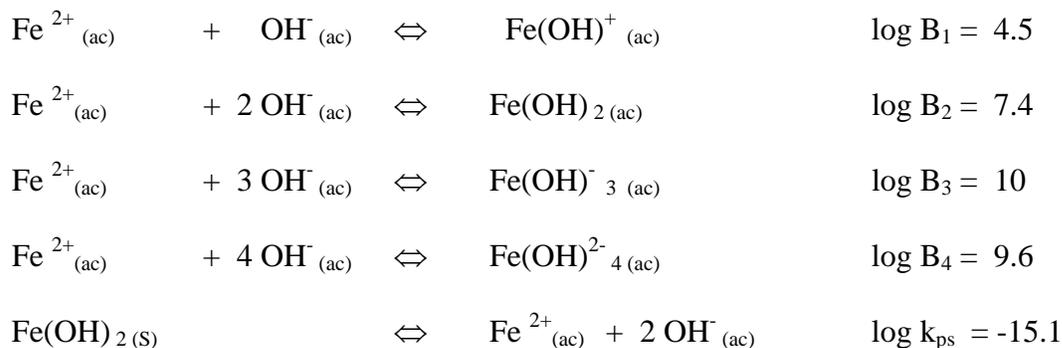
Finalmente:

$$\text{p Fe(III)}^5 = 17 - \text{pH}$$

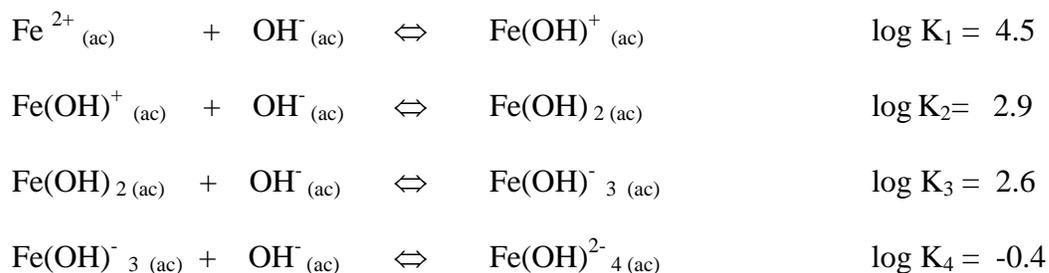
Zona	Rango	Equilibrio	pFe(III) ¹
I	pH ≤ 2.2	$3 \text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s}) = \text{Fe}^{3+}_{(\text{ac})} + 3 \text{H}_2\text{O}$	-4.6 + 3 pH
II	2.2 ≤ pH ≤ 3.5	$2 \text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s}) = \text{Fe}(\text{OH})^{2+}_{(\text{ac})} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-2.4 + 2 pH
III	3.5 ≤ pH ≤ 6.3	$\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s}) + \text{H}^+ = \text{Fe}(\text{OH})^+_{2(\text{ac})} + \text{H}_2\text{O}$	1.1 + pH
IV	6.3 ≤ pH ≤ 9.6	$\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s}) = \text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{ac})}$	7.4
V	pH ≥ 9.6	$\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})^-_{4(\text{ac})} + \text{H}^+$	17 - pH

HIERRO (II)

Se tienen los siguientes equilibrios globales y sus correspondientes valores de las constantes.



Se procede a obtener los equilibrios sucesivos



Para obtener los valores de las constantes de equilibrio sucesivo se realiza el siguiente procedimiento:

$$\text{Se sabe que } K_1 = \frac{[\text{Fe(OH)}^+]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]} = \log [\text{Fe(OH)}^+] / [\text{Fe}^{2+}] - \log [\text{OH}^-]$$

$$\text{Si } [\text{Fe(OH)}^+] = [\text{Fe}^{2+}] \text{ entonces } \log K_1 = \text{pOH} = 4.5$$

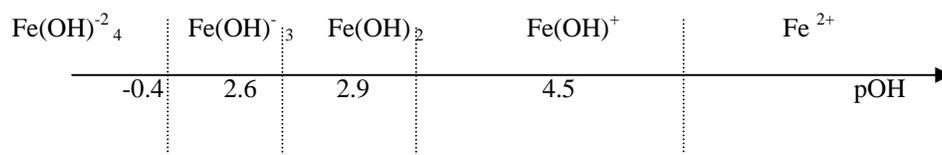
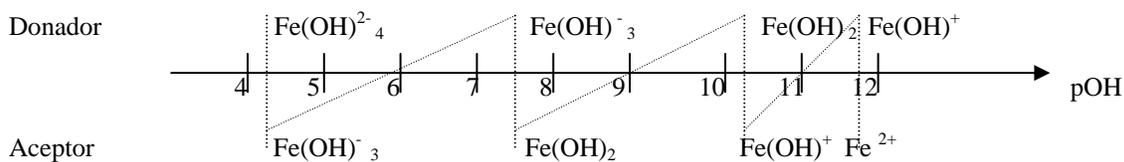
Para obtener las otras constantes se tiene que

$$\text{Log } K_2 = \text{Log } B_2 - \text{Log } B_1 = 7.4 - 4.5 = 2.9$$

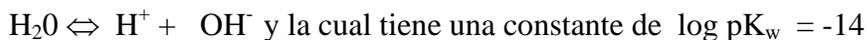
$$\text{Log } K_3 = \text{Log } B_3 - \text{Log } B_2 = 10 - 7.6 = 2.6$$

$$\text{Log } K_4 = \text{Log } B_4 - \text{Log } B_3 = 9.6 - 10 = -0.4$$

De igual manera para las otras reacciones se puede obtener un diagrama donde se expresa la relación Aceptor + Partícula = Donador



Es recomendable cambiar la escala del diagrama en el eje de las abscisas a pH, por lo que se utiliza la reacción del agua:



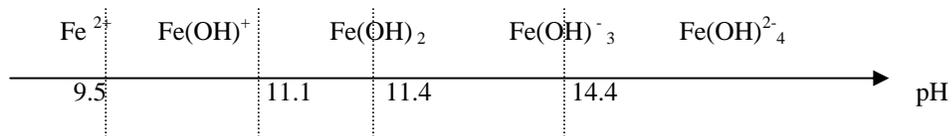
De manera similar se llevan a cabo las demás reacciones y quedan los siguientes valores de las constantes en función de protones

$$\text{Log } K_2 = (2.9 - 14) = -11.1$$

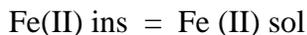
$$\text{Log } K_3 = (2.6 - 14) = -11.4$$

$$\text{Log } K_4 = (-0.4 - 14) = -14.4$$

La escala de predicción de reacción en términos del pH es:

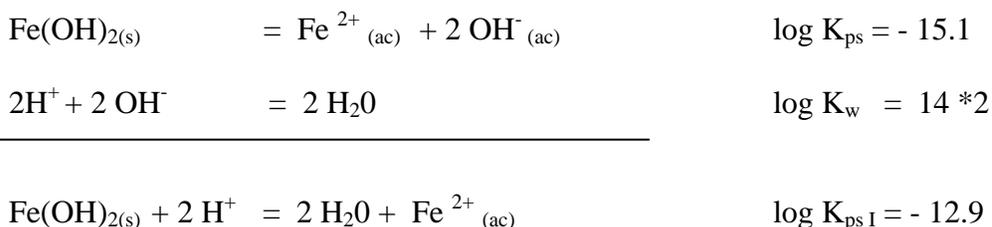


Ahora se desea saber como esta el equilibrio entre las especies solubles de hierro II y la forma insoluble de hierro II esto lo representamos de la siguiente manera



Los equilibrios representativos son

Para un $\text{pH} \leq 9.5$



$K_{psI} = [\text{Fe}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}]^2 / [\text{Fe(OH)}_{2(s)}] [\text{H}^+]^2$, Sin embargo el hidróxido de hierro II y el agua adquieren valor de 1, por lo tanto

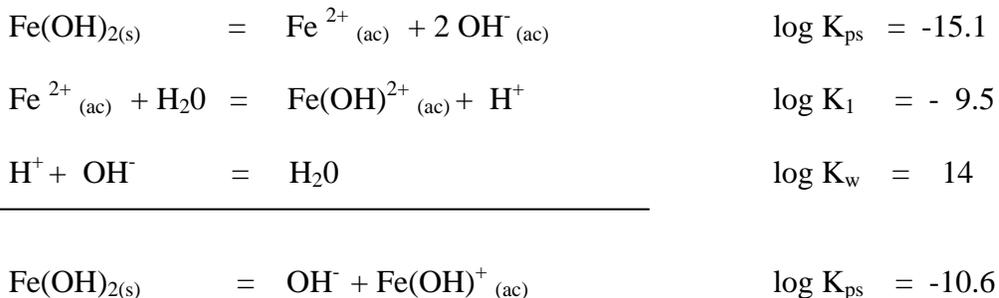
$$K_{psI} = [\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}^+]^2 \quad \log K_{ps} = \log [\text{Fe}^{2+}] - 2\log [\text{H}^+]$$

$$-\log [\text{Fe}^{2+}] = -\log K_{psI} + 2 \text{pH},$$

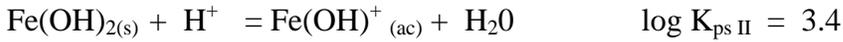
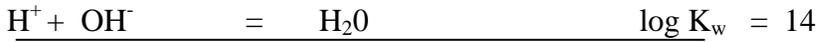
De lo anterior se obtiene:

$$\mathbf{p \text{ Fe(II)}^1 = -12.9 + 2 \text{pH}}$$

Para un $\text{pH } 9.5 < \text{pH} \leq 11.1$



Ahora se obtiene la constante de insolubilidad



$K_{ps II} = [\text{Fe(OH)}^+] [\text{H}_2\text{O}] / [\text{Fe(OH)}_{2(s)}] [\text{H}^+]$, Sin embargo el hidróxido de hierro II y el agua adquieren valor de 1, por lo tanto

$$K_{ps II} = [\text{Fe(OH)}^+] / [\text{H}^+], \quad \log K_{ps II} = \log [\text{Fe(OH)}^+] - \log [\text{H}^+]$$

$$-\log [\text{Fe}^{(II)}] = -\log K_{ps II} + \text{pH},$$

Por lo tanto

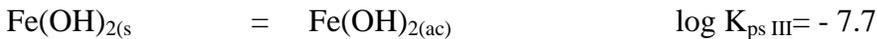
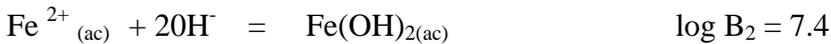
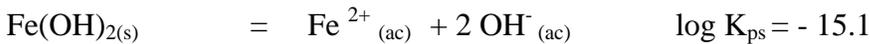
$$\mathbf{p Fe(II)^2 = -3.4 + pH}$$

Continuidad

$$p Fe(II)^2 = 3.4 + \text{pH} = -3.4 + (9.5) = 6.1$$

$$p Fe(II)^1 = -12.9 + 2 \text{pH} = -12.9 + 2(9.5) = 6.1$$

Para un $11.1 \leq \text{pH} \leq 11.4$ Región III



$K_{ps III} = [\text{Fe(OH)}_2] / [\text{Fe(OH)}_{2(s)}] = [\text{Fe(OH)}_2]$ este valor es intrínseco

$$\log K_{ps III} = \log [\text{Fe(OH)}_2]; \quad -\log K_{ps III} = -\log [\text{Fe(OH)}_2]$$

Se encuentra que:

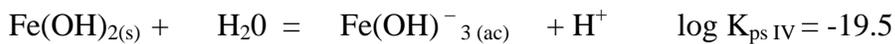
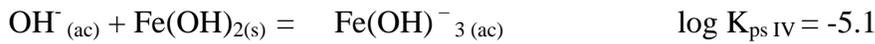
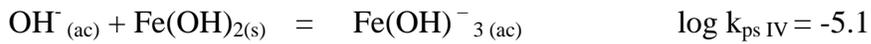
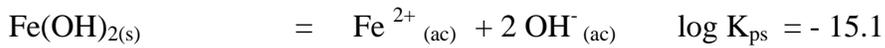
$$p \text{ Fe(II)}^3 = 7.7$$

continuidad

$$p \text{ Fe(II)}^2 = 3.4 + \text{pH} = -3.4 + 11.1 = 7.7$$

$$p \text{ Fe(II)}^3 = 7.7$$

Para $11.4 \leq \text{pH} \leq 14.4$ Región IV



$$K_{ps \text{ IV}} = [\text{Fe(OH)}^-_3] [\text{H}^+] / [\text{Fe(OH)}_2(s)] [\text{H}_2\text{O}] = [\text{Fe(OH)}_2] [\text{H}^+]$$

$$\log K_{ps \text{ IV}} = \log [\text{Fe(OH)}_2] + \log [\text{H}^+]$$

$$-\log K_{ps \text{ IV}} = -\log [\text{Fe(OH)}_2] + \text{pH}$$

Entonces la relación es:

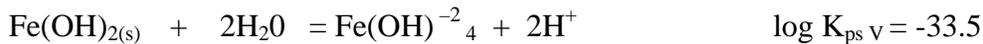
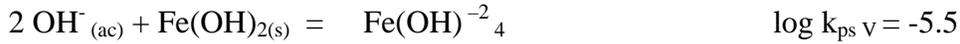
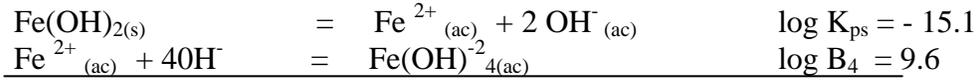
$$p \text{ Fe(II)}^4 = 19.1 - \text{pH}$$

Continuidad

$$p \text{ Fe(II)}^1 = 19.1 - \text{pH} = 19.1 - (11.4) = 7.7$$

$$p \text{ Fe(II)}^1 = 7.7$$

para $\text{pH} \geq 14.4$ Región V



$$K_{ps \text{ V}} = [\text{Fe(OH)}^{-2}_{4}] [\text{H}^{+}]^2 / [\text{Fe(OH)}_{2(s)}][\text{H}_2\text{O}] = [\text{Fe(OH)}^{-2}_{4}] [\text{H}^{+}]^2$$

$$\begin{aligned} \log K_{ps \text{ V}} &= \log [\text{Fe(OH)}^{-2}_{4}] + \log [\text{H}^{+}]^2 \\ -\log K_{ps \text{ V}} &= -\log [\text{Fe(OH)}^{-2}_{4}] + 2 \text{pH} \end{aligned}$$

De lo anterior:

$$\mathbf{p \text{Fe(II)}^5 = 33.5 - 2 \text{pH}}$$

Continuidad

$$\text{p Fe(II)}^1 = 19.1 - \text{pH} = 19.1 - (14.4) = 4.7$$

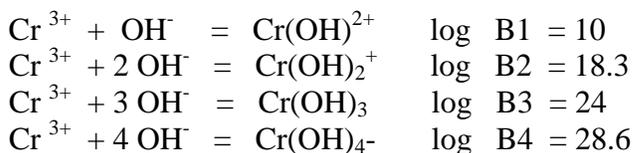
$$\text{p Fe(II)}^1 = 33.5 - 2 \text{pH} = 33.5 - (2 * 14.4) = 4.7$$

Una vez que se tienen todos los equilibrios representativos en todas las regiones se puede llegar a construir una tabla como la siguiente:

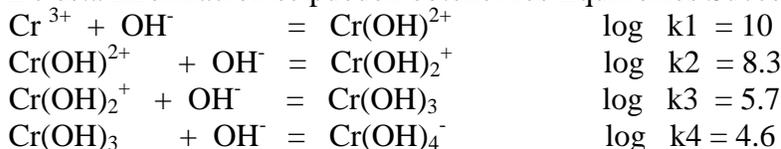
Zona	Rango	Equilibrio	pFe(II)^1
I	$\text{pH} \leq 9.5$	$2 \text{H}^{+} + \text{Fe(OH)}_{2(s)} = \text{Fe}^{+2}_{(ac)} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$-12.9 + 2 \text{pH}$
II	$9.5 \leq \text{pH} \leq 11.1$	$\text{H}^{+} + \text{Fe(OH)}_{2(s)} = \text{Fe(OH)}^{+}_{(ac)} + \text{H}_2\text{O}$	$-3.4 + \text{pH}$
III	$11.1 \leq \text{pH} \leq 11.4$	$\text{Fe(OH)}_{2(s)} = \text{Fe(OH)}^{+2}_{(ac)}$	7.7
IV	$11.4 \leq \text{pH} \leq 14.4$	$\text{Fe(OH)}_{2(s)} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_{3(ac)}$	$19.1 - \text{pH}$
V	$\text{pH} \geq 14.4$	$\text{Fe(OH)}_{2(s)} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}^{-2}_{4} + 2 \text{H}^{+}$	$33.5 - 2 \text{pH}$

Cromo (III)

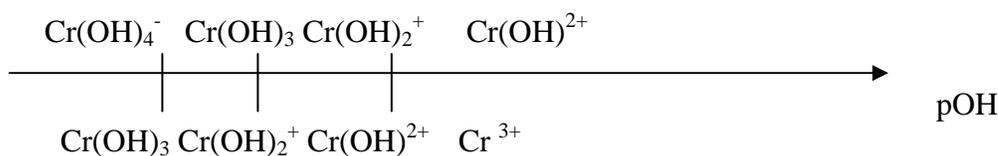
De la bibliografía se toman los datos de las Constantes Globales de Formación:



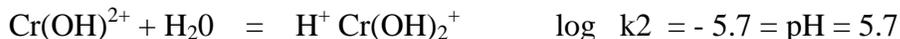
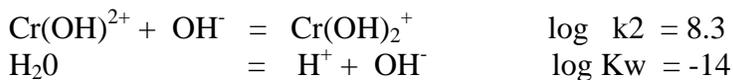
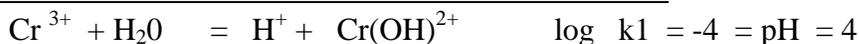
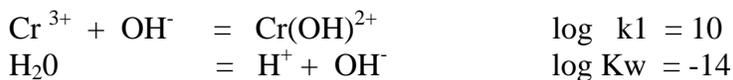
De esta información se pueden obtener los Equilibrios Sucesivos



Se realiza un diagrama en función del pOH



Para representar lo anterior en función del pH



De manera similar se obtienen

$$\text{Log } k3 = -8.3 = \text{pH} = 8.3$$

$$\text{Log } k4 = -9.4 = \text{pH} = 9.4$$

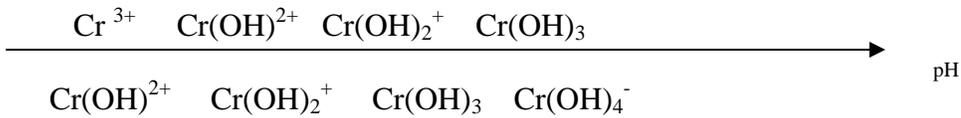
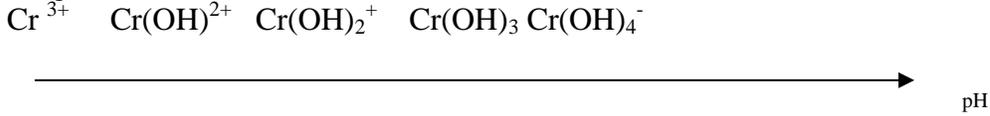
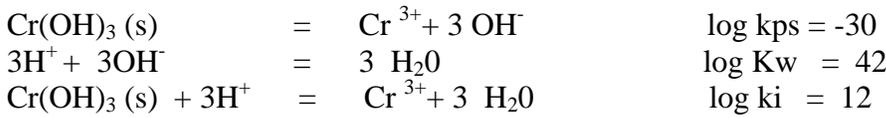


Diagrama DZP – 1D



Se requiere conocer el equilibrio entre especies solubles e insolubles del Cromo

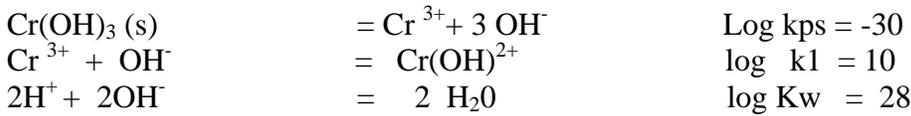
Para un pH <= 4



$$K_{psi} = \frac{[Cr^{3+}][H_2O]}{[Cr(OH)_3(s)][3H^+]}; \quad K_{psi} = \frac{[Cr^{3+}]}{[3H^+]}; \quad \log k_{psi} = \log [Cr^{3+}] - 3\log [H^+];$$

$$-\log [Cr^{3+}] = -\log k_{psi} - 3\log [H^+]; \quad pCr(III)' = -12 + 3 \text{ pH}$$

Equilibrio para 4 <= pH <=5.7



$$K_{psi} = \frac{[Cr(OH)_2^{2+}][H_2O]}{[Cr(OH)_3(s)][H^+]^2}; \quad K_{psi} = \frac{[Cr(OH)_2^{2+}]}{[2H^+]^2}; \quad \log k_{psi} = \log [Cr(OH)_2^{2+}] - 2\log [H^+];$$

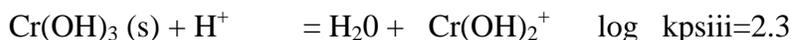
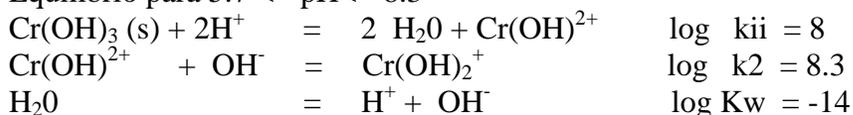
$$-\log [Cr(OH)_2^{2+}] = -\log k_{psi} - 2\log [H^+]; \quad pCr(III)' = -8 + 2 \text{ pH}$$

Se verifica la continuidad en pH = 4

$$pCr(III)' = -12 + 3 \text{ pH} = 0$$

$$pCr(III)' = -8 + 2 \text{ pH} = 0$$

Equilibrio para $5.7 \leq \text{pH} \leq 8.3$



$$K_{psi} = \frac{[\text{Cr(OH)}_2^+][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Cr(OH)}_3 (\text{s})][\text{H}^+]}; \quad K_{psi} = \frac{[\text{Cr(OH)}_2^+]}{[\text{H}^+]}; \quad \log k_{psi} = \log \frac{[\text{Cr(OH)}_2^+]}{[\text{H}^+]}$$

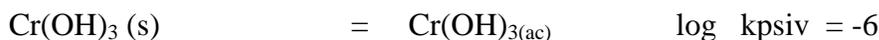
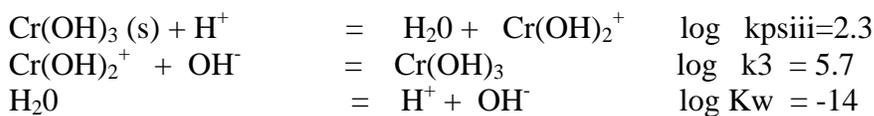
$$-\log[\text{H}^+]; \quad -\log [\text{Cr(OH)}_2^+] = -\log k_{psii} + \log[\text{H}^+]; \quad \text{pCr(III)}' = -2.3 + \text{pH}$$

Se verifica la continuidad en $\text{pH} = 5.7$

$$\text{pCr(III)}' = -8 + 2 \text{pH} = 3.4$$

$$\text{pCr(III)}' = -2.3 + \text{pH} = 3.4$$

Equilibrio para $8.3 \leq \text{pH} \leq 9.4$



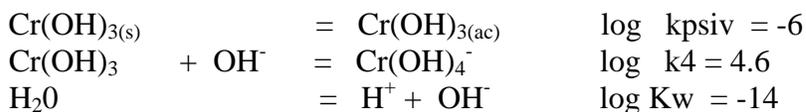
$$-\log[\text{Cr(OH)}_{3(\text{ac})}] = \log k_{psiv} = 6 = \text{pCr(III)}'$$

Verificando continuidad en $\text{pH} = 8.3$

$$\text{pCr(III)}' = -2.3 + \text{pH} = 6$$

$$\text{pCr(III)}' = 6$$

Para un $\text{pH} \geq 9.4$

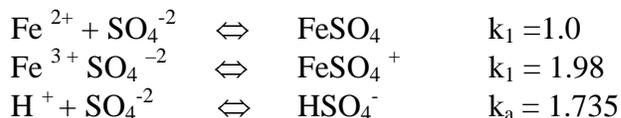


$K_{psv} = [\text{Cr}(\text{OH})_4^-] [\text{H}] / [\text{Cr}(\text{OH})_3 (\text{s})][\text{H}_2\text{O}]$; $K_{psi} = [\text{Cr}(\text{OH})_4^- + \log[\text{H}^+]]$; $-\log - \log$
 $k_{psii} + \log[\text{H}^+]$; $p\text{Cr}(\text{III})' = 15.4 - \text{pH}$

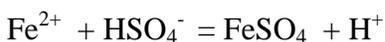
Zona	Rango	Equilibrio	$p\text{Cr}(\text{III})'$
I	$\text{pH} \leq 4$	$\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})} + 3\text{H}^+ = \text{Cr}^{3+}_{(\text{ac})} + 3 \text{H}_2\text{O}$	$-12 + 3 \text{pH}$
II	$4 \leq \text{pH} \leq 5.7$	$\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})} + 2\text{H}^+ = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Cr}(\text{OH})^{2+}_{(\text{ac})}$	$-8 + 2 \text{pH}$
III	$5.7 \leq \text{pH} \leq 8.3$	$\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})} + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{Cr}(\text{OH})^+_{(\text{ac})}$	$-2.3 + \text{pH}$
IV	$8.3 \leq \text{pH} \leq 9.4$	$\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})} = \text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{ac})}$	6
V	$\text{pH} \geq 9.4$	$\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_{4(\text{ac})}^- + \text{H}^+$	$15.4 - \text{pH}$

Desarrollo de Diagrama de Solubilidad para Hierro II y Sulfato Complejos.

De la bibliografía se tomaron los siguientes datos de las constantes, es importante mencionar que las condiciones fueron 1.0 M de NaClO₄ y 25 °C:



Para las condiciones a un pH <= 1.735

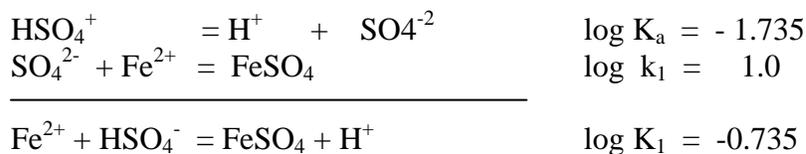


$$K_1 = [\text{FeSO}_4][\text{H}^+]/[\text{Fe}^{2+}][\text{HSO}_4^-]$$

Las especies que contienen al hierro se eliminan ya que están en equilibrio por lo que queda:

$$\begin{aligned} \text{Log } K_1 &= \text{log}[\text{H}^+] - \text{log}[\text{HSO}_4^-] \\ \text{Log}[\text{HSO}_4^-] &= -\text{log } K_1 + \text{log} [\text{H}^+], \text{ multiplicando por } -1 \text{ y convirtiendo los logaritmos} \\ \text{pSO}_4^1 &= \text{log } K_1 + \text{pH} = \end{aligned}$$

Para el valor de K₁



De lo anterior se obtiene:

$$\text{pSO}_4^1 = -0.735 + \text{pH}$$

Para 1.735 <= pH <= 9.5



$$\begin{aligned} K_{II} &= [\text{FeSO}_4]/[\text{Fe}^{2+}][\text{SO}_4^{-2}] \\ \text{Log } K_{II} &= -\text{log} [\text{SO}_4^{-2}] \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$\text{pSO}_4^2 = \text{Log}K_{II} = 1.0$$

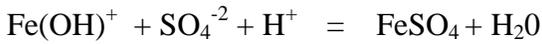
Verificando condiciones de continuidad en pH 1.735

$$pSO_4^1 = -0.735 + pH = 1.0$$

$$pSO_4^2 = 1.0$$

Es correcto

Para $9.5 \leq pH \leq 11.1$

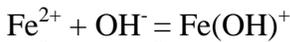


$$K_{III} = [FeSO_4][H_2O]/[Fe(OH)^+][H^+][SO_4^{-2}]$$

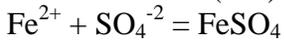
$$\text{Log } K_{III} = -\log[SO_4^{-2}] - \log[H^+]$$

$$pSO_4 = \log K_{III} - pH$$

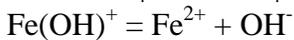
Para obtener K_{III}



$$\log K_1 = 4.5$$



$$\log k_1 = 1.0$$



$$\log K_1 = -4.5$$



$$\log k_w = 14$$



Realizando operaciones se llega a:

$$pSO_4^3 = 10.5 - pH$$

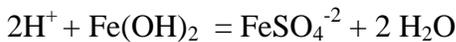
Verificando condiciones de continuidad en pH 9.5

$$pSO_4^2 = 1.0$$

$$pSO_4^3 = 10.5 - pH = 1.0$$

Es correcto

Para $11.1 \leq pH \leq 11.4$

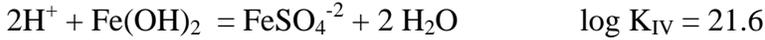
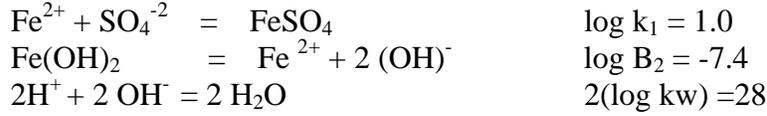


$$K_{IV} = [FeSO_4] [H_2O]^2 / [Fe(OH)_2][SO_4^{-2}][H^+]^2$$

$$\text{Log } K_{IV} = -\log[SO_4^{-2}] - 2\log [H^+]$$

$$pSO_4^4 = \log K_{IV} - 2pH$$

Para obtener K_{IV}



Sustituyendo los valores se tiene que:

$$\mathbf{pSO_4^4 = 21.6 - 2pH}$$

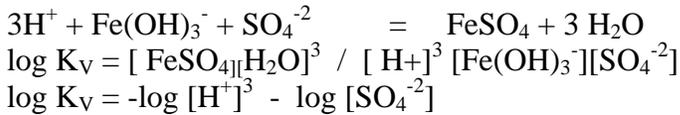
Verificando continuidad en pH 11.1

$$pSO_4^4 = 21.6 - 2pH = -0.6$$

$$pSO_4^3 = 10.5 - pH = -0.6$$

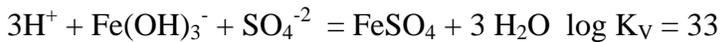
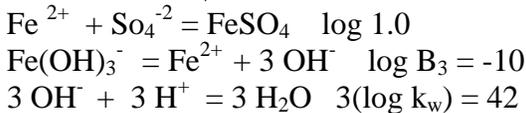
Es correcto

Para $11.4 \leq pH \leq 14.4$



$$pSO_4^5 = \log K_V - 3pH$$

Para obtener K_V



Reemplazando los valores numéricos se llega a:

$$\mathbf{pSO_4^5 = 33 - 3pH}$$

Verificando continuidad en pH 11.4

$$pSO_4^4 = 21.6 - 2pH = -1.2$$

$$pSO_4^5 = 33 - 3pH = -1.2$$

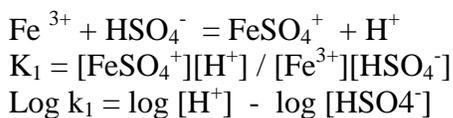
Es correcto.

A manera de resumen se presenta la tabla.

Zona	Rango	Equilibrio	pSO ₄ ¹
I	pH ≤ 1.735	$\text{Fe}^{2+} + \text{HSO}_4^- = \text{FeSO}_4 + \text{H}^+$	- .735 + pH
II	1.735 ≤ pH ≤ 9.5	$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{FeSO}_4$	1.0
III	9.5 ≤ pH ≤ 11.1	$\text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	10.5 – pH
IV	11.1 ≤ pH ≤ 11.4	$2 \text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{SO}_4^{2-} = \text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	21.6 – 2pH
V	11.4 ≤ pH ≤ 14.4	$3 \text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_3^- + \text{SO}_4^{2-} = \text{FeSO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$	33 – 3 pH

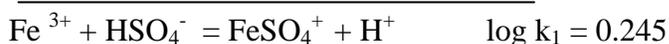
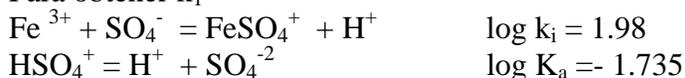
Desarrollo de Diagrama de Solubilidad para Hierro III y sulfato complejos.

Para un pH ≤ 1.735



$$\text{pSO}_4 = \text{log } k_1 + \text{pH}$$

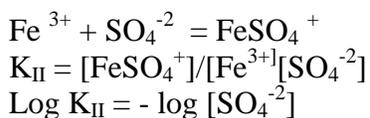
Para obtener k_1



Por lo tanto:

$$\mathbf{\text{pSO}_4^1 = 0.245 + \text{pH}}$$

Para $1.735 \leq \text{pH} \leq 2.2$



Se encuentra que:

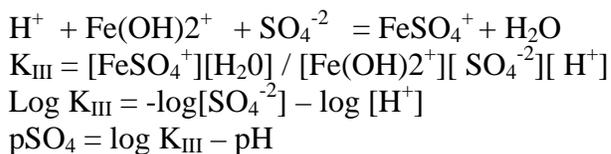
$$\mathbf{\text{pSO}_4^2 = \text{log } K_{II} = 1.98}$$

Verificando continuidad en un pH de 1.735

$$\text{pSO}_4^1 = 1.98$$
$$\text{pSO}_4^2 = 0.245 + \text{pH} = 1.98$$

Es correcto

Para $2.2 \leq \text{pH} \leq 3.5$



Para encontrar K_{III}



De lo anterior:

$$\mathbf{pSO_4^3 = 4.18 - pH}$$

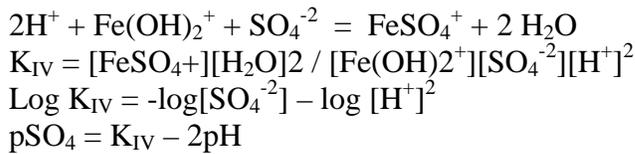
Verificando continuidad en pH 2.2

$$pSO_4^2 = 1.98$$

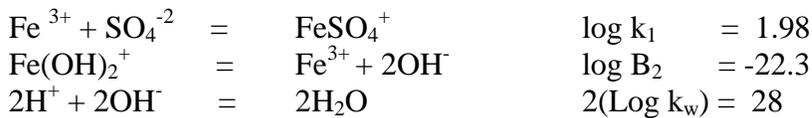
$$pSO_4^3 = 4.18 - pH = 1.98$$

Es correcto

Para $3.5 \leq pH \leq 6.3$



Para obtener K_{IV}



Sustituyendo los valores se encuentra que:

$$\mathbf{pSO_4^4 = 7.68 - 2 pH}$$

Verificando continuidad en pH 3.5

$$pSO_4^4 = 7.68 - 2 pH = 0.68$$

$$pSO_4^3 = 4.18 - pH = 0.68$$

Es correcto

Para $6.3 \leq pH \leq 9.6$

$$3 H^+ + Fe(OH)_3 + SO_4^{-2} = FeSO_4^+ + 3H_2O$$

$$K_V = \frac{[FeSO_4^+][H_2O]^3}{[Fe(OH)_3][H^+]^3[SO_4^{-2}]}$$

$$\log K_V = -\log[H^+]^3 - \log [SO_4^{-2}]$$

$$pSO_4 = \log K_V - 3 pH$$

Para obtener el valor de K_V

$Fe^{3+} + SO_4^{-2} =$	$FeSO_4^+$	$\log k_1 = 1.98$
$Fe(OH)_3^+ =$	$Fe^{3+} + 3OH^-$	$\log B_3 = -30$
$3H^+ + 3OH^- =$	$3H_2O$	$3(\log k_w) = 42$

$$3 H^+ + Fe(OH)_3 + SO_4^{-2} = FeSO_4^+ + 3H_2O \quad \log K_V = 13.98$$

Sustituyendo se encuentra que:

$$pSO_4^5 = 13.98 - 3 pH$$

Verificando continuidad en pH 6.3

$$pSO_4^4 = 7.68 - 2 pH = -4.92$$

$$pSO_4^5 = 13.98 - 3 pH = -4.92$$

Es correcto

Para $pH \geq 9.6$

$$4 H^+ + Fe(OH)_4^- + SO_4^{-2} = FeSO_4^+ + 4 H_2O$$

$$K_{VI} = \frac{[FeSO_4^+][H_2O]^4}{[H^+]^4[Fe(OH)_4^-][SO_4^{-2}]}$$

$$\log K_{VI} = -\log [SO_4^{-2}] - \log [H^+]^4$$

$$pSO_4 = \log K_{VI} - 4 pH$$

Para obtener K_{VI}

$Fe^{3+} + SO_4^{-2} =$	$FeSO_4^+$	$\log k_1 = 1.98$
$Fe(OH)_4^- =$	$Fe^{3+} + 4OH^-$	$\log B_4 = -34.4$
$4H^+ + 4OH^- =$	$4H_2O$	$4(\log k_w) = 56$

$$4 H^+ + Fe(OH)_4^- + SO_4^{-2} = FeSO_4^+ + 4 H_2O \quad \log K_{VI} = 23.58$$

Por lo tanto:

$$pSO_4^6 = 23.58 - 4 \text{ pH}$$

Verificando continuidad en pH 9.6

$$pSO_4 = 23.58 - 4 \text{ pH} = -14.82$$

$$pSO_4 = 13.98 - 3 \text{ pH} = -14.82$$

Es correcto

A manera de resumen se presenta la tabla , la cual muestra los equilibrios Fe(III)-FeSO₄⁺

Zona	Rango	Equilibrio	pSO ₄ ^{II}
I	pH <= 1.735	Fe ³⁺ + HSO ₄ ⁻ = FeSO ₄ ⁺ + H ⁺	0.245 + pH
II	1.735 <= pH <= 2.2	Fe ³⁺ + SO ₄ ⁻² = FeSO ₄ ⁺	1.98
III	2.2 <= pH <= 3.5	H ⁺ + Fe(OH) ²⁺ + SO ₄ ⁻² = FeSO ₄ ⁺ + H ₂ O	4.18 - pH
IV	3.5 <= pH <= 6.3	2H ⁺ + Fe(OH) ₂ ⁺ + SO ₄ ⁻² = FeSO ₄ ⁺ + 2H ₂ O	7.68 - 2 pH
V	6.3 <= pH <= 9.6	3 H ⁺ + Fe(OH) ₃ + SO ₄ ⁻² = FeSO ₄ ⁺ + 3H ₂ O	13.98 - 3 pH
VI	pH >= 9.6	4H ⁺ + Fe(OH) ₄ ⁻ + SO ₄ ⁻² = FeSO ₄ ⁺ + 4 H ₂ O	23.58 - 4 pH

**Para realizar un corte de las concentraciones de sulfatos que se encuentran en
solución.**

Cuando se prepara el agua sintética y se agrega el dicromato de potasio al agua se observa que se obtienen lecturas de pH 5.6 a 5.8. Ahora bien se procede a mantener una concentración de pH 4 y pH 2 condiciones de estudio del proceso. Aquí se presenta el cálculo de las concentraciones para obtener el pSO₄

Se tiene ácido sulfúrico (H₂SO₄) a una concentración del 98 % y se procede a preparar una solución al 20 % en volumen, entonces

$$20 \text{ ml} * .98 = 19.6 \text{ ml de H}_2\text{SO}_4$$

Se obtiene la densidad del Perry 4 ed pp. 3-21 la cual es de 1.84 g/ml

Con este dato se calculan los gramos de ácido presentes:

$$19.6 \text{ ml} * 1.84 \text{ g/ml} = 36.06 \text{ g}$$

Para obtener la concentración entonces se divide los gramos de ácido entre el solvente (agua en este caso)

$$36.06 \text{ g} / 100 \text{ ml} = 0.36 \text{ g/ml}$$

Para obtener un pH de 4 se utilizaron 6 ml de solución, por lo tanto:

$$6 \text{ ml} * 0.36 \text{ g/ml} = 2.16 \text{ g}$$

En 19 litros de agua

$$2.16 / 19 = 0.1137 \text{ g/L}$$

El peso molecular del ácido es de 98 de acuerdo a:

$$\text{H} = 1 * 2 = 2$$

$$\text{S} = 32 * 1 = 32$$

$$\text{O} = 16 * 4 = 64$$

$$\text{Suma} = 98$$

Entonces para convertir a moles se tiene que $m = W/PM$

Donde:

m = numero de moles

W = Masa

PM = Peso molecular

Para este caso

$$m = 0.114 / 98 = .001163$$

$$p\text{SO}_4 = - \log [\text{SO}_4^{-2}] = 2.93$$

De manera similar se procede a obtener el $p\text{SO}_4$ cuando se trabaja a un pH de 2. En esa ocasión se requirieron de 20 ml por lo que:

$$pSO_4 = 2.41$$

Se observa que no cortan en la gráfica de Hierro 3 a la especie de sulfato por lo que el equilibrio Soluble- Insoluble no se altera.

Si se presta atención a las tablas se ve que para Hierro 2 tampoco cortan ya que el valor más alto es de pSO₄ de 1.0, entonces no se altera el equilibrio soluble insoluble

ANEXO B:

**Datos experimentales para la cuantificación de lodos producidos en el método químico
y el método electroquímico.**

La Tabla 1 y Tabla 2 muestran los datos experimentales para la cuantificación de los lodos residuales producidos en el proceso de remoción de Cr(VI).

Tabla 1. Cantidad de lodo promedio obtenido mediante el método químico de reducción de Cr(VI) a Cr(III).

Concentración inicial de Cr(VI) (mg/L)	Cantidad añadida de FeSO ₄ •7H ₂ O	Peso del lodo seco (g)	Peso del lodo seco (g)	Peso del lodo seco (g)	Peso promedio (g)
100± 1.61	0	1.4935	1.5396	1.5312	1.5214
	50	1.742	1.761	1.75	1.7510
	100	1.9823	1.9967	1.9912	1.9901
200±0.70	0	1.9057	1.8989	1.9215	1.9087
	50	2.0416	2.0421	2.0714	2.0517
	100	2.3636	2.3401	2.3654	2.3564
300±1.72	0	2.0956	2.1014	2.1065	2.1012
	50	2.4125	2.4235	2.4256	2.4205
	100	2.8756	2.8845	2.8569	2.8723
500±1.62	0	4.2578	4.2652	4.2563	4.2598
	50	5.0123	5.0184	5.009	5.0132
	100	5.3182	5.3145	5.3189	5.3172

Tabla.2. Cantidad de lodo promedio obtenido empleado el reactor electroquímico.

Concentración inicial de Cr(VI) (mg/L)	Peso del lodo seco (g)	Peso del lodo seco (g)	Peso del lodo seco (g)	Peso promedio (g)
100 ± 1.61	0.8782	0.8742	0.8745	0.8756
200 ± 0.70	0.9899	0.9891	0.9901	0.9897
300 ± 1.72	1.0495	1.0658	1.0545	1.0566
500 ± 1.62	2.0098	2.0015	2.009	2.0068

ANEXO C:

**Datos experimentales de muestreo en los 4 puertos de muestreo
del reactor electroquímico.**

Las Tablas 1.1 a 5.3 muestran las concentraciones para cada uno de los puertos de muestreo del reactor y la variación con respecto al tiempo.

Flujo de 550 ml/min 5 A. pH inicial 1.5

Prueba 1

Tabla 1.1 Cambio de la concentración de Cr(VI) respecto al tiempo de la prueba 1 para un flujo de 550 ml/min.

Puerto Concentración Cr(VI) (mg/L)				
Tiempo (min)	1	2	3	4
0	111.59	101.09	97.84	88.42
2	104.34	92.34	84.09	69.98
4	106.84	87.34	76.71	59.04
6	106.07	85.34	75.84	53.17
8	104.84	84.71	75.59	55.61
10	105.09	84.09	73.09	55.79
12	104.59	85.21	73.71	54.54
14	102.09	84.46	73.59	54.92
16	99.59	85.34	73.09	55.67

Prueba 2

Tabla 1.2 Cambio de la concentración de Cr(VI) respecto al tiempo de la prueba 2 para un flujo de 550 ml/min.

Puerto Concentración Cr(VI) (mg/L)				
Tiempo (min)	1	2	3	4
0	111.59	101.09	99.84	90.84
2	107.84	90.84	88.34	69.34
4	102.46	88.34	82.11	60.25
6	100.21	86.21	79.36	58.59
8	99.96	84.96	79.23	54.59
10	99.91	83.21	77.73	53.59
12	99.21	83.96	76.54	52.09
14	98.71	82.84	74.11	54.21
16	98.09	81.59	72.79	53.71

Tabla 1.3 Promedio de las pruebas y diferencias entre los valores para un flujo de 550 ml/min.

Tiempo (min)	Puerto Concentración Cr(VI) (mg/L)							
	promedio 1	diferencia	promedio 2	diferencia	promedio 3	diferencia	promedio 4	diferencia
0	111.59	0.00	101.09	0.00	98.84	2.00	89.63	2.42
2	106.09	3.50	91.59	1.50	86.21	4.25	69.66	0.64
4	104.65	4.38	87.84	1.00	79.41	5.39	59.65	1.21
6	103.14	5.85	85.78	0.88	77.60	3.52	55.88	5.42
8	102.40	4.88	84.84	0.25	77.41	3.64	55.10	1.02
10	102.50	5.18	83.65	0.88	75.41	4.64	54.69	2.21
12	101.90	5.38	84.59	1.25	75.13	2.83	53.32	2.46
14	100.40	3.38	83.65	1.63	73.85	0.52	54.57	0.71
16	98.84	1.50	83.46	3.75	72.94	0.29	54.69	1.96

Flujo de 486 ml/min 5 A. pH inicial 1.5

Prueba 1

Tabla 2.1 Cambio de la concentración de Cr(VI) respecto al tiempo de la prueba 1 para un flujo de 486 ml/min.

Puerto Concentración Cr(VI) (mg/L)				
Tiempo (min)	1	2	3	4
0	101.84	98.09	84.09	71.54
2	99.34	87.09	73.71	63.67
4	99.34	85.34	65.09	54.92
6	99.34	82.09	59.34	51.79
8	99.34	84.96	53.34	45.92
10	99.34	84.96	48.84	44.29
12	99.34	79.34	49.46	43.79
14	101.09	79.24	48.96	45.92
16	99.84	79.21	49.71	47.04

Prueba 2

Tabla 2.2 Cambio de la concentración de Cr(VI) respecto al tiempo de la prueba 2 para un flujo de 486 ml/min.

Puerto Concentración Cr(VI) (mg/L)				
Tiempo (min)	1	2	3	4
0	105.59	100.75	89.38	73.09
2	101.84	90.35	77.14	65.13
4	101.46	89.34	63.51	56.25
6	100.21	87.15	58.24	52.59
8	99.96	84.96	52.13	47.59
10	99.21	84.21	52.13	45.01
12	98.21	84.63	52.65	48.57
14	98.71	82.84	52.79	44.21
16	98.09	82.76	52.99	44.65

Tabla 2.3 Promedio de las pruebas y diferencias entre los valores para un flujo de 486 ml/min.

Tiempo (min)	Puerto Concentración Cr(VI) (mg/L)							
	promedio 1	diferencia	promedio 2	diferencia	promedio 3	diferencia	promedio 4	diferencia
0	103.71	3.75	99.42	2.66	86.73	5.29	72.32	1.54
2	100.59	2.50	88.72	3.26	75.42	3.42	64.40	1.46
4	100.40	2.13	87.34	4.01	64.30	1.57	55.59	1.34
6	99.78	0.88	84.62	5.07	58.79	1.10	52.19	0.79
8	99.65	0.63	84.96	0.00	52.73	1.21	46.75	1.67
10	99.28	0.13	84.59	0.75	50.48	3.29	44.65	0.71
12	98.78	1.13	81.98	5.29	51.06	3.19	46.18	4.78
14	99.90	2.38	81.04	3.60	50.88	3.83	45.07	1.71
16	98.96	1.75	80.99	3.54	51.35	3.27	45.85	2.39

Flujo de 394 ml/min 5 A. pH inicial 1.5

Prueba 1

Tabla 3.1 Cambio de la concentración de Cr(VI) respecto al tiempo de la prueba 1 para un flujo de 394 ml/min.

Tiempo (min)	Puerto Concentración Cr(VI) (mg/L)			
	1	2	3	4
0	114.84	103.34	91.54	75.61
2	106.84	86.09	70.61	67.48
4	104.34	75.59	59.17	48.04
6	105.09	72.59	52.92	42.92
8	104.34	74.21	41.36	35.17
10	105.09	73.21	38.48	35.86
12	101.09	69.84	40.67	31.29
14	102.84	70.84	40.67	31.98
16	100.84	70.59	40.42	31.48

Prueba 2 Concentración inicial

Tabla 3.2 Cambio de la concentración de Cr(VI) respecto al tiempo de la prueba 2 para un flujo de 394 ml/min.

Tiempo (min)	Puerto Concentración Cr(VI) (mg/L)			
	1	2	3	4
0	109.42	104.55	92.72	73.09
2	107.24	89.35	75.14	69.95
4	104.22	77.88	62.37	46.76
6	101.22	71.32	55.12	41.90
8	102.33	69.55	42.32	37.01
10	101.24	70.22	41.46	35.85
12	100.32	71.97	41.65	30.46
14	98.16	70.36	41.85	30.76
16	98.01	71.16	41.26	30.99

Tabla 3.3 Promedio de las pruebas y diferencias entre los valores para un flujo de 394 ml/min.

Tiempo (min)	Puerto Concentración Cr(VI) (mg/L)							
	promedio 1	diferencia	promedio 2	diferencia	promedio 3	diferencia	promedio 4	diferencia
0	112.13	5.42	103.95	1.22	92.13	1.18	74.35	2.52
2	107.04	0.40	87.72	3.26	72.87	4.53	68.72	2.47
4	104.28	0.12	76.73	2.29	60.77	3.20	47.40	1.29
6	103.15	3.87	71.95	1.27	54.02	2.20	42.41	1.02
8	103.33	2.01	71.88	4.66	41.84	0.97	38.53	6.73
10	103.16	3.85	71.71	3.00	39.97	2.98	36.43	1.16
12	100.70	0.77	70.90	2.13	41.16	0.99	33.57	4.56
14	100.50	4.68	70.60	0.48	41.26	1.18	31.37	1.22
16	99.42	2.83	70.87	0.57	40.84	0.84	31.23	0.50

Flujo de 339 ml/min 5 A. pH inicial 1.5
Prueba 1

Tabla 4.1 Cambio de la concentración de Cr(VI) respecto al tiempo de la prueba 1 para un flujo de 339 ml/min.

Puerto Concentración Cr(VI) (mg/L)				
Tiempo (min)	1	2	3	4
0	98.84	88.34	74.67	65.92
2	77.96	59.46	46.04	38.73
4	76.09	46.59	30.00	17.86
6	76.59	47.46	28.04	3.04
8	76.59	47.84	18.23	0.61
10	80.09	46.96	16.73	0.00
12	79.34	45.84	16.36	0.00
14	73.71	45.17	15.23	0.00
16	72.96	42.36	10.92	0.00

Prueba 2

Tabla 4.2 Cambio de la concentración de Cr(VI) respecto al tiempo de la prueba 2 para un flujo de 339 ml/min.

Puerto Concentración Cr(VI) (mg/L)				
Tiempo (min)	1	2	3	4
0	104.34	94.34	78.46	70.28
2	77.84	58.34	40.96	37.11
4	81.46	46.59	28.59	16.20
6	80.21	42.09	22.84	4.45
8	81.96	42.96	16.36	0.99
10	80.21	41.46	12.24	0.00
12	78.21	40.46	11.99	0.00
14	78.71	40.96	11.11	0.00
16	78.09	40.21	11.36	0.00

Tabla 4.3 Promedio de las pruebas y diferencias entre los valores para un flujo de 339 ml/min.

Tiempo (min)	Puerto Concentración Cr(VI) (mg/L)							
	promedio 1	diferencia	promedio 2	diferencia	promedio 3	diferencia	promedio 4	diferencia
0	101.59	5.50	91.34	6.00	76.57	3.79	68.10	4.36
2	77.90	0.13	58.90	1.13	43.50	5.08	37.92	1.62
4	78.78	5.38	46.59	0.00	29.29	1.41	17.03	1.66
6	78.40	3.63	44.78	5.38	25.44	5.21	3.74	1.40
8	79.28	5.38	45.40	4.88	17.30	1.87	2.53	3.84
10	80.15	0.13	44.21	5.50	14.48	4.49	0.49	0.99
12	78.78	1.13	43.15	5.38	14.17	4.37	0.00	0.00
14	76.21	5.00	43.07	4.21	13.17	4.12	0.00	0.00
16	75.53	5.13	41.28	2.14	11.14	0.44	0.00	0.00

Flujo de 260 ml/min 5 A. pH inicial 1.5
Prueba 1

Tabla 5.1 Cambio de la concentración de Cr(VI) respecto al tiempo de la prueba 1 para un flujo de 260 ml/min.

Puerto Concentración Cr(VI) (mg/L)				
Tiempo (min)	1	2	3	4
0	99.59	83.59	69.04	64.42
2	84.71	51.71	45.92	37.29
4	76.84	46.71	37.17	20.36
6	77.59	35.96	21.92	15.67
8	75.21	25.59	10.04	5.29
10	72.96	25.84	4.79	0.00
12	71.96	24.84	4.17	0.00
14	71.21	25.09	2.04	0.00
16	70.96	25.46	2.04	0.00

Prueba 2

Tabla 5.2 Cambio de la concentración de Cr(VI) respecto al tiempo de la prueba 2 para un flujo de 260 ml/min.

Puerto Concentración Cr(VI) (mg/L)				
Tiempo (min)	1	2	3	4
0	101.25	88.95	72.80	65.13
2	87.12	55.16	50.14	41.13
4	79.99	47.85	41.13	22.17
6	76.85	36.01	19.89	14.17
8	76.26	27.76	12.02	4.47
10	72.96	24.91	5.85	0.02
12	72.75	24.79	5.16	0.00
14	72.96	24.47	3.75	0.00
16	72.74	24.20	2.36	0.00

Tabla 5.3 Promedio de las pruebas y diferencias entre los valores para un flujo de 260 ml/min.

Puerto Concentración Cr(VI) (mg/L)								
Tiempo (min)	promedio 1	diferencia	promedio 2	diferencia	promedio 3	diferencia	promedio 4	diferencia
0	100.42	1.66	86.27	5.36	70.92	3.75	64.77	0.71
2	85.92	2.41	53.44	3.45	48.03	4.22	39.21	3.83
4	78.41	3.15	47.28	1.14	39.15	3.96	21.26	1.81
6	77.22	0.74	35.99	0.05	20.91	2.03	14.92	1.50
8	75.74	1.05	26.67	2.17	11.03	1.98	4.88	0.83
10	72.96	0.00	25.37	0.93	5.32	1.06	0.01	0.02
12	72.36	0.79	24.82	0.04	4.66	0.99	0.00	0.00
14	72.09	1.75	24.78	0.62	2.90	1.71	0.00	0.00
16	71.85	1.78	24.83	1.26	2.20	0.31	0.00	0.00

ANEXO D:

Datos experimentales para la obtención del coeficiente de dispersión

Se realizaron los experimentos introduciendo un trazador en la corriente de alimentación del reactor tal como se describe en la sección de métodos y materiales al inicio del capítulo 4. La Tabla 1 muestra los resultados de la concentración a la salida del reactor con respecto al tiempo del trazador.

Tabla 1. Datos experimentales que indica la concentración del trazador a la salida del reactor.

Tiempo (min)	Concentración I (uS)	Concentración II (uS)	Concentración promedio (uS)
0	1148	1150	1149
0.5	1148	1150	1149
1	1149	1150	1149.5
1.5	1149	1150	1149.5
2	1153	1150	1151.5
2.5	1154	1152	1153
3	1183	1189	1186
3.5	1350	1349	1349.5
4	1524	1519	1521.5
4.5	1600	1615	1607.5
5	1654	1683	1668.5
5.5	1760	1768	1764
6	1840	1857	1848.5
6.5	1910	1916	1913
7	1940	1954	1947
7.5	1910	1921	1915.5
8	1850	1844	1847
8.5	1830	1821	1825.5
9	1730	1742	1736
9.5	1670	1656	1663
10	1610	1603	1606.5
10.5	1582	1570	1576
11	1542	1537	1539.5
11.5	1511	1502	1506.5
12	1481	1479	1480
12.5	1452	1444	1448
13	1401	1398	1399.5
13.5	1374	1363	1368.5

Tiempo (min)	Concentración I (uS)	Concentración II (uS)	Concentración promedio (uS)
14	1317	1306	1311.5
14.5	1294	1287	1290.5
15	1278	1268	1273
15.5	1260	1254	1257
16	1250	1240	1245
16.5	1230	1224	1227
17	1210	1213	1211.5
17.5	1190	1194	1192
18	1184	1187	1185.5
18.5	1170	1178	1174
19	1170	1167	1168.5
19.5	1170	1161	1165.5
20	1170	1157	1163.5
20.5	1170	1150	1160
21	1170	1150	1160
21.5	1170	1150	1160
22	1166	1150	1158
22.5	1160	1150	1155
23	1157	1150	1153.5
23.5	1156	1150	1153

Tabla 2. Cálculos realizados para encontrar el coeficiente de dispersión.

Tiempo (min) t	Concentración promedio (uS) C	Datos Base (uS) C	t ²	t*C	t ² * C
0	1149	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	1149	0.0000	0.2500	0.0000	0.0000
1	1149.5	0.5000	1.0000	0.5000	0.5000
1.5	1149.5	0.5000	2.2500	0.7500	1.1250
2	1151.5	2.5000	4.0000	5.0000	10.0000
2.5	1153	4.0000	6.2500	10.0000	25.0000
3	1186	37.0000	9.0000	111.0000	333.0000
3.5	1349.5	200.5000	12.2500	701.7500	2456.1250
4	1521.5	372.5000	16.0000	1490.0000	5960.0000
4.5	1607.5	458.5000	20.2500	2063.2500	9284.6250
5	1668.5	519.5000	25.0000	2597.5000	12987.5000

Tiempo (min) t	Concentración promedio (uS)	Datos Base (uS) C	t^2	$t * C$	$t^2 * C$
5.5	1764	615.0000	30.2500	3382.5000	18603.7500
6	1848.5	699.5000	36.0000	4197.0000	25182.0000
6.5	1913	764.0000	42.2500	4966.0000	32279.0000
7	1947	798.0000	49.0000	5586.0000	39102.0000
7.5	1915.5	766.5000	56.2500	5748.7500	43115.6250
8	1847	698.0000	64.0000	5584.0000	44672.0000
8.5	1825.5	676.5000	72.2500	5750.2500	48877.1250
9	1736	587.0000	81.0000	5283.0000	47547.0000
9.5	1663	514.0000	90.2500	4883.0000	46388.5000
10	1606.5	457.5000	100.0000	4575.0000	45750.0000
10.5	1576	427.0000	110.2500	4483.5000	47076.7500
11	1539.5	390.5000	121.0000	4295.5000	47250.5000
11.5	1506.5	357.5000	132.2500	4111.2500	47279.3750
12	1480	331.0000	144.0000	3972.0000	47664.0000
12.5	1448	299.0000	156.2500	3737.5000	46718.7500
13	1399.5	250.5000	169.0000	3256.5000	42334.5000
13.5	1368.5	219.5000	182.2500	2963.2500	40003.8750
14	1311.5	162.5000	196.0000	2275.0000	31850.0000
14.5	1290.5	141.5000	210.2500	2051.7500	29750.3750
15	1273	124.0000	225.0000	1860.0000	27900.0000
15.5	1257	108.0000	240.2500	1674.0000	25947.0000
16	1245	96.0000	256.0000	1536.0000	24576.0000
16.5	1227	78.0000	272.2500	1287.0000	21235.5000
17	1211.5	62.5000	289.0000	1062.5000	18062.5000
17.5	1192	43.0000	306.2500	752.5000	13168.7500
18	1185.5	36.5000	324.0000	657.0000	11826.0000
18.5	1174	25.0000	342.2500	462.5000	8556.2500
19	1168.5	19.5000	361.0000	370.5000	7039.5000
19.5	1165.5	16.5000	380.2500	321.7500	6274.1250
20	1163.5	14.5000	400.0000	290.0000	5800.0000
20.5	1160	11.0000	420.2500	225.5000	4622.7500
21	1160	11.0000	441.0000	231.0000	4851.0000
21.5	1160	11.0000	462.2500	236.5000	5084.7500
22	1158	9.0000	484.0000	198.0000	4356.0000
22.5	1155	6.0000	506.2500	135.0000	3037.5000
23	1153.5	4.5000	529.0000	103.5000	2380.5000
23.5	1153	4.0000	552.2500	94.0000	2209.0000

Se tienen las ecuaciones [1 a [3] que relacionan los datos experimentales y el coeficiente de dispersión.

$$\sigma^2 = \frac{\sum ti^2 Ci}{\sum Ci} - \bar{t}^2 = \frac{\sum ti^2 Ci}{\sum Ci} - \left[\frac{\sum ti Ci}{\sum Ci} \right]^2 \quad [1]$$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} \quad [2]$$

$$\sigma_\theta^2 = 2 \frac{D}{uL} - 2 \left(\frac{D}{uL} \right) \left(1 - e^{-\frac{uL}{D}} \right) \quad [3]$$

De los datos de la Tabla 2 se tiene que los valores de la sumatoria de las columnas son:

$$\sum Ci = 11430.5$$

$$\sum ti Ci = 99578.75$$

$$\sum ti^2 Ci = 999430.125$$

Entonces, sustituyendo los valores obtenidos en las sumatorias en la ecuación [3] se tiene que:

$$\sigma^2 = \frac{999430.125}{11430.5} - \left(\frac{99578.75}{11430.5} \right)^2 = 11.5422$$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{11.5422}{138.0625} = 0.08360$$

Sustituyendo los valores encontrados en la ecuación [10] se encuentra que el valor de la dispersión es:

$$\frac{D}{uL} = 0.0418.$$

Este valor de dispersión es pequeño como puede apreciarse en la Figura 1.

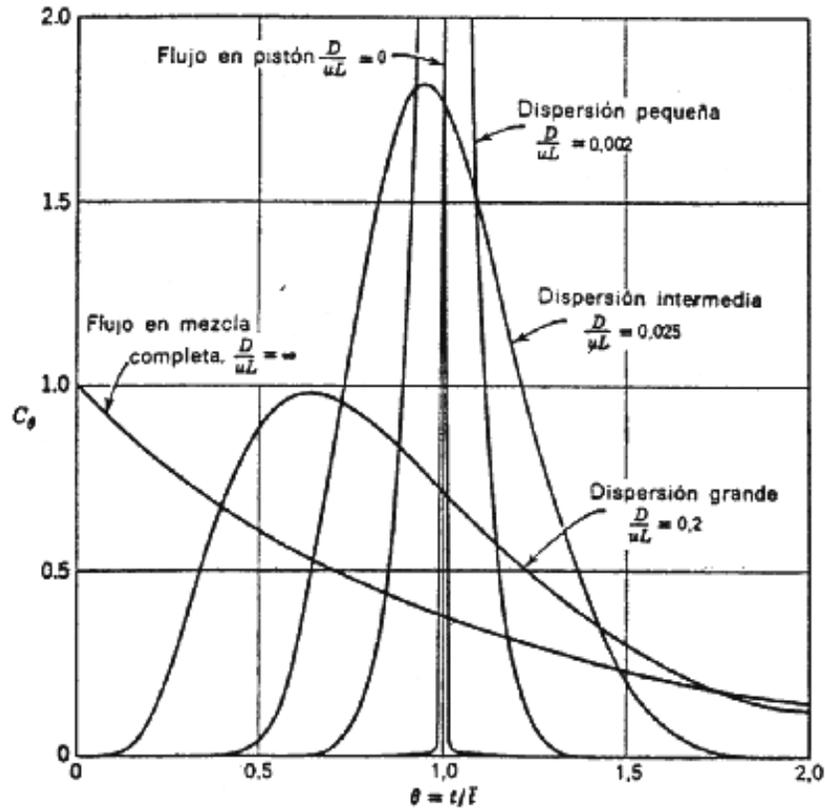


Figura 1. Curvas predichas por el modelo de dispersión.
(Fuente: O. Levenspiel; 2001)

ANEXO E:

**Modelo matemático empleado para la simulación del proceso de
reducción de Cr(VI) en continuo.**

La Figura 1 muestra un corte del reactor electroquímico en el que se presentan las entradas y salidas del material, en este se aprecia como cambia la concentración a lo largo del tubo y el efecto de la dispersión.

Un balance para cualquier componente nos lleva a plantear la siguiente ecuación:

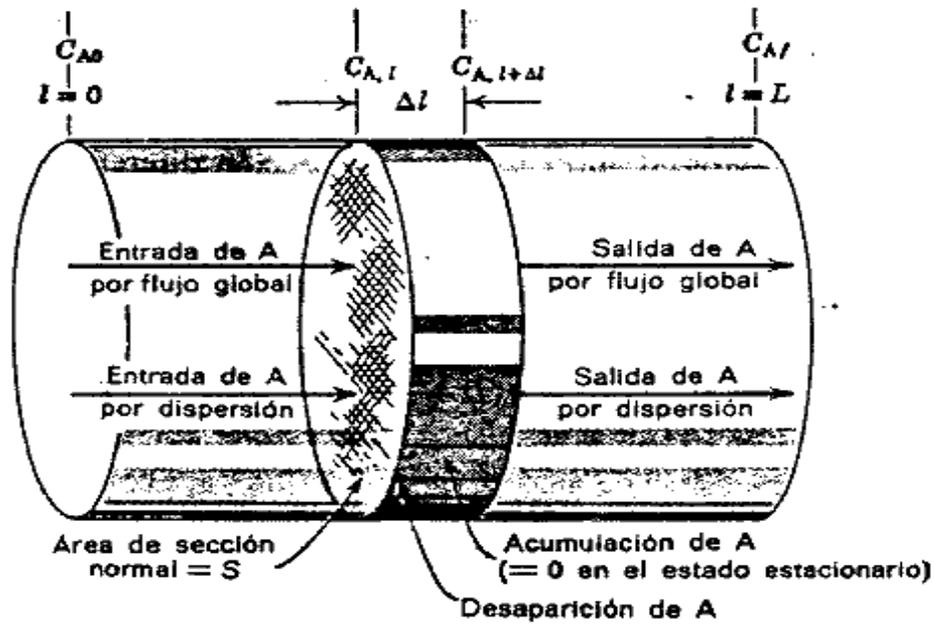


Figura 1. Sección del reactor electroquímico para realizar un balance de materia.

$$\text{Entrada} = \text{Salida} + \text{Desaparición por reacción} + \text{Acumulación.} \quad [1]$$

Para el compuesto A será:

$$(\text{sal-ent})\text{flujo global} + (\text{sal-ent}) \text{ dispersión axial} + (\text{desaparición por reacción}) + (\text{acumulación}) = 0 \quad [2]$$

En el estado estacionario la acumulación es igual a 0.

Expresando cada uno de los términos en moles de A/Tiempo se tiene que:

$$\begin{aligned}
 \text{Entrada por flujo global} &= \left(\frac{\text{moles } A}{\text{volumen}} \right) (\text{caudal volumétrico}) \\
 &= \left(\frac{\text{moles } A}{\text{volumen}} \right) (\text{velocidad de flujo de } \left(\begin{array}{l} \text{área de la} \\ \text{sección normal} \\ \text{al flujo} \end{array} \right)) \\
 &= C_{A,i} u S \\
 \text{Salida por flujo global} &= C_{A,i+\Delta l} u S \\
 \text{Entrada por dispersión} &= \frac{dN_A}{dt} = - \left(DS \frac{dC_A}{dl} \right)_i \\
 \text{Salida por dispersión} &= \frac{dN_A}{dt} = - \left(DS \frac{dC_A}{dl} \right)_{i+\Delta l} \\
 \text{Desaparición por reacción} &= (-r_A) V = (-r_A) S \Delta l
 \end{aligned}$$

Sustituyendo los términos en [2]

$$(C_{A,i+\Delta l} u S - C_{A,i} u S) + \left(- \left(DS \frac{dC_A}{dl} \right)_{i+\Delta l} + \left(DS \frac{dC_A}{dl} \right)_i \right) + (-r_A) S \Delta l = 0 \quad [3]$$

Dividiendo [3] entre $S \Delta l$, tenemos que:

$$u \frac{(C_{A,l+\Delta l} - C_{A,l})}{\Delta l} - D \frac{\left[\left(\frac{dC_A}{dl} \right)_{l+\Delta l} - \left(\frac{dC_A}{dl} \right)_l \right]}{\Delta l} + (-r_A) = 0 \quad [4]$$

Se sabe que $\Delta l \rightarrow 0$, por lo que se tiene [5]

$$u \frac{dC_A}{dl} - D \frac{d^2 C_A}{dl^2} + (-r_A) = 0 \quad [5]$$

Si se considera que $z = \frac{l}{L}$ y $\tau = \bar{t} = \frac{L}{u} = \frac{V}{v}$, sustituyendo en [5], tenemos [6]

$$\frac{D}{uL} \frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{dC_A}{dz} + \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A} = 0 \quad [6]$$

Para cuando no hay estado estacionario se tiene que

$$\frac{dC_a}{dt} = \frac{1}{Pe} \frac{d^2 C_a}{dz^2} - \frac{dC_a}{dz} - T_r \frac{K_1 C_a}{1 + K_2 C_a} \quad [7]$$

donde z es una distancia adimensional en la dirección axial que varía de 0 a 1; en el ultimo término T_r representa al tiempo de reacción, k_1 y k_2 son las constantes de la reacción; Pe es el número Peclet :

$$Pe = \frac{Lu}{D} \quad [8]$$

En el límite de una difusividad muy grande la solución a la ecuación [8] se convierte en un reactor tanque agitado. Con difusividad cero la solución se aproxima a una reactor flujo pistón.

El método de fraccionamiento por pasos es especialmente útil para resolver la ecuación [7], suponiendo que se conoce el estado del modelo a un cierto tiempo $(n)\Delta t$, se calcula el nuevo estado al tiempo $(n+1)\Delta t$ mediante la aplicación sucesiva del operador de advección y difusión. Las ecuaciones que se emplean para cada caso son las siguientes:

Advección,

$$\frac{dC_a}{dt} = -\frac{dC_a}{dz} - T_r \frac{K_1 C_a}{1 + K_2 C_a} \quad [9]$$

Difusión,

$$\frac{dC_a}{dt} = \frac{1}{Pe} \frac{d^2 C_a}{dz^2} \quad [10]$$

Esquema numérico para cada paso

Advección

El proceso de advección se resuelve utilizando el método de Crank-Nicholson:

$$\frac{C_i^{n+\frac{1}{2}} - C_i^n}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \left[\frac{C_{i+1}^{n+\frac{1}{2}} - C_{i-1}^{n+\frac{1}{2}}}{2\Delta z} + \frac{C_{i+1}^n - C_{i-1}^n}{2\Delta z} \right] - T_r \frac{K_1 C_i^n}{1 + K_2 C_i^n} \quad [11]$$

o:

$$AC_i^{n+\frac{1}{2}} + C_i^{n+\frac{1}{2}} - AC_{i+1}^{n+\frac{1}{2}} = -AC_{i-1}^n + C_i^n + AC_{i+1}^n + TR_i^n \quad [12]$$

donde:

$$A = -\frac{\Delta t}{4\Delta z} \quad [13]$$

$$TR_i^n = -T_r \frac{K_1 C_i^n}{1 + K_2 C_i^n} \quad [14]$$

En las ecuaciones 11 y 12, los superíndices $n + \frac{1}{2}$ son simbólicos; y representan el resultado para el tiempo $(n+1)\Delta t$ después de aplicar el primero de los dos operadores. Los coeficientes $C^{n+1/2}$ se utilizan como condición inicial para el método de difusión por pasos.

Difusión

Para este término se utiliza el tiempo hacia delante mediante la diferenciación de Segundo orden central $(\Delta x)^2$, la ecuación 20 se puede aproximar por el siguiente esquema:

:

$$\frac{C_i^{n+1} - C_i^{n+\frac{1}{2}}}{\Delta t} = \frac{1}{Pe} \frac{C_{i-1}^{n+\frac{1}{2}} - 2C_i^{n+\frac{1}{2}} + C_{i+1}^{n+\frac{1}{2}}}{\Delta z^2} \quad [15]$$

o:

$$C_i^{n+1} = C_i^{n+\frac{1}{2}} + CO \left[C_{i-1}^{n+\frac{1}{2}} - 2C_i^{n+\frac{1}{2}} + C_{i+1}^{n+\frac{1}{2}} \right] \quad [16]$$

donde el número de Courant es:

$$CO = \frac{\Delta t}{Pe\Delta z^2} \quad [17]$$

En forma lineal:

$$C_i^{n+1} = C_i^{n+\frac{1}{2}} + CO \left\{ \theta (C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1})^{n+1} + (1-\theta)(C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1})^{n+\frac{1}{2}} \right\} \quad [18]$$

Para $\frac{1}{2} \leq \theta \leq 1$, el método es incondicionalmente estable (Hoffmann and Chiang, 1993).

Observe que para $\theta = \frac{1}{2}$, se tiene la fórmula de Crank-Nicholson implícita.

Referencias

- Alatorre M. A., Gutiérrez S. and Páramo U. (1998) Reduction of hexavalent chromium by polypyrrole deposited on different carbon substrates. *J. of Appl. Electrochem.*, **28**, 551-557.
- Anderson, R.A. (1987). Chromium. In *W. Mertz (Ed.) Trace elements in human and animal nutrition*. 5 Ed. Vol. 1. Academic Press, Orlando, Fla., 75 pp.
- Anon C. (1978). Heavy metal removal? Try starch xanthate. *Prod. Finishing*, **31**(9), 72-74.
- ASM Handbook (1996). *Surface Engineering*, Ed. ASM International, 6 ed., Vol 5, USA 1030 pp.
- ASTM B-766 (1998) *Standard specification for Electrodeposited Coating of Cadmium*.
- ASTM G1-90 (1990). *Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens*.
- Avena M. J., Giacomelli C. E., García C. D., and De Pauli C.P. (1996). Dissolution of chromium hydroxides monitored by turbidimetry. *Langmuir*, **12**(26), 6659-6664.
- Baes C. and Mesmer R. (1986). *The hydrolysis of cations*, 2nd ed., Robert E. Krieger Publishing Co., Malabar Florida, 457 pp.
- Bard, J. A. and Faulker, R. L. (2001). *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Ed. John Wiley & Sons, USA, 423 pp.
- BAS (1999) *Rotating Disk Electrode Manual*, Indiana, USA.
- Beck R. T. (1982). Formation of salts films during passivation of iron. *J of Appl Electrochem.*, **129**, 2412-2418.
- Box, H.(1988). *Statistic for Researchers*, Ed. Elsevier, Spain, 574 pp.
- Brett C. M. A. and Brett M.A. (1994). *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Ed. Oxford Science Publications, UK, 419 pp.
- Brown, M.J., and Lester, J.N. (1979). Metal Removal in Activated Sludge: The role of bacterial extracellular polymers. *Wat. Res.*, **13** (9), 817-837.
- Brown P.A., Gill S.A. and Allen S.J. (2000). Metal Removal from Wastewater using Peat. *Wat. Res.*, **34**(16), 3907-3916.
- Buerge I. J. and Hug S. (1999). Influence of mineral surfaces on chromium (VI) reduction by iron (II). *Environ. Sci. and Technol.*, **33**, 4285-4291.

Castellanos D. L. (2000). *Símbolo de Muerte: Cromatos de México, Periódico Mi ambiente*, Año III, Tomo III (140) p.3

Cespón-Romero R. M., Yebra-Biurrun M. C. and Bermejo-Barrera M. P. (1996). Preconcentration and speciation of chromium by the determination of total chromium and chromium (III) in natural waters by flame absorption spectrometry with a chelating ion-exchange flow injection system. *Anal. Chim. Acta.*, **327**, 37-45.

Chirwa E. M. N. and Wang Y. (1997). Hexavalent chromium reduction by *Bacillus* sp. in a packed-bed bioreactor. *Environ. Sci. and Technol.*, **31**, 1446-1451.

Colín F. and Gazbar S. (1995). Distribution of water in sludge in relation to their mechanical dewatering. *Wat. Res.*, **29**, 2000-2005.

Crampton Peter (1982). *Reverse Osmosis System*. Met. Finish., Fort Lauderdale, Florida. pp. 21-27.

Crow D.R.(1994). *Principles and Applications of Electrochemistry*, 4^{ed}, Ed. Blackie Academic & Professional, UK, 140 pp.

Cushnie G. C. (1994) *Pollution prevention and control technology for plating operations*, Ed. National Center for Manufacturing Sciences; Ann Arbor, Michigan.

Deng and Stone A. T. (1996). Surface-catalyzed chromium (VI) reduction: Reactivity comparisons of different organic reductants and different oxide surfaces. *Environ. Sci. and Technol.*, **30**, 2484-2494.

Deyoung, J.H., Lee, M.P. y Lipin, B.R. (1984). *International Strategic Minerals Inventory Summary Report-Chromium*. U.S. Geological Survey Circular 930-B, U.S. Department of the Interior, Washington, DC, 41 pp.

Eason J. (1990). Sources versus end of pipe ion exchange for waste treatment. *Met. Finish.*, **23**, 45-47

Eckenfelder W. W. (2000). *Industrial Water Pollution Control*. 3^{er} ed., Ed.McGraw-Hill, Singapore, 574 pp

Enthone-OMI (1999). Corrosion Resistance. *Fastener Tech. Industrial*, **24**(1), 54-55.

Forbes, J.M. Jr. (1979). IBM Owego give metal finishing wastes total treatment. *Pollut. Eng.*, **11** (3), 46-49.

Gardea-Torresdey J. L., Tang L. and Salvador J. M. (1996) Koper adsorption by esterified and unesterified fractions of Sphagnum peat moss and its different humic substances. *J. of Haz. Mat.* **48**, 191-206.

Gaulhofer, J., y Bianchi V. (1991). *Chromium. In E. Merian (Ed.) Metals and their compounds in the environment*. VCH Publishers, Weinheim, Germany, 123 pp.

Generación de Residuos Peligrosos en la Industria, Departamento de Inspección y Vigilancia de Fuentes Fijas y Departamento de Registro y Autorización, Dirección General de Normatividad, Reordenamiento e Impacto Ambiental, Secretaría de Ecología, Edo de México. s.f.

Goeringer S., Tacconi N.R., Chenthamarakshan C. R. and Rajeshwar K. (2000) Hexavalent Chromium Redution by Copper. *J. of Appl. Electrochem.*, **30**, 891-897

Goloub D. and Oren Y. (1989). Removal of chromium from aqueous solutions by treatment with porous carbon electrodes: electrochemical principles. *J. of Appl. Electrochem.*, **19**, 311-216.

Hartford, W.H. (1989). *Chromium compounds En Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Ney York, Vol 6, 1240 pp.

Holguín Q. S, Montoya F. V. y Flores E. V. (1988). *Fundamentos de Electroquímica* Publicaciones del Instituto Politécnico Nacional, México pp 42-50.

Huang,C.P., and Bowers, A.R. (1979). The development of an activated carbon process for the treatment of chromium VI-containing plating wastewater. In 2nd Conf. On Advanced Pollut. Control for the MetalFinishing Ind. EPA-600/8-79-014, Cincinnati,OH, pp.114-122.

INEGI (1995). *Censos Económicos 1994*, XIV Censo Industrial Subsector 38 Productos Metálicos, Maquinaria y Equipo, pp 59-60.

Instituto de Ingeniería Ambiental II-UNAM (1994). *Estudio de Efluentes de Residuos Peligrosos para Recuperación*, Proyecto para el INE # 4344. pp 50.

Jardine P. M., Fendorf S.E., Mayes M. A., Larsen I. L., Brooks S.C. and Bailey W. B. (1999). Fate and transport of hexavalent chromium in undisturbed heterogeneous soil. *Environ. Sci. and Technol.*, **33**, 2938-2944.

Kiilunen M. (1997). Occupational exposure to chromium and nickel in the 1980s in Finland. *The Sci. of The Tot. Environ.*, **199**, 91-101.

Komgricharoern N. and Polprasert C. (1995). Electrochemical precipitation of Cr(VI) from an electroplating wastewater. *Wat. Sci. and Technol.*, **31**(9), 109-117

Kozuh N., Stupar J. and Gorenc T. (2000). Reduction and oxidation processes of chromium in soils. *Environ. Sci. and Technol.*, **34**, 112-119

- Kratochvil D., Pimentel P. and Volesky B. (1998). Removal of Trivalent and Hexavalent Chromium by Seaweed Biosorbent. *Environ. Sci. and Technol.*, **32**, 2693-2698.
- Levenspiel, O. (2001). *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, 2ª ed., Editorial Reverte S.A., México, 637 pp.
- Lickso I. (1993). Dissolved organics removal by solid-liquid separation (adsorption and coagulation). *Wat Sci and Technol.*, **27**, 245-248.
- Martínez S. A., Rodríguez M. G. and Barrera C. (2000) A kinetic model that describes removal of chromium VI from rinsing waters of the metal finishing industry by electrochemical processes. *Wat Sci Technol.*, **42**, 55-61
- Maubert R. y Fernández G. (1997). *Tratamiento de Efluentes en Plantas y Talleres de Cromado* CENAPRED, Coordinación de Investigación, Área de Riesgos Químicos. 50 pp.
- Montgomery, D.C (1991). *Design and analysis of experiments*, Ed. John Wiley & Sons Inc, México , 465 pp.
- National Academy of Sciences (1980). *Recommended dietary allowances*. 9th rev. Ed. National Academy of Sciences, Washington, D.C.
- Nriagu J.O. y Nieboer E. (1988). *Chromium in the Natural and Human Environments* Wiley Series in Advances in Environmental Science and Technology, USA, 325 pp.
- Núñez, V.C. y Peláez, A.E. (1997). Electroquímica electrodica: Estudio de los electrodos en equilibrio, Tomo I y III Ed. IPN y ENPES, México-Cuba, 1393 pp.
- Padgett H. (2002) *Inician resguardo de cromo tóxico*, *Periódico Reforma*, Año 10, Número 3294 pp.1, 16.
- Palmer C. (2000). "Precipitates in a Cr(VI)-contaminated concrete". *Environl Sci and Technol*, 34: 4185-4192.
- Palomar-Pardavé M., Ramírez M.T., González I., Serruya A. and Scharifker B. R. (1996). Silver Electrocrystallization from Ammonium Hydroxide Solutions. *J. of Electrochem. Soc.*, **143**,1539-1546.
- Palomar-Pardavé M., González I., Soto A. B. and Arce E. M. (1998). Influence of the Coordination Sphere on the Mechanism of Cobalt Electronucleation onto Glassy Carbon Electrode *J. of Electroanl. Chem.*. **443**, 125-136.
- Pansini M. C. and D'Gennaro M. (1994) *Chromium removal form water by ion exchange using zeolite*, *Metal Fisnishing Special*, Italy. Pp 145-157.

- Patterson R. P. and Fendorf S. (1997). Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide. *Environ. Sci. and Technol.*, **31**, 2039-2044
- Philipp C. T. (1995) *Water Treatment*. Enviroscience Inc.; Metal Finishing Special, USA pp 724-745.
- Ponder S. M., Darab J.G. and Mallouk T. E. (2000). Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solution using supported nonsacle zero-valent iron, *Environ. Sci. and Technol.*, **34**, 2564-2569.
- Proyecto Norma NOM-066-ECOL (1994). Límites Máximos Permisibles de Contaminantes en las Descargas de Aguas Residuales a Cuerpos Receptores Provenientes de la Industria de la Galvanoplastía. Diario Oficial de la Federación.
- Rajeshwar K., Ibanez J. G. and Swain G. M. (1994). Electrochemistry and environment. *J. of Appl. Electrochem.*, **24**, 1077-1091.
- Rieger P.H. (1994). *Electrochemistry*, 2 ed, Ed. Chapman & Hall, USA 142 pp.
- Riveiro A.B., Mateus E. P., Ottosen L. M. and Nielezen G.B. (2000). Electroalytic removal of Cu, Cr, and As from chromated copper arsenate treated timber waste. *Environ. Sci and Technol.*, **34**, 781-788.
- Rojas-Hernández A., Ramírez M. T. and González I. (1995). Predominance-Zone Diagrams in Solution Chemistry. *J. of Chem. Edu.*, **72**, 1099-1105.
- Sánchez B.P. (1981). *Química electroanalítica: Fundamentos y aplicaciones*, Ed. Alambra, México 210 pp.
- Scheidegger A., Wieland E. Scheinost A., Dahn R. and Spieler P. (2000). Spectroscopic evidence of the formation of layered Ni-Al double hydroxides in cement. *Environ Sci and Technol.*, **34**, 4545-4548.
- SEMARNAT (1996). NOM-ECOL-052-1996, Diario Oficial de la Federación. México D.F., México
- SEMARNAT (1997). NOM-001-ECOL-1996 y NOM-002-ECOL-1996. Diario Oficial de la Federación, México.
- Serruya, B.R. Scharifker, I. González, M.T. Oropeza and M. Palomar-Pardavé, (1996). Silver Electrocrystallization from a Nonpolluting Aqueous Leaching Solution Containing Ammonia and Chloride *J. of Appl. Eletrochem.*, **26**, 451-457.

Shoeman J.J. Van Staden J.F. and Saayman H.M. (1992). Evaluation of Reverse Osmosis for Electroplating effluent treatment, *Wat. Sci. Technol.*, **25**, 79-93.

Soto B., Arce E. M., Palomar-Pardavé M. and González I. (1996). Electrochemical Nucleation of Cobalt onto Glassy Carbon Electrode from Ammonium Chloride Solutions. *Electrochimica. Acta*, **41**(16), 2647-2655.

Snoeyink, V. and Jenkins, D. (1980). *Water Chemistry*, Ed. John Wiley & Sons, Inc, U.S.A. 462 pp.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995). 19th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA., 612 pp.

Stephenson R. and Duff S. (1996). Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent -II Toxicity removal and metal salt recovery. *Wat. Res.*, **30**, 793-798

Stoepler M. (1992). *Hazardous Metals in the Environment Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, Elsevier, 12, p.373.

Stumm W. and Morgan J. (1996). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3^{er} ed., John Wiley and Sons. Pp 234-342.

Tharp J. W. (1989) Wastewater treatment of chromium, a production approach., *Prod. Finish.*, 78-81

U.S. EPA (1979). *Control Technology for the Metal Finishing Industry-Evaporators*, EPA-625/8-79-002, Cincinnati, OH.

Wiaux J. P. and Nguyen T. (1990). Recovered value from electroplating industry waste, *Met. Finish.*, **34**, 85-92