



Tecnologías Para Tratamiento de Efluentes Industriales REMOCIÓN DEL CROMO (VI)

Sandra Mirella del Consuelo Ronquillo Castro
Sandra Emperatriz Peña Murillo

 **Savez**
editorial



Tecnologías Para Tratamiento
de Efluentes Industriales
REMOCIÓN DEL CROMO (VI)

Tecnologías Para Tratamiento
de Efluentes Industriales
REMOCIÓN DEL CROMO (VI)

Sandra Mirella del Consuelo Ronquillo Castro
Sandra Emperatriz Peña Murillo



Sandra Mirella del Consuelo Ronquillo Castro
Sandra Emperatriz Peña Murillo

Tecnologías Para Tratamiento
de Efluentes Industriales
REMOCIÓN DEL CROMO (VI)

ISBN: 978-9942-603-11-1

Savez editorial

Título: Tecnologías Para Tratamiento
de Efluentes Industriales
REMOCIÓN DEL CROMO (VI)

Primera Edición: Noviembre 2021

ISBN: 978-9942-603-11-1

Obra revisada previamente por la modalidad doble par ciego, en caso de requerir información sobre el proceso comunicarse al correo electrónico editor@savezeditorial.com

Queda prohibida la reproducción total o parcial de esta obra por cualquier medio (electrónico, mecánico, fotocopia, grabación u otros), sin la previa autorización por escrito del titular de los derechos de autor, bajo las sanciones establecidas por la ley. El contenido de esta publicación puede ser reproducido citando la fuente.

El trabajo publicado expresa exclusivamente la opinión de los autores, de manera que no compromete el pensamiento ni la responsabilidad del Savez editorial

Reconocimientos

Creemos que la gratitud y lealtad son cualidades valiosas; por ello, todo hombre de bien debe manifestarlas en cada oportunidad que lo amerite.

Queremos agradecer a los Máster. Lisandra V. Chacón O. y Leonardo Rennola docentes de la Universidad de los Andes-Venezuela, por su aporte en la revisión de algunas partes de este manuscrito que aborda la evaluación de las diversas tecnologías utilizadas para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con cromo hexavalente, producto de la actividad industrial de cromado, y contribuir con la sustentabilidad del medio ambiente minimizando los impactos negativos.

Dra. Sandra Mirella del Consuelo Ronquillo Castro

MSc. Sandra Emperatriz Peña Murillo

GLOSARIO

ABLANDAMIENTO. Proceso para reducir la dureza del agua debido a la presencia de iones de calcio y magnesio. Normalmente es por precipitación química, pero también puede ser por intercambio iónico u otros procesos específicos.

ACUÍFERO. Formación geológica por la que circulan o se almacenan aguas subterráneas que pueden ser extraídas para su explotación, uso o aprovechamiento.

BIODISCOS. Estructuras utilizadas en la depuración de aguas residuales, construidas con un medio filtrante (generalmente sintético) que se coloca alrededor de un eje provisto de discos formando un cilindro, mismo que se sumerge parcialmente en un estanque de aguas residuales. La depuración se logra al girar lentamente los cilindros, pasando el agua a través de la biopelícula que en ellos se forma y alternando periodos de contacto con ésta (al estar sumergida) con periodos de aireación. Este proceso se utiliza principalmente para remover la DBO carbonosa y nitrificada; tiene eficiencias medias de 85 al 90%.

CALIDAD DEL AGUA PARA LA PROTECCIÓN DE LA VIDA DE AGUA DULCE. Calidad requerida del agua para mantener las interacciones de los seres vivos acordes al equilibrio natural de los ecosistemas de agua dulce continental.

CALIDAD DEL AGUA PARA LA PROTECCIÓN DE LA VIDA DE AGUA MARINA. Calidad requerida del agua para mantener las interacciones de los seres vivos acordes al equilibrio natural de los ecosistemas de agua marina.

CALIDAD DEL AGUA PARA ABASTECIMIENTO DE AGUA POTABLE. Calidad requerida del agua para ser utilizada como abastecimiento de agua para consumo humano, debiendo ser sometida a tratamiento cuando no se ajuste a las disposiciones sanitarias sobre agua potable.

CALIDAD DEL AGUA PARA RIEGO AGRÍCOLA. Calidad requerida del agua para llevar a cabo prácticas de riego sin restricción de tipos de cultivos, tipos de suelo y métodos de riego.

CALIDAD DEL AGUA PARA USO EN LA ACUACULTURA. Calidad requerida del agua para las prácticas acuaculturales, que garantiza el óptimo crecimiento de las especies cultivadas, así como para proteger su calidad para el consumo humano.

CALIDAD DEL AGUA PARA USO PECUARIO. Calidad requerida del agua para ser utilizada para el consumo de animales domésticos, que garantiza la protección de su salud y la calidad de los productos derivados de ellos para consumo humano.

CALIDAD DEL AGUA PARA USO RECREATIVO CON CONTACTO PRIMARIO. Calidad requerida del agua para ser utilizada en actividades de esparcimiento, que garantiza la protección de la salud humana por contacto directo.

Carcinógeno: es un agente físico, químico o biológico potencialmente capaz de producir cáncer al exponerse a tejidos vivos.

CUENCA HIDROLÓGICA. Territorio donde las aguas fluyen al mar a través de una red de cauces que convergen en uno principal, o bien, el territorio en donde las aguas forman una unidad autónoma o diferenciada de otras, aún sin que desemboquen en el mar. La cuenca, junto con los acuíferos, constituye la unidad de gestión del recurso hidráulico.

DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO (DBO). Cantidad de oxígeno que se requiere para oxidar la materia orgánica de una muestra de agua residual, por medio de una población microbiana heterogénea. La información obtenida es sobre la materia orgánica biodegradable –medio adecuado para el desarrollo de organismos patógenos– que se encuentra en el agua residual.

DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO). Medida del oxígeno que equivale a la porción de materia orgánica e inorgánica en una muestra de agua, que es susceptible de oxidarse bajo condiciones específicas de un agente oxidante.

DESINFECCIÓN. Tratamiento del agua con el que se eliminan de ésta organismos patógenos. Puede realizarse a través de: a) agentes químicos, siendo el cloro y sus compuestos los más utilizados; b) agentes físicos, bien sea a través de medios

mecánicos (se logra una remoción parcial de bacterias y otros organismos mediante operaciones de tratamiento, cuyos propósitos son distintos a la desinfección, entre ellas, el cribado grueso y fino, la desarenación y la sedimentación simple), o mediante calor, o bien, mediante radiación (luz ultravioleta y rayos gamma están entre los tipos de radiación más empleados).

DUAL. Tratamiento secundario de aguas residuales que combina dos procesos del mismo nivel (secundario); estos dos procesos se utilizan en secuencia, y se obtiene una mayor remoción de contaminantes. Por ejemplo, a un mismo volumen se le puede tratar inicialmente con filtros biológicos y después hacerlo con lodos activados. En sentido estricto, este proceso sigue siendo secundario, aunque remueva más contaminantes que un secundario normal, de la misma manera que el primario avanzado sigue considerándose un tratamiento primario. Este proceso tiene eficiencias medias de 90 a 95%.

ESCURRIMIENTO. Parte de la precipitación que se presenta en forma de flujo en un curso de agua.

FILTRACIÓN DIRECTA. Proceso de clarificación para potabilizar agua superficiales o subterráneas con niveles bajos de turbiedad, color y/o microorganismos. El tren de tratamiento se integra generalmente por mezcla rápida de reactivos químicos, filtración y desinfección. En condiciones especiales se prescinde de la adición de reactivos químicos.

FILTROS BIOLÓGICOS. Estructuras utilizadas en la depuración de aguas residuales, construidas de concreto y en cuyo interior se coloca un medio filtrante

(anteriormente rocas, en la actualidad placas sintéticas que semejan un panel) a través del cual se rocía el agua residual (de allí el nombre de filtros rociadores como también se les conoce). El agua se depura al pasar a través de este medio por el contacto con la biopelícula que en él se forma. También son conocidos como filtros percoladores. Los filtros de piedra tienen eficiencias de 65 al 75% y los de plástico de 80 al 90%.

GASTO DE OPERACIÓN. Volumen promedio por unidad de tiempo, en un periodo convenido (un día, un mes, etc.), de los gastos que se presentan en una planta de tratamiento.

ÍNDICE DE CALIDAD DEL AGUA (ICA). Índice, en porcentaje, que indica de manera inversamente proporcional el grado de contaminación de un cuerpo de agua: a mayor valor del ICA, menor contaminación y, en consecuencia, mayor (mejor) calidad del agua. Se obtiene a partir de un promedio ponderado del valor de índices de calidad individuales de 18 parámetros, entre los cuales se encuentra la DBO y el contenido de oxígeno disuelto en el agua.

LAGUNAS DE AIREACIÓN. Son variantes de las lagunas de estabilización donde las reacciones se aceleran con la introducción de aire por medios mecánicos, como en el caso de los lodos activados. La principal función de este proceso es la degradación de la materia orgánica; su eficiencia varía del 80 al 90%.

LAGUNAS DE ESTABILIZACIÓN. Estanques naturales o artificiales, normalmente construidos en tierra. Dependiendo del propósito del tratamiento y del tipo de actividad biológica que en ellas se realiza, las lagunas se pueden clasificar en

lagunas anaerobias (para remoción de sólidos suspendidos y de materia orgánica concentrada), lagunas facultativas (para remoción de materia orgánica y microorganismos patógenos) y lagunas aeróbicas (para remoción de microorganismos patógenos y de materia orgánica soluble). En estas lagunas los procesos de depuración se realizan en forma lenta y con eficiencias menores, en comparación con los procesos mecanizados; sus eficiencias medias van de 75 al 85%.

LODOS ACTIVADOS. Este proceso y sus variantes o modificaciones son los más frecuentemente utilizados en grandes instalaciones. El agua residual previamente sedimentada y el lodo de recirculación se alimentan en la entrada de un tanque de aireación, donde son mezclados por medio de difusores o de aireadoras mecánicas para propiciar la degradación de la materia. Tienen eficiencias de 85 al 95%.

Metal Monel: aleaciones comerciales con razones níquel – cobre de aproximadamente 2:1 de peso, es más duro que el cobre y extremadamente resistente a la corrosión.

NÚMERO MÁS PRÓBABLE. Cantidad más probable de bacterias coliformes o de estreptococos fecales presentes en una muestra de agua, estimada estadísticamente con base en el método de dilución múltiple en tubos.

PRECIPITACIÓN MEDIA ANUAL. Promedio anual de la precipitación histórica.

PRECIPITACIÓN NORMAL ANUAL. Precipitación media anual para periodos que comprenden décadas completas, considerando periodos mínimos de 30 años, por ejemplo: 1941-1970, 1931-1990, 1941-1980, etcétera.

PRETRATAMIENTO. Tratamiento del agua que se aplica antes del tratamiento primario y que se basa en la separación física o mecánica de objetos mayores que estén presentes en el agua residual. Incluye el cribado (separación de los cuerpos mayores) y la desarenación (separación de la materia inorgánica por sedimentación simple o inducida mecánicamente).

RAFA. Siglas de Reactor Anaerobio de Flujo Ascendente. Se trata de un reactor donde la depuración se basa en procesos anaerobios y en el que el agua se hace pasar, formando un flujo ascendente, a través de un manto de lodos. Esta unidad presenta cámaras de decantación y digestión anaeróbica sobrepuestas. La alimentación se hace por el fondo del tanque, por medio de tubos, lo que permite el contacto del agua residual con el manto de lodos que se forma previamente. Su eficiencia varía del 55 al 65%.

REACTORES ENZIMÁTICOS. Sistemas de tratamiento, aerobio o anaerobio, donde la depuración se acelera mediante el empleo de enzimas cultivadas en laboratorios, que permiten una mayor degradación de la materia orgánica y la eliminación de contaminantes muy específicos.

TANQUE IMHOFF. Estructura de concreto reforzado, con dos compartimentos, uno arriba de otro, en los que, respectivamente, se remueven los sólidos sedimentables y

se digieren anaeróticamente los contaminantes; los gases que se forman durante la digestión son evacuados por ventanillas o tubos de ventilación. Tienen eficiencias de 50 al 60%.

TANQUE SÉPTICO. Tanques o fosas rectangulares o cuadrados, impermeabilizados; pueden ser prefabricados o contruidos con ladrillo, mortero y cemento. Los tanques pueden ser desplantados al nivel de piso, estar semienterrados o enterrados completamente. Se alimenta el agua en estas cámaras y se evita la introducción de oxígeno del aire a la unidad. En el tanque los sólidos suspendidos se sedimentan y se digieren anaeróticamente; en la superficie se acumulan natas y grasas, que ayudan a conservar la condición anaerobia. Su eficiencia es del 50%.

TECNOLOGÍA CONSERVACIONISTA. Práctica vegetativa o mecánica, que se emplea para la conservación de los recursos agua o suelo de una manera integral en las cuencas hidrológicas. Ejemplos de este tipo de práctica, son: cultivo de cobertera, reforestación, terrazas con frutales.

TRATAMIENTO ANAEROBIO. Las reacciones en este tipo de tratamiento de depuración del agua se realizan en ausencia de oxígeno; involucran microorganismos distintos a los que intervienen en los tratamientos en los que se permite o promueve el contacto con el aire; y generan gases letales, pero con potencial energético.

TRATAMIENTO BIOLÓGICO. Denominación que corresponde a una clasificación muy general de los tratamientos de agua, pues incluye a todos aquellos en los que la depuración del agua se basa en la intervención de microorganismos, característica

que los distingue de aquellos de carácter físico, como el Pretratamiento y Tratamiento Primario, y de los de carácter químico y fisicoquímico.

TRATAMIENTO PRIMARIO. El objetivo de este tratamiento es separar los sólidos sedimentables y el material flotante (detergentes, grasas y aceites, natas y espumas, entre otros materiales), para reducir el contenido de sólidos suspendidos. Se aplica en un tanque circular o rectangular donde se introduce el agua por determinado tiempo para propiciar la separación de los sólidos del líquido. La eficiencia de este sistema es del 30 al 40% con respecto a la DBO.

TRATAMIENTO PRIMARIO AVANZADO. Tratamiento conocido también como fisicoquímico, consistente en la adición de químicos, mezclado, floculación y sedimentación; con este proceso se remueven adicionalmente fosfatos. Este tratamiento tiene eficiencias medias de 55 a 65%.

TRATAMIENTO SECUNDARIO. Tratamiento de aguas residuales, precedido de pretratamiento, tratamiento primario y seguido de una desinfección, complementándose con un proceso para el manejo y tratamiento de los lodos. Puede ser anaerobio o aerobio, en cuyo caso, se distinguen los sistemas de medio fijo (filtros biológicos y biodiscos) de aquellos denominados de medio suspendido (lodos activados en sus diversas variantes y lagunas de estabilización).

TRATAMIENTO Terciario. Tratamiento avanzado aplicado para la remoción de uno o varios contaminantes en particular, después de que se han aplicado

previamente el pretratamiento y los tratamientos primario y secundario. Su necesidad surge de requerimientos más estrictos para las descargas o el reúso de las aguas residuales. Entre los principales tratamientos de este tipo se citan: ultrafiltración, micro cribas, nitrificación biológica, nitrificación-desnitrificación biológica, desnitrificación biológica por etapas separadas, remoción de fósforo, cloración al punto de quiebre, intercambio iónico, ósmosis inversa, electrodiálisis, adsorción con carbón, lodos activados con adición de carbón activado en polvo, oxidación química, precipitación química y volatilización.

UNIDAD DE RIEGO. Área geográfica destinada a la agricultura que cuenta con riego. No comprende almacenamientos y se integra por usuarios agrupados en asociaciones civiles.

USO INDUSTRIAL. Utilización de agua nacional para la industria que no se abastece a través de redes municipales. Se excluye el uso del agua en termoeléctricas.

USO PÚBLICO. Utilización de agua nacional para centros de población o asentamientos humanos. Se incluyen industrias, comercios y servicios conectados a las redes de abastecimiento municipal.

WETLANDS. Conocidos como humedales o pantanos, son sistemas de tratamiento natural del agua en el sentido de que la depuración se logra mediante la vegetación existente. Una variante avanzada de ellos son los filtros microbiológicos de roca y plantas, los cuales son objeto de un diseño que involucra dimensiones, tiempos de detención, inclusión de membranas impermeables, tipo de plantas (tule, carrizo,

espadaña, entre otras) y separación entre ellas, lo cual permite prever eficiencias de remoción. Son característicos de zonas geográficas con alta disponibilidad de agua.

Zámak: aleación de zinc con aluminio, magnesio y cobre.

ABREVIATURAS

A.C.	Asbesto Cemento.
ACF:	Carbón activado fibroso
ACC:	Carbón activado revestido
A.S	Aguas Servidas.
AA.LL.	Aguas Lluvias.
AA.PP.	Agua Potable.
CAF	Corporación Andina de Fomento
CARE.	Cooperativa de Asistencia y Remesas al Exterior.
CEPAL	Comisión Económica para América Latina y el Caribe
ECHO.	Organización de la Comunidad Europea para Ayuda Humanitaria.
ECAPAG.	Empresa Cantonal de Agua Potable y Alcantarillado de guayaquil
FASBASE.	Fortalecimiento y Aplicación de los Servicios Básicos de Salud.
GAC:	Carbón activado granular
H.F.D.	Hierro Fundido Dúctil.
IEOS	Instituto Ecuatoriano de Obras Sanitarias
INAMHI	Instituto Nacional de de Meteorología e Hidrología
INEN	Instituto Ecuatoriano de Normalización
MSNM.	Metros sobre el nivel del mar.
MSP.	Ministerio de Salud Pública.
OMS.	Organización Mundial de la Salud.
OPS.	Organización Panamericana de la Salud.
PAC:	Carbón activado en polvo

PNUD. Programas de las Naciones Unidas para el Desarrollo.
PVC. Polivinilo de Cloruro.
SRAPPH. Sistema Regional de Agua Potable Poza Honda.
SSA. Subsecretaría de Saneamiento Ambiental.
TULSMA: Texto Unificado Legislación Secundaria, Medio Ambiente
USAID. Agencia de los Estados Unidos para el Desarrollo Internacional.
ZCIT. Zona de Convergencia Inter-Tropical.

PRÓLOGO

Luego de algunos años de ejercicio docente nos complace presentar ante el público lector un texto acerca de una ciencia que se ha convertido en parte de nuestra actividad profesional y que ponemos a vuestra consideración con el deseo de satisfacer las inquietudes de investigadores en cuanto a técnicas para el tratamiento de los efluentes generados en la industria de cromado para eliminación de cromo (VI).

No cabe duda que cada día se busca atender los requerimientos de la sociedad y por ende de las industrias en el ámbito ambiental, que permita minimizar el impacto negativo al medio ambiente y favorecer la salud de la población, por lo que este libro contribuye a profundizar conocimientos teóricos y poner en contextos el tema con la praxis.

Durante el desarrollo de la presentación de este trabajo se hace un repaso de determinadas definiciones y algunos conceptos que se requieren conocer dentro del análisis de cada una de las técnicas.

Los capítulos que presentamos en este libro se refieren a temas específicos pocas veces planteados en ese orden con la visión de determinar una mejor opción de solución o aportación a una problemática ambiental de preocupación en todas las esferas de la sociedad, donde es necesaria una conciencia y ética ecológica.

Los capítulos tienen por objetivo estudiar todas las técnicas existentes para la remoción de cromo hexavalente de aguas residuales, las cuales abarcan desde

técnicas clásicas como la precipitación química, el intercambio iónico y la adsorción hasta técnicas no convencionales como el uso de membranas y técnicas electroquímicas. Para ello se evalúa en detalle las ventajas y desventajas de cada una de ellas, su eficiencia en la remoción de cromo hexavalente y los costos de implementación, operación y mantenimiento; con el fin de determinar cuál o cuáles son las más eficientes para el tratamiento de las aguas residuales de la industria de cromado.

Finalmente, en la parte de los anexos del libro, se adjuntan tablas de parámetros permitidos según normas vigentes.

INTRODUCCIÓN

Hoy por hoy existe la preocupación por los contaminantes del medio ambiente, siendo los metales pesados los de mayor efecto de contaminación al ambiente, los cuales no son biodegradables sino más bien se acumulan en la cadena alimentaria, y muchos de ellos por ser sus iones tóxicos, como el Cr (VI) alteran la vida acuática, la fauna, flora por ende la composición de los suelos, de allí que cada vez son más estrictas las regulaciones para controlar su presencia en las aguas residuales.

Las diversas industrias dentro de sus operaciones generan una serie de desechos, muchos de ellos tóxicos, que en ciertos casos son arrojados al medio ambiente sin el tratamiento adecuado. Una de estas industrias es la de Galvanoplastia, la cual con los procesos de recubrimientos con cromo representa gran preocupación y atención por el nivel de concentración de iones de Cr (VI) contaminantes que incluyen en sus efluentes, y al no ser estos biodegradables, se vuelven de gran preocupación para las autoridades especialmente de países en desarrollo y de la sociedad a nivel mundial.

Para dar solución a esta problemática la ciencia y la tecnología han puesto al servicio procedimientos que logren atender ese ámbito y de allí que actualmente existen técnicas que usan diferentes materiales orgánicos e inorgánicos para lograr su eficiencia y eficacia.

En la búsqueda de ajustar los efluentes a los niveles establecidos por la ley se evalúan las técnicas disponibles para el tratamiento de ellos en la industria de cromado para eliminación de cromo (VI), desde el punto de vista de las ventajas y

desventajas, así como también de la eficiencia de remoción y de los costos asociados a su implementación y operación.

Ha sido necesario una revisión detallada de diferentes investigaciones actuales donde se evalúan distintos métodos para lograr este fin, y el uso de los programas CapDetWorks™ y SuperPro Designer™ para evaluar los costos a considerar para implementar cada uno de estos métodos.

Las técnicas consideradas son: precipitación química, intercambio iónico, adsorción: carbón activado y bioadsorbentes no vivos; tecnología de membranas: nanofiltración, electrodiálisis y técnicas electroquímicas: precipitación electroquímica o electrodeposición y electrocoagulación.

Es indudable que a pesar de la utilización de diversas técnicas para la remoción del Cr (VI) en aguas residuales, no todas muestran el mismo nivel de eficiencia y ventajas.

Al evaluar minuciosamente estas características, se considera que las técnicas clásicas como la precipitación química y el intercambio iónico, así como también el uso de membranas, presentan un gran número de desventajas, siendo las más relevantes para las dos primeras la generación de residuos secundarios de difícil o costosa disposición, y para la última los altos costos de operación y mantenimiento.

La Bioadsorción y la Electrocoagulación presentan múltiples ventajas como ser: más amigables con el medio ambiente, alta eficiencia de remoción y bajo costo, por lo que se consideran como las técnicas más idóneas para la remoción de cromo hexavalente en los efluentes de la industria de cromado.

Cada vez la especialización es más necesaria, ya que el cúmulo de conocimientos aumenta cada día.

A causa del cuidado del medio ambiente, las normativas ambientales a cumplir cada vez más rigurosas, el criterio de producción más limpia, y los requerimientos verdes por parte de las industrias, han hecho que las investigaciones respondan a esa necesidad proponiendo una variedad de técnicas que buscan soluciones al tratamiento de ese tipo de efluente.

ÍNDICE GENERAL

CAPITULO I	1
1.1	RESIDUOS INDUSTRIALES..... 4
1.2	CARACTERIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES 5
1.3	CROMO..... 5
1.3.1	NATURALEZA DEL CROMO Y EFECTOS6
1.4	LA INDUSTRIA DEL CROMADO 7
1.4.1	CONTAMINANTES DE LA INDUSTRIA DEL CROMADO8
1.5	LAS INDUSTRIAS Y SUS EFLUENTES..... 8
CAPÍTULO II	11
	RECUBRIMIENTO ELECTROLÍTICO 11
2.1	GENERALIDADES DEL PROCESO ELECTROLÍTICO O GALVANIZADO 11
2.1.2	RECUBRIMIENTO ELECTROLÍTICO CON CROMO (CROMADO)17
2.2	EL CROMO HEXAVALENTE Y SUS RIESGOS PARA LA SALUD 22
2.3	CARACTERÍSTICAS Y COMPOSICIÓN DE LOS EFLUENTES GENERADOS EN LA INDUSTRIA DE CROMADO 24
2.4	MARCO LEGAL 25
CAPÍTULO III	27
3.1	TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES PROVENIENTES DE LA INDUSTRIA DE CROMADO 27
3.2	PRECIPITACIÓN QUÍMICA 28
3.2.1	BALANCE DE MASA DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DE CROMADO EMPLEANDO PRECIPITACIÓN QUÍMICA.29
3.3	INTERCAMBIO IÓNICO..... 31
3.3.1	BALANCE DE MASA DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DE CROMADO EMPLEANDO INTERCAMBIO IÓNICO.....34
3.4	ADSORCIÓN 35

3.4.1	CARBÓN ACTIVADO.....	36
3.4.2	BIOADSORBENTES	38
3.5	TECNOLOGÍA CON MEMBRANAS.....	43
3.5.1	ULTRAFILTRACIÓN.....	45
3.5.2	NANOFILTRACIÓN.	46
3.5.3	OSMOSIS INVERSA.	48
3.5.4	ELECTRODIÁLISIS.....	49
3.5.5	BALANCE DE MASA DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DE CROMADO EMPLEANDO MEMBRANAS.	51
3.6	TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	53
3.6.1	ELECTRÓLISIS CON MEMBRANA O ELECTRO – ELECTRODIÁLISIS (EED). 54	
3.6.2	PRECIPITACIÓN ELECTROQUÍMICA O ELECTRODEPOSICIÓN.	54
3.6.3	ELECTROCOAGULACIÓN.	56
3.6.4	BALANCE DE MASA DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DE CROMADO EMPLEANDO TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	60
CAPÍTULO IV		62
4.1	ANÁLISIS COMPARATIVOS DE TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES CONTAMINADAS CON CROMO VI.....	62
CAPITULO V		70
5.1	DEDUCCIÓN.....	70
ANEXOS		71
Bibliografía		75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diseño del ensayo del Tratamiento Físico y Químico	10
Figura 2: Electrodeposición de plata sobre artículos de cocina (3).....	12
Figura 3: Diagrama de flujo del proceso de recubrimiento electrolítico (2).....	16
Figura 4: Balance de masa para un agua residual.....	31
Figura 5: Intercambio iónico (19).....	32
Figura 6: Balance de masa para un agua residual	35
Figura 7: Proceso de Adsorción (9).	35
Figura 8: Clasificación de los adsorbentes utilizados en remoción de Cr (VI).....	42
Figura 9: Balance de masa para un agua residual proveniente.	43
Figura 10: Clasificación de las membranas según su diámetro de poro (25).....	45
Figura 11: Proceso de Osmosis inversa (9).....	49
Figura 12: Principios de la Electrodialisis. CM- Membrana de intercambio catiónico;	51
Figura 13: Balance de masa para un agua residual proveniente de la industria de cromado	52
Figura 14: Balance de masa para un agua residual proveniente de la industria de cromado	52
Figura 15: Proceso de electrocoagulación (31).	58
Figura 16: Balance de masa para un agua residual proveniente de la industria de cromado	61
Figura 17: Balance de masa para un agua residual proveniente de la industria de cromado	61

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Caracterización de efluentes de la industria de cromado.	30
Tabla 2: Eficiencia de remoción de cromo hexavalente empleando diferentes resinas de intercambio iónico (13).....	34
Tabla 3: Capacidades de adsorción de cromo (VI) para diferentes tipos de carbón activado (13).	37
Tabla 4: Capacidades de Adsorción de algunos bioadsorbentes agrícolas e industriales empleados para la remoción de cromo (VI) (13).	41
Tabla 5:..... Resultados de investigaciones empleando la técnica electroquímica de precipitación para remoción de Cr (VI).....	56
Tabla 6: Resultados de investigaciones empleando la técnica electrocoagulación...58	58
Tabla 7: Ventajas y Desventajas de la Electrocoagulación (31).....	59
Tabla 8: Ventajas y Desventajas de las distintas alternativas de tratamiento para aguas residuales contaminadas con cromo.....	63
Tabla 9: Comparación del porcentaje de remoción de Cr (VI) entre las distintas alternativas de tratamiento de aguas residuales industriales.....	66
Tabla 10: Costos de las diferentes tecnologías de tratamiento de las aguas residuales	69

ANEXOS

ANEXO1: LÍMITES DE DESCARGA AL SISTEMA DE ALCANTARILLADO PÚBLICO.	55
ANEXO2: LÍMITES DE DESCARGA A UN CUERPO DE AGUA DULCE.	56
ANEXO3: LÍMITES DE DESCARGA A UN CUERPO DE AGUA MARINA.	57

CAPITULO I

ANTECEDENTES

El cromo hexavalente presenta un alto grado de toxicidad, por lo que en bibliografía se encuentran estudios de la remoción con diferentes tipos de materiales inorgánicos.

Gladysz et al., 2012 realizaron un estudio para evaluar las propiedades de adsorción de Cr(VI) y fenol en arcilla roja modificada con Hematita HDTMA, encontrando que adsorbe una cantidad considerable de Cr(VI) y fenol simultáneamente. El equilibrio se logró a las 6 horas para fenol y 5 horas para el Cr(VI), la cinética en ambos casos se describió con el modelo de primer orden, el pH óptimo fue de 5.5 para la adsorción de cromo, la máxima capacidad de adsorción de 4.3 mgg⁻¹.

Chih-Huang et al., 2008 reportaron la adsorción de Cr(VI) en arcillas provenientes del proceso de refinación del aceite comercial, la cinética describió el modelo de primer orden y los datos se ajustaron a la isoterma de Langmuir; se estudió el efecto del pH, la temperatura y la fuerza iónica. Las capacidades máximas de adsorción de Cr(VI) variaron desde 0.743 hasta 1.422 mgg⁻¹ para la temperatura entre 4 y 40°C bajo una condición de pH 2.0. Los estudios realizados mostraron que el proceso de eliminación de Cr(VI) es espontáneo a altas temperaturas.

Bhattacharyya et al., 2006 reportaron el uso de caolinita modificada de tres maneras diferentes, la primera de ellas mediante ácido, la segunda con una polioxozirconio caolinita y la tercera con tetrabutilamonio, las variables que se utilizaron fueron: la

cantidad de caolinita, el pH, la concentración de la solución de Cr(VI), el tiempo de contacto y la temperatura; encontrando que el proceso alcanza el equilibrio dentro de 240 min. La cinética se evaluó con los modelos de pseudo-primer orden, segundo orden, Elovich, difusión de la película líquida, y difusión entre partículas, y se observó que las interacciones no siguen un modelo simple.

El proceso de adsorción, sin embargo, dio un buen ajuste tanto con la ecuación de Langmuir y ecuación de Freundlich para las isothermas. La capacidad de monocapa de Langmuir de los adsorbentes de arcilla es 10.6-13.9 mgg^{-1} . Los resultados demostraron que la caolinita activada con ácido tiene una mayor capacidad de adsorción, seguida por caolinita no activada, polioxozirconio-caolinita y tetrabutylamonio-caolinita.

Gandhi et al., 2012 reportaron el uso de lantano saturado de gel de sílice y quitosano (La SiCS), el compuesto fue preparado con gel de sílice mezclado, $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y quitosano reticulado con glutaraldehído. Se encontró que el compuesto La SiCS tiene una mayor capacidad de adsorción de cromo (la cual fue de 5.5 mgg^{-1}) que el compuesto de gel de sílice/quitosano (SiCS), el cual tuvo una capacidad de 4.0 mgg^{-1} y para el gel de sílice (Si) y quitosano (CS) su capacidad fue de 1.5 mgg^{-1} . Los experimentos de sorción se llevaron a cabo en experimentos tipo lote para optimizar varios parámetros como el tiempo de contacto, el pH, la concentración inicial de cromo hexavalente, co-iones y la temperatura. Se aplicaron los modelos de Langmuir y Freundlich para describir las constantes de isothermas.

Tashauoei et al. 2010 reportaron el comportamiento de la capacidad de adsorción de cromo hexavalente por la superficie modificada de nanozeolitas. Las isothermas de adsorción se estudiaron bajo diferentes condiciones (pH, dosis de adsorbente, la concentración de adsorbato y el tiempo de interacción). La capacidad de adsorción con el modelo de Langmuir de monocapa se encontró que fue de 14.16 mg de Cr(VI) por gramo a pH de 3.0 a temperatura ambiente, con 50 mL de una solución cuya concentración del Cr(VI) fue de 1.0 mgL⁻¹. La adsorción de cromato en la superficie modificada de la nanozeolita fue inversamente proporcional al pH.

Swarnakar et al., 2011 reportaron la adsorción de Cr(VI) y As(V) en zeolitas modificadas con HDTMA mediante las pruebas tipo lote, encontrando que la superficie modificada con HDTMA fue estable cuando se expuso a condiciones extremas de pH. Las zeolitas modificadas con HDTMA mostraron sorción significativa para los iones cromato y arseniato en solución acuosa. Los datos de sorción para cada anión fueron descritos por la isoterma de Freundlich.

El aumento de sorción de Cr(VI) y As(V) en superficie modificada se produjo en solución neutra (pH 7) y la cantidad adsorbida de Cr(VI) y As(V) se describe rápidamente por el aumento del pH ya que los grupos -OH compiten contra Cr(VI) y As(V) por los sitios activos de sorción, por lo tanto, existe la inhibición de la formación de los complejos Cr(VI)-SMZ y el complejo As(V)-SMZ. Los análisis mostraron que la sorción se realiza mediante una cobertura de la superficie del tensoactivo por micelas y estas son las responsables de la sorción de Cr(VI) y As(V).

Bajda et al., 2006 reportaron el uso clinoptilolita con una capacidad de intercambio catiónico de 16 meq/100 g determinado por adsorción de iones alquilamonio. La

sorción de cromato en el mineral modificado se midió espectrofotométricamente en función del pH, la concentración de Cr(VI) y la proporción de la solución con el sorbente. La cantidad de cromato de adsorbido de la solución disminuyó continuamente con el aumento de pH en un rango de 1.3-10. La adsorción máxima de Cr(VI) por la órgano-zeolitas (103 y 124 mmolKg⁻¹) fue en un rango de pH de 2.6 a 3.1.

Li et al., 2007 reportaron el transporte del cromato a través de columnas rellenas de pellets de zeolita-hierro cero valente (Z/ZVI), modificados y no modificados con tensoactivo hexadeciltrimetilamonio catiónico (HDTMA), se estudió a diferentes velocidades de flujo. En la presencia de HDTMA, la reducción de cromato aumentó de 1.5-5 veces. A una tasa de flujo mayor, tuvo una reducción el cromo en la columna Z/ZVI modificados con HDTMA. Por el contrario, a un caudal más lento, el retraso en el transporte de cromato de en la columna con Z/ZVI HDTMA originó principalmente de sorción de cromato en los pellets debido a la doble porosidad.

1.1 RESIDUOS INDUSTRIALES

Las aguas residuales industriales cambian considerablemente en términos de especificaciones, dependiendo de la industria y los hábitos y regulaciones locales. En muchos casos no son aceptadas por la planta de tratamiento municipal, por lo que se necesita un pretratamiento o un tratamiento completo en sitio.

Las aguas residuales industriales, poseen varios contaminantes, por lo general, son una mezcla compleja de compuestos orgánicos e inorgánicos. Por lo que es necesario realizar diferentes caracterizaciones de las aguas industriales para

conseguir el análisis completo de la mayoría de las aguas residuales. Razón por la cual, es mejor mantener un registro de los tipos de industrias de un mismo sector, para aplicar la remoción de los contaminantes presentes en las aguas residuales. Pero, se encuentra en la bibliografía variedades de métodos empíricos para estimar la concentración de contaminantes en aguas residuales, y con una breve revisión se puede determinar la composición química específica de las aguas residuales a tratar. (1)

1.2 CARACTERIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

La caracterización de aguas residuales industriales, se clasifica en físicos, químicos y biológicos. "Los sólidos suspendidos, los compuestos orgánicos biodegradables y los organismos patógenos son de mayor importancia, y por ello la mayoría de instalaciones de manejo de agua residuales son diseñadas para su remoción. (2) Es indispensable realizar y/o analizar las características químicas, físicas y biológicas del agua residual industrial, verificar el análisis o formato del resultado de las aguas residuales. La diferencia de los contaminantes presentes en el agua residual industrial, varía desde precisas determinaciones cuantitativas hasta las cualitativas biológicas y físicas.

1.3 CROMO

El Cromo es un metal de color blanco plateado, duro y quebradizo. Pero, es relativamente suave y dúctil cuando no está tensionado o cuando está muy puro. Sus principales usos son la producción de aleaciones anticorrosivas de gran dureza y resistentes al calor y como recubrimientos galvanizados.

El cromo es capaz de formar compuestos con otros elementos en estados de oxidación (II), (III) y (IV). Su mineral más importante por abundancia es la cromita. (3)

1.3.1 NATURALEZA DEL CROMO Y EFECTOS

Los efectos adversos del cromo para la salud dependen, especialmente, del grado de valencia de este elemento en el momento de la exposición y de la solubilidad del compuesto. Una exposición de corta duración al cromo (III) puede causar irritación mecánica en los ojos y en el tracto respiratorio. Si se presenta inhalación se presenta tos. El cromo (VI) es conocido porque causa varios efectos sobre la salud entre ellos:

- Erupciones cutáneas
- Problemas respiratorios
- Debilitamiento del sistema inmune
- Daño en los riñones e hígado
- Alteración del material genético
- Cáncer de pulmón

El aire y el agua se contaminan con cromo (III y VI) a partir de las actividades humanas. La concentración de cromo en el aire en forma de material particulado puede aumentar como resultado de la quema de carbón y petróleo, la producción de acero, soldadura de acero inoxidable, manufactura de productos químicos y uso de productos que contienen cromo.

La contaminación de las aguas ocurre por la descarga de desechos derivados de la manufactura de colorantes y pigmentos para el curtido de cueros; la mayor parte de

las veces, el cromo se va al fondo y sólo una pequeña parte se diluye en el agua. El suelo también puede contaminarse, debido al depósito de residuos de la industria y cenizas de carbón provenientes de plantas generadoras de electricidad.

1.4 LA INDUSTRIA DEL CROMADO

La industria de la galvanotecnia, entre ellas la de cromado, utiliza para el cumplimiento de su objetivo de recubrir láminas metálicas o no metálicas ya sea para protegerlas del ataque de la corrosión o con fines decorativos, sustancias que contienen metales pesados en especial el cromo (VI). Como resultado de los procesos requeridos entre ellos: baños de recubrimientos metálicos y enjuagues realizados, se van generando aguas residuales con constituyentes disueltos altamente tóxicos, los cuales antes de ser vertidas a la red de alcantarillado público o a cualquier cuerpo hídrico deben ser tratadas, evitando así la nocividad al medio ambiente.

La industria del cromado, por los metales pesados que involucra su proceso, especialmente Cr (VI) trae consigo efectos sobre la salud como: problemas respiratorios, erupciones cutáneas, daño en los riñones e hígado, alteraciones genéticas, debilitamiento del sistema inmune y cáncer de pulmón. También sobre los cuerpos de agua ocasiona afectación a la vida acuática, por la muerte de peces debido a la disminución de oxígeno disuelto, trayendo consigo la afectación del suelo y al aire. Ante esos resultados se han establecido una serie de normativas que definen el rango permisible de cromo hexavalente en efluentes que van a ser

descargados directamente al alcantarillado o a cuerpos de agua dulce o marina, con criterio de buenas prácticas empresariales y desarrollo sostenible.

Existen diversos tratamientos ya sean primarios, secundarios y terciarios que de una u otra manera logran mejorar la calidad de las aguas residuales. Si bien todos los tratamientos terciarios son los indicados para remoción de cromo hexavalente, las industrias prefieren el de mayor eficiencia y de menor costo, y es allí donde se genera el reto para responder a dichas necesidades como estrategia de reducción – eliminación de desechos industriales con el criterio de prevención, recuperación y por ende mitigar el impacto negativo a la salud humana, y a los recursos naturales: agua, suelo y aire. (3)

1.4.1 CONTAMINANTES DE LA INDUSTRIA DEL CROMADO

Algunas de las sustancias empleadas en los procesos galvanoplásticos presentan una alta toxicidad. Los principales componentes tóxicos de los residuos generados en las operaciones de tratamientos superficiales son:

- Los metales pesados en forma iónica o compleja, como electrolitos en los baños.
- Ácidos: HCl, H₂SO₄, NH₃, sin contar adiciones como electrolitos.
- Aditivos Varios

1.5 LAS INDUSTRIAS Y SUS EFLUENTES

Los efluentes industriales tienen sus propias características físico químicas, mismas que pueden ser aplicadas en la práctica de la depuración de las aguas residuales y/o

efluentes de estas industrias. Por lo que, a continuación, se presentan ejemplos de varios efluentes industriales, donde se entrelazan los procesos tecnológicos aplicables para el tratamiento de los residuos en mención.

Aguas Residuales industriales de la preparación de Salsas y mayonesas

En esta industria se obtienen efluentes con alta materia orgánica (DBO₅ y DQO), grasas (emulsionadas). Los resultados de DQO suelen presentarse entre 10000 mg/L, de DBO₅ superior a 2500 mg/L y los valores de grasas son superiores a 500 ml/L, siendo ésta la carga contaminante en menor valor.

Remoción de cromo de aguas residuales industriales mediante tratamiento físico y precipitación química.

Remoción de cromo de aguas residuales industriales mediante tratamiento físico y precipitación química.

Para determinar la eficiencia de remoción de cromo, Meneses (2019) mediante tratamiento primario de tipo físico y químico, realizó una investigación, donde tomó agua residual industrial (ARI) y fue sometida a los siguientes tipos de tratamiento:

- ARIS: Agua residual industrial sometida a tratamiento físico de sedimentación primaria.
- ARIT: Agua residual industrial sedimentada con posterior tratamiento químico con adición de cal (CaO) a razón de 2,6 g/l para neutralizar el pH entre (6-7), debido a que el agua residual industrial presentó un pH inicial entre (1-2), el cual fue medido mediante método potenciométrico.

Han utilizado el sulfato de aluminio (Al₂SO₄)₃ como agente coagulante. En la determinación de la dosis óptima de sulfato de aluminio han realizado pruebas de

jarras a diferentes dosis del coagulante, así: 100 mg/l, 80 mg/l, 60 mg/l, 40 mg/l, 20 mg/l, de las cuales se evidenció una mejor formación de floc a una dosis de 20 mg/l. A cada muestra de agua le analizaron Cr total mediante Digestión-Absorción Atómica- Llama directa aire acetileno (SM 3030 E) (SM 3111 B). (Yeni Meneses, 2019). En la Figura 1 se observa el diseño del ensayo. (1)



Figura 1. Diseño del ensayo del Tratamiento Físico y Químico

CAPÍTULO II

RECUBRIMIENTO ELECTROLÍTICO

2.1 GENERALIDADES DEL PROCESO ELECTROLÍTICO O GALVANIZADO

El recubrimiento electrolítico o galvanizado es el proceso utilizado para cubrir una superficie que puede ser o no metálica, con una capa fina de metal. Es aplicada a escala industrial o artesanal. El galvanizado es una técnica muy utilizada en objetos cuya composición principal es el hierro debido a que el mismo es fácilmente oxidable, por lo que su utilidad se ve reducida por el alto nivel de reacción con el oxígeno, convirtiéndose en un material que requiere de tratamiento que sirva de protección al contacto directo con el aire libre, impidiendo el ataque corrosivo. Por razones de costos o estructurales es conveniente modificar las características del metal base.

Los metales como el cromo, el zinc, níquel cadmio, plomo, plata, estaño, oro, aleaciones de latones, bronce, zinc aleado, y oro aleado son los más aplicados en los procesos superficiales de galvanotecnia por poseer propiedades de maleabilidad y facilidad de ser oxidables proporcionando su sacrificio para proteger la capa de hierro de la acción oxidante del medio circundante. Para este proceso son consideradas las aleaciones de metales, siempre que se determine la compatibilidad de los materiales para ser usados como capa protectora, debido a que si los materiales intervinientes tienen diferentes potenciales de oxidación, estos reaccionan y aceleran la corrosión.

El recubrimiento de cromo es único e insustituible en muchas de sus aplicaciones. Puede brindar dureza, brillo, resistencia al desgaste y un bajo coeficiente de fricción que ningún otro material puede ofrecer. Este tratamiento a la larga y en términos de vida de servicio resulta ser económico y rentable (1).

El procedimiento de galvanoplastia se basa en la deposición electrolítica de metales, la cual puede obtenerse a partir de baños o electrolitos de composición diversa.

El proceso de recubrimiento se logra por inmersión del objeto en un baño electrolítico, logrando que los iones metálicos presentes en soluciones ácidas, alcalinas o neutras, se reduzcan en las piezas a recubrir. (Ver Figura 2). Las propiedades de los recubrimientos dependen de los componentes del electrolito utilizado (2).

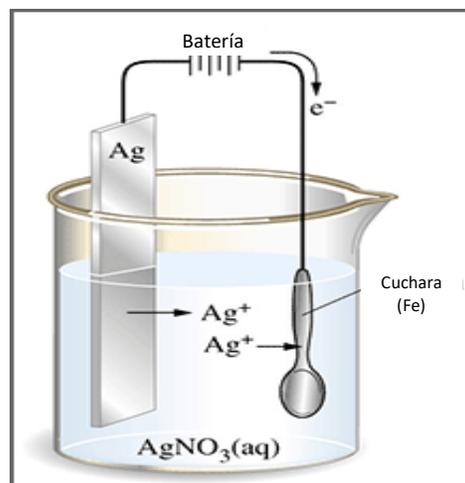


Figura 2: Electrodeposición de plata sobre artículos de cocina (3).

A los recubrimientos electrolíticos les siguen otros tipos de tratamientos, no pertenecientes a la galvanotecnia, pero que sin embargo sirven para mejorar las propiedades anticorrosivas y funcionales del revestimiento aplicado, siendo estos el cromatizado, el sellado y el lacado. Con el objeto de lavar las piezas entre cada operación se tienen tanques con agua para evitar contaminar la solución de la siguiente etapa. Esta agua de lavado requiere ser desechada cada cierto tiempo por contener metales pesados, ácidos, hidróxidos y otras sustancias peligrosas, las que necesitan de un tratamiento antes de ser vertidos a los cuerpos hídricos.

El galvanizado encuentra su aplicación en la industria de la construcción formando parte de la Cadena Productiva Metalmeccánica (autopartes, herramientas agrícolas, grifería, muebles, artefactos a gas, entre otros) aportando bienes de consumo intermedio y bienes de capital, entendidos como artículos utilizados de manera inmediata por el usuario final o para ser incorporados en la fabricación de otros bienes y artículos que contribuyen a la producción de maquinaria y equipos (4).

El sector galvánico, gracias a las bondades que posee, presenta excelentes resultados al recubrir electrolíticamente piezas metálicas o no, encontrándolo también en decoración y estética, como medio de protección de los materiales contra la corrosión, oxidación, aumentando la dureza superficial, resistencia al desgaste a causa de las condiciones ambientales de trabajo y fricción. También su funcionalidad se evidencia en restauración por desgaste, alterar el coeficiente de rozamiento y fricción en los materiales (5).

El proceso de recubrimiento metálico requiere de diferentes etapas de preparación de la superficie, entre las que se encuentran:

- **Desengrase y enjuague.**

Esta etapa consiste en sumergir la pieza que posee grasa en solución alcalina ya sea de sosa acústica, carbonato sódico, jabones, silicatos alcalinos; o agentes desengrasantes ácidos. También dependiendo del tipo de grasa o aceite que se presenta se puede aplicar procesos como el desengrase electrolítico o ultrasonido. Generalmente no se usan desengrasantes orgánicos tales como: kerosene, glicoles, entre otros, por los riesgos que traen consigo para la salud y el ambiente. Si una superficie no se encuentra limpia, es muy probable que los recubrimientos no se adhieran adecuadamente a la superficie ni eviten la corrosión en ella (6). Luego la pieza es enjuagada en una cuba que contiene agua, evitando el arrastre de las soluciones de esta etapa a la siguiente.

- **Decapado ácido y enjuague.**

Generalmente las piezas metálicas en su superficie presentan óxidos y calamina por lo que son sometidas al proceso de decapado con el propósito de eliminarlos para lograr una superficie limpia. Para este proceso son utilizados normalmente el ácido sulfúrico o clorhídrico o una mezcla de los dos. Cuando se tiene materiales especiales es posible la utilización de ácido fluobórico, sulfámico, entre otros.

El ácido utilizado en los decapados tiene una concentración regularmente del 50%, adecuadamente inhibido impidiendo un excesivo taque al material de la pieza. La concentración elevada de impurezas presentes en el baño determina la disminución en la eficacia del decapado y para mantenerla dentro de los límites adecuados para el uso del baño, requiere de la reposición de ácido nuevo en cantidades variables en función del grado de contaminación. Se puede dar el caso que el nivel de contaminación en el baño logre que este se convierta en residuo a eliminar. Una vez cumplido este procedimiento las piezas son sometidas al enjuague en una cuba con agua evitando de esta forma el arrastre de ácido a las siguientes etapas del proceso (2).

- **Baño de recubrimiento metálico.** Para mejorar las propiedades químicas de las piezas y proporcionarles un acabado decorativo, el que puede ser de: latón, oro, níquel, cromo, galvanizado, entre otros; es necesario tratarlas con sales, permitiendo protegerlas de la corrosión o cambiar alguna propiedad superficial tal como: conductividad, dureza.
- **Enjuague estanco.** Después del tratamiento realizado a las piezas con sales en el baño de recubrimiento, estas son enjuagadas en una cuba con agua para limpiarlas de residuos procedentes del proceso anterior y ser utilizado en el baño de recubrimiento para reponer las pérdidas de nivel en el caso de que este baje.

- **Enjuague.** Este procedimiento se realiza con el objeto de eliminar residuos de las sales de recubrimiento que hayan quedado adheridas a las piezas aún después de haber sido sometidas al enjuague de estanco. Para ello se utiliza una cuba con agua corriente.
- **Secado.** Después de que las piezas han recibido el acabado final son normalmente se laca y secan para continuar a su embalaje y disposición final (2).

Las etapas anteriormente mencionadas se pueden representar esquemáticamente en la Figura 3.

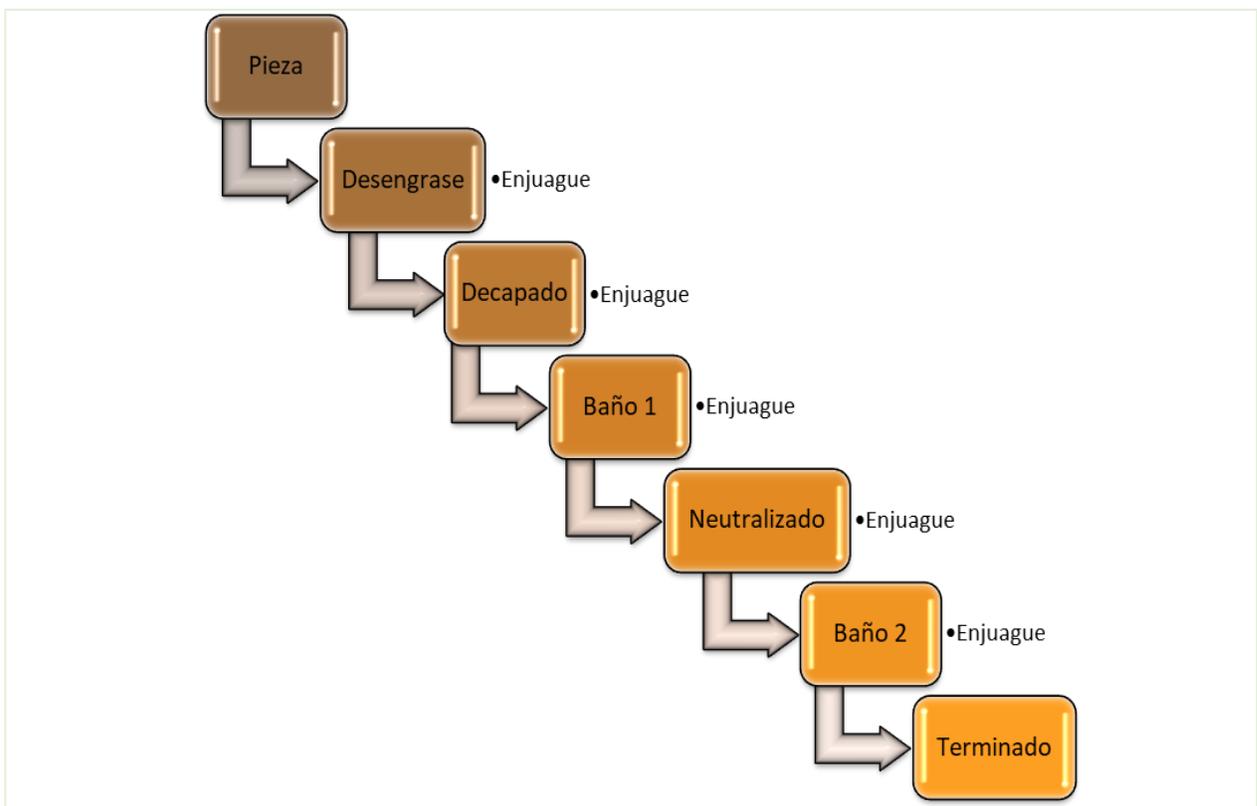


Figura 3: Diagrama de flujo del proceso de recubrimiento electrolytico (2).

Materiales en base de aluminio, hierro y zámak se les debe aplicar una capa previa de cobre cianurado antes de iniciar con procesos de baños de revestimientos como: latón, oro, níquel, cromo, galvanizado; facilitando la adherencia del recubrimiento a la pieza (2).

El acabado de cobre, así como el del latón, sufre de manchado al estar en contacto con el aire atmosférico; necesitando por ello que las piezas latonadas tengan tratamientos previos, tales como:

- **Cromatizado:** Se utilizan capas de conversión crómica, depositando una fina película protectora. No es recomendable realizar este tratamiento cuando la superficie latonada se encuentra recubierta con caucho.
- **Inhibición:** tratamiento de las superficies con soluciones de sustancias como el benzotriazol, que por reacción con cobre forman una película pasiva.
- **Lacado:** En el moteado del latón son utilizadas las lacas de poliuretano, las que presentan gran resistencia al rayado.

2.1.2 RECUBRIMIENTO ELECTROLÍTICO CON CROMO (CROMADO)

El recubrimiento con cromo es muy resistente a la exposición con agentes corrosivos atmosféricos, porque sobre su superficie al estar en contacto con el aire o incluso durante la operación del cromado se forma una película delgada de óxido que permite proteger de posterior ataque del medio ambiente. Sin embargo, este recubrimiento es vulnerable al ataque de ácidos minerales y de soluciones reductoras, pero soporta el ataque del agua regia y del ácido nítrico concentrado.

El cromado puede dividirse en dos grandes tipos: el decorativo y el de ingeniería o tecnológico. Ambos se obtienen a partir de electrolitos de formulación semejante y de condiciones operatorias parecidas.

En el cromado decorativo la función del recubrimiento es proporcionar una película delgada de cromo (0.25 – 0.75 μm) perpetuamente brillante a una base de cobre – níquel o de níquel, depositado sobre un sustrato metálico o no metálico (7). También puede suministrar una extraordinaria película resistente a la corrosión cuando se le deposita de forma directa y con el espesor apropiado sobre níquel – plata, metal Monel o acero inoxidable (1). El cromado decorativo es aplicado a piezas de automóviles, grifería, muebles y bicicletas (7). Este tipo de cromado se presenta con subdivisión: a partir de cromo hexavalente, cromado negro, cromado a partir de cromo trivalente, cromado sin fisuras.

El cromado ingenieril (tecnológico), también llamado cromado duro o cromado de espesor; consiste en un depósito de mayor espesor que el cromo decorativo (de 4 a 6 μm).

La principal función de este recubrimiento es asegurar la vida de servicio de la pieza tratada aportándole características como: resistencia al calor, al desgaste, a la corrosión y erosión. Dentro de esta clasificación también está el cromado poroso de un espesor de 100 μm o más, creado para dar mejores cualidades de lubricación a las piezas tratadas y restringe agarrotamiento o impedimentos superficiales en sus aplicaciones.

El proceso de cromado conlleva varias etapas, las cuales requieren de preparaciones específicas que se detallan a continuación:

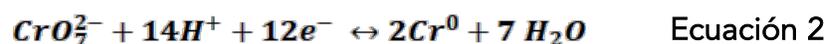
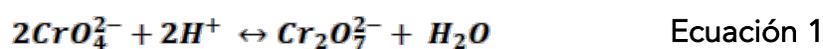
- 1) **Desengrase electrolítico:** la solución debe prepararse con Na_3PO_4 (fosfato trisódico) o Na_2CO_3 (carbonato de sodio), el voltaje utilizado es de 4 a 12 V, la densidad de corriente de 1 a 43 A/dm^2 , la duración es de 2 a 3 min. En el ánodo debe estar el hierro y en el cátodo el objeto a recubrir.
- 2) **Decapado electrolítico:** se usa generalmente ácido sulfúrico o clorhídrico. La temperatura está determinada por el ambiente hasta la de ebullición y la densidad de corriente de 2 a 10 A/dm^2 .
- 3) **Primer enjuague:** se realiza con chorros de agua fría a presión y con cepillos.
- 4) **Segundo enjuague:** se aplica agua fría a presión.
- 5) **El último enjuague:** se realiza con agua caliente para disolver las sales residuales.
- 6) **Pulido electrolítico:** para este procedimiento la densidad de corriente debe ser a 10 a 55 A/dm^2 , con un voltaje estimado entre 3 a 15 V., la temperatura de 16 a 65 °C. La fuente de electrolitos es el ácido sulfúrico y en el ánodo se ubica la pieza a recubrir y en el cátodo material resistente al baño.

7) **Cuba electrolítica:** ella está compuesta por el ánodo en donde se ubica el plomo o grafito. La pieza a recubrir se coloca en el cátodo. El electrolito está formado ácido crómico y ácido sulfúrico y utiliza voltaje de 8 a 15 V. La densidad de corriente debe estar a 12 A/dm², con un rendimiento catódico del 15%.

La solución electrolítica, constituida por ácido crómico (CrO₃) de alta pureza (no menor del 99%), al reaccionar con agua forma una solución constituida principalmente por ácido crómico (H₂CrO₄), el otro constituyente es el catalizador que está formado por radicales ácidos, y que por lo general es el sulfato en forma de sulfato de sodio o de ácido sulfúrico, y el fluoruro generalmente en la forma de hexafluoruro de silicio (SiF₆²⁻), el cual es una forma más compleja de fluoruros; quienes facilitan la deposición del cromo, por el incremento catódico de la reacción. La utilización de fluoruros simples no es recomendable porque son muy eficaces en cantidades muy pequeñas y su control se hace más difícil.

Las reacciones que se dan en **el cátodo** son las denominadas de deposición y las reacciones secundarias.

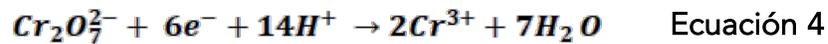
- **Reducción de Cr (VI) a Cr⁰.** - Se establece un equilibrio entre el ion cromato y el ion dicromato, el que es reducido a cromo metálico, como lo muestran las ecuaciones siguientes:



- **Reacciones secundarias.**- Existen reacciones indeseadas que se generan al mismo tiempo que se dan las reacciones de deposición, caso de ellas es la formación de hidrógeno neutro, el que se desprende de la solución en forma de gas, el que podría quedar atrapado durante el proceso de cromado y en su camino por escapar forma grietas en la pieza tratada. La ecuación que representa la reacción generada es la siguiente:

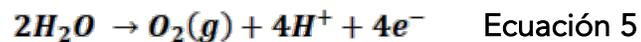


- Otra reacción es la de reducción de **Cr (VI) a Cr (III)**, la que también es indeseada porque se forma Cr(III) , el cual no logra ser reducido a cromo metálico y por ello es considerado un contaminante en la solución como se muestra en la siguiente ecuación:



Las reacciones que ocurren en **el ánodo** son:

- **Generación de oxígeno.**- en el ánodo se promueve la formación de oxígeno neutro, el cual se desprende de la solución en forma de gas, como se representa a continuación.



8) Enjuague dos veces

9) Secado

2.2 EL CROMO HEXAVALENTE Y SUS RIESGOS PARA LA SALUD

El cromo es un elemento que fue descubierto en 1797 por el químico francés Louis Nicolás Vauquelin, que lo denominó así, y cuyo nombre proviene del griego chroma: color, debido a los múltiples colores de sus compuestos. Es un elemento común, de estructura cristalina "cúbica centrada en el cuerpo" (1). Ocupa el lugar 21 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. Su masa atómica es 51.996 g.; su punto de fusión es de 1.857 °C, el punto de ebullición de 2.672°C y su densidad 7.2 g/cm³. Se encuentra de forma natural en rocas, plantas y suelos. También existe en combinación con otros elementos para formar diferentes compuestos.

El cromo existe en varios estados de oxidación, que van desde -II hasta +VI. El cromo III y el VI son las formas más estables en las que se presenta el cromo.

El cromo trivalente se presenta de forma natural y es un nutriente esencial para mantener los niveles de glucosa en la sangre; mientras que el cromo hexavalente no se presenta de forma natural y es considerado un compuesto altamente tóxico para los seres humanos y para el medio ambiente.

El elemento cromo y sus compuestos entre ellos una de las formas más potentes :el cromato de zinc ; si bien han sido utilizados en la industria por sus diversas aplicaciones entre ellas: pigmentos textiles, aleaciones, catalizadores, agentes anticorrosivos, baterías, fungicidas, procesos de curtidos, recubrimientos metálicos y electro galvanizados, generando importancia para la industria, a su vez han causado preocupación por el riesgo medio ambiental producido por la aplicabilidad de ellos o por la calidad de las aguas residuales resultantes de ciertos procesos. De allí, el

motivo de atención a su presencia en los sistemas acuosos; en especial del cromo seis o cromo hexavalente y la constante búsqueda de tecnologías de recuperación de este de las aguas residuales (8).

Los efectos generados por la presencia de cromo hexavalente en el cuerpo humano son diversos, entre ellos se pueden mencionar:

- La ingestión produce daños al estómago, hemorragias y posible muerte.
- Si tiene contacto el ácido crómico o polvos de cromato con los ojos podría causar daños oculares permanentes.
- La exposición con cromo hexavalente produce en el tracto respiratorio irritación de garganta, nariz y pulmones; pudiendo provocar daño de las membranas mucosas de los conductos nasales y úlceras.
- El contacto prolongado con la piel podría provocar dermatitis y úlceras.
- Estudios realizados a los trabajadores en las industrias de producción de cromatos, galvanoplastia y pigmentos muestran consistentemente aumento en las tasas de cáncer de pulmón. Y algunos desarrollan sensibilidad alérgica al cromo e incluso el contacto con cantidades pequeñas que puede causarles erupción cutánea grave (9).
- Se acumula en la cadena alimentaria y puede causar daños en el ADN.
- Daño de los riñones e hígado.

Existen suficientes evidencias que una de esas afectaciones en el cuerpo humano por la exposición a él es el cáncer de pulmón generando filmes como *Erin Brokovich*, el cuál a través de la demanda realizada contra la empresa Pacif Gas and

Electric Company daba a conocer en el año 2000 la probable contaminación del agua potable por cromo (VI).

Adicionalmente a las consecuencias sobre la salud de los humanos, altas concentraciones de cromo en el ambiente promueven la degradación y pérdida de la fertilidad de los suelos y afectan los procesos biológicos de tratamiento de las agua ya que inhiben la acción de los microorganismos aplicados para la descomposición de la materia orgánica presente (10).

2.3 CARACTERÍSTICAS Y COMPOSICIÓN DE LOS EFLUENTES GENERADOS EN LA INDUSTRIA DE CROMADO

La industria de cromado resulta ser una de las más contaminantes dentro de la industria de galvanoplastia, por la presencia en sus efluentes de concentraciones importantes de cromo hexavalentes. Los efluentes de tratamiento de superficies se dividen en dos categorías: Efluentes diluidos -aguas de aclarado y efluentes concentrados- baños de tratamientos usados, donde la concentración de contaminantes es elevada.

La contaminación específica producida comprende:

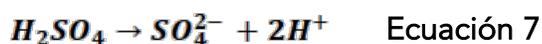
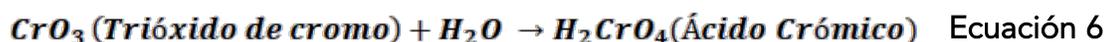
- Materias orgánicas, procedentes principalmente del desengrase (*humectantes, complejantes orgánicos*)
- Materia en suspensión (*óxidos, hidróxidos, jabones, entre otros*)
- Y esencialmente, compuestos minerales disueltos e ionizados (11).

Una fórmula típica para los baños de cromo usando como catalizador al sulfato es:

Ácido crómico (CrO₃): 250 g/l

Sulfato (SO₄²⁻): 2.5 g/l

Las reacciones que se dan a partir de la preparación del baño, permiten evidenciar la presencia del cromo hexavalente (Ver Reacciones 1 y 2). El compuesto CrO₃, llamado inadecuadamente como ácido crómico en realidad no lo es ácido crómico, sino que trióxido de cromo o cromo anhidro, el cual en presencia del agua se convierte en ácido crómico. Después de esta reacción y sometido el baño a un voltaje apropiado, se generan unas series de reacciones por efecto de la electrodeposición.



2.4 MARCO LEGAL

Existen a nivel mundial leyes y normativas ambientales que buscan potenciar el control de sustancias existentes en aguas residuales industriales que generan impactos negativos a la calidad del agua de fuentes hídricas: dulces, marinas o vertimientos a redes de alcantarillado.

En la legislación europea el límite exigido para el vertido de cromo en aguas residuales es de 2 mg Cr/l. Para el caso de España el parámetro de permisibilidad del cromo está incluido en la lista de sustancias preferentes del Real Decreto del 20 de junio del 2000, fijando así estándares de calidad para determinadas sustancias contaminantes en las aguas superficiales continentales (8).

En el Ecuador, el Estado a través de su constitución aprobada en el año 2008, la Ley de Gestión Ambiental, que luego se consideró como TULA y a la fecha TULSMA; así como las normativas de los gobiernos autónomos descentralizados GADs, tipifican la prevención, control y sanción de actividades antropogénicas generadoras de distintos tipos de residuos entre ellos contaminantes como metales tóxicos, y así estableciendo principios y directrices de políticas ambientales que determina obligaciones de los sectores públicos y privados en el ámbito ambiental y en colaboración con el ente regulador que es el Ministerio del Ambiente forjan un ambiente sostenible y sustentable, permitiendo cumplir con regulaciones ambientales determinadas para América Latina y el Caribe e internacionales (12).

El TULSMA, considera en el anexo 1, tabla 8, los límites de parámetros de descarga al sistema de alcantarillado público, en la tabla 9 límites de descarga a un cuerpo de agua dulce, en la tabla 10 los de descarga a un cuerpo de agua marina (a. Descarga en zona de rompientes; b descargas mediante emisarios submarinos). Siendo para todos los casos el parámetro de 0,5 mg/l. de Cr/l. Ver anexos 1, 2, 3.; y que cumple con lo establecido en la Organización Mundial de la Salud (OMS) referentes límites máximos para el parámetro de cromo total en aguas de bebidas (13).

CAPÍTULO III

3.1 TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES PROVENIENTES DE LA INDUSTRIA DE CROMADO

Hoy en día debido a la presencia de compuestos tóxicos como: plomo, mercurio, arsénico, cadmio y cromo (VI) en los recursos naturales y la afectación evidente al ambiente y la salud, se plantean desde la ciencia y la industria diversas alternativas de tratamiento que permitan remover metales pesados de esta clase con eficacia, sin dejar de lado las ventajas y desventajas a la hora de implementarlos.

Dentro de las ventajas y desventajas se deben considerar la racionalización del uso de agua para los procesos de:

- Enjuague y de fabricación.
- Recuperaciones de sales
- Recuperación del ácido de los baños de decapado.
- Costo
- Porcentaje de remoción del cromo hexavalente.

Los sistemas convencionales y los alternativos considerados para la remoción de metales pesados son los tratamientos terciarios, aplicados para remover contaminantes inorgánicos, ya que los de pretratamiento, tratamiento primario y secundario son aplicados principalmente para remoción de carga orgánica, sólidos suspendidos, aceites y grasas.

Los tratamientos terciarios complementan los procesos de tratamiento del agua residual, removiendo compuestos o sustancias de importante incidencia en la

calidad de las aguas, entre ellos: huevos y quistes de parásitos, sustancias tóxicas, nitratos y fosfatos, bacterias y virus, algas, sólidos totales y disueltos, metales pesados y compuestos inorgánicos; permitiendo conseguir efluentes que pueden ser reutilizados en otras actividades tales como: recreación, acuíferos, agua industrial, entre otros.

Entre estos métodos de tratamientos terciarios se encuentran los métodos convencionales: ósmosis inversa, electrodiálisis, ultrafiltración, intercambio iónico, precipitación química y los métodos no convencionales: Bio-absorbentes, sistemas vivos (microorganismos y plantas) (10). La eficiencia de sistemas terciarios convencionales utilizados para la remoción de metales pesados en tratamiento de aguas residuales industriales es alta con un porcentaje entre el 90 y 99%, sin embargo, es limitada por el alto costo relacionado a la construcción, operación y mantenimiento de estos sistemas (14).

3.2 PRECIPITACIÓN QUÍMICA

La precipitación química consiste en la formación de un compuesto insoluble al reaccionar el compuesto indeseado (metal) con un agente precipitante que se adiciona al agua residual. Este tipo de tratamientos ha sido ampliamente utilizado para la eliminación de metales pesados como arsénico, cadmio, cromo, cobre, plomo, mercurio, níquel y zinc.

El cromo VI se encuentra generalmente en forma de un compuesto aniónico que no precipita fácilmente con los métodos tradicionales de precipitación química, por esta razón, para la eliminación de este metal pesado altamente contaminante, en primer

lugar se adiciona un agente reductor como el sulfato ferroso (FeSO_4) para reducir el cromo VI a cromo III y posteriormente se agrega una base, que puede ser cal, para provocar la precipitación en forma de hidróxido (15).

Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



La precipitación química se ha caracterizado por ser una técnica efectiva y simple, con bajos costos de operación. Se puede remover hasta un 99 % del cromo presente en el agua residual (16). Sin embargo, presenta desventajas como la generación de gran cantidad de lodos de difícil y costosa disposición y la disminución de la eficiencia de remoción en aguas con bajo pH y con presencia de otros iones. Adicionalmente, la precipitación no es eficiente cuando la concentración del analito es muy baja.

3.2.1 BALANCE DE MASA DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DE CROMADO EMPLEANDO PRECIPITACIÓN QUÍMICA.

Para evaluar la eficiencia de cada una de las técnicas estudiadas en este trabajo se plantea un esquema de cada una de ellas con su respectivo balance de masa, en el que se considera sólo el Cr (VI) como componente principal en el efluente de agua residual a tratar. Para definir la concentración de cromo inicial del efluente contaminado se tomó en consideración lo reportado en diferentes investigaciones sobre la caracterización de efluentes de diversas empresas de cromado. Dicha información se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1: *Caracterización de efluentes de la industria de cromado.*

Empresa	mg/L Cr (VI)	País de la industria muestreada	Referencia
1	0,88	Ecuador	(17)
2	30,00	Ecuador	(18)
3	1,00	Estados Unidos	(13)
4	20.70	-	(13)
5	75,40	-	(13)

Analizando los datos presentados en la tabla 1, se tomó la concentración más alta de cromo (75,4 mg/L) por ser el peor escenario de contaminación. Esta concentración será la referencia para los balances de masas de todas las tecnologías que se estudiarán posteriormente. Es importante resaltar que dependiendo del tipo de industria y del flujo, la concentración de cromo en el agua residual varía. Este tipo de industria va desde pequeñas industrias que realizan trabajo a pequeña escala, hasta medianas y grandes industrias que se encargan por ejemplo del proceso de cromado de línea blanca y electrodomésticos. Por esta razón los valores presentados en la tabla anterior son tan diferentes entre sí.

En este sentido, en la Figura 4 se plantea un esquema de tratamiento de las aguas residuales con su respectivo balance de masa. Este esquema incluye dos etapas, la primera es una etapa primaria de sedimentación que tiene por finalidad remover partículas como óxidos e hidróxidos que se forman durante el proceso de electrodeposición y que deben ser eliminadas antes de las etapas de tratamiento siguientes para evitar problemas que afecten el funcionamiento de los equipos, así como también para cumplir con la normativa establecida para este parámetro. La

segunda etapa consiste en un proceso de precipitación química como alternativa para la remoción del cromo hexavalente.

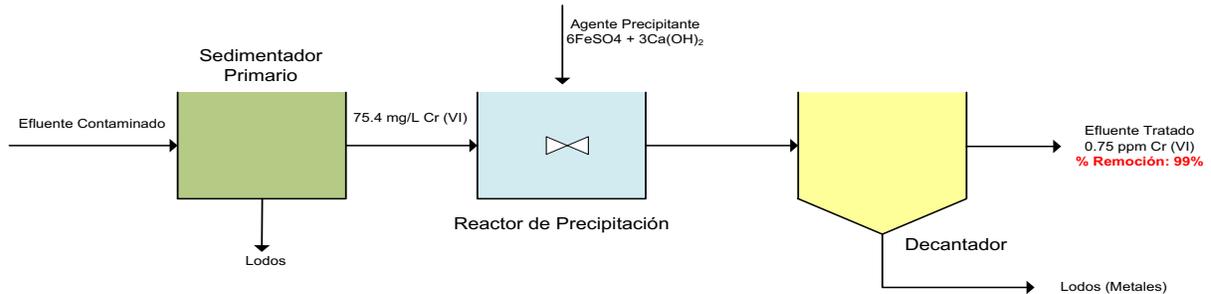


Figura 4: Balance de masa para un agua residual proveniente de la industria de cromado con 75,4 mg/L de Cr (VI), tratada con precipitación química.

Al analizar la concentración de cromo del efluente tratado por precipitación química se puede notar que el mismo **no cumple** con lo establecido en el TULSMA, donde se indica que la concentración máxima permitida de cromo hexavalente en aguas que vayan a ser descargadas al sistema de alcantarillado, a un cuerpo de agua dulce o a un cuerpo de agua salada no debe ser superior a **0,5 mg/L**. Sin embargo, es muy próximo al valor límite. Aguas residuales con concentraciones inferiores a 50 mg/L pudieran ser tratadas con esta técnica logrando ajustarlas a la normativa.

3.3 INTERCAMBIO IÓNICO

Es un método físico-químico que consiste en la eliminación del contaminante del agua cuando pasa a través de una resina de intercambio iónico, en donde se intercambian los iones de contaminante por otros que se encuentran unidos a las partículas de una resina.

Regularmente en la resina son cambiados los iones hidronio por cationes y los iones hidroxilo por los aniones (10). Posteriormente los contaminantes son recuperados de la resina por medio de regeneración química con álcalis o ácidos (7). En la siguiente Figura 5 se ilustra el proceso de intercambio iónico de iones calcio por los iones sodio unidos a la resina.

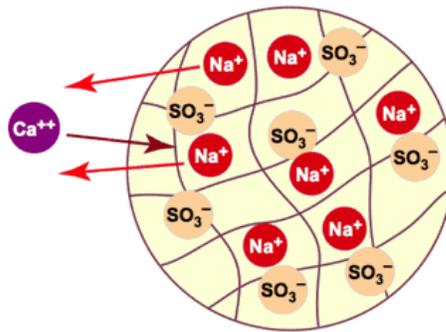


Figura 5: Intercambio iónico (19).

El proceso de intercambio iónico es rápido, reversible, selectivo y muy utilizado debido a sus numerosas ventajas tales como la alta capacidad de tratamiento de efluentes de aguas residuales, rápida cinética y alta eficiencia de eliminación de contaminantes cuando estos están presentes en concentraciones relativamente bajas. Esto permite cumplir con las especificaciones más estrictas de descarga. Su principal desventaja son los elevados costos de operación comparado con otros tipos de tratamiento.

En esta técnica son utilizadas resinas sintéticas y naturales, siendo las sintéticas las de mayor aplicación, gracias a su eficiencia en la eliminación de metales pesados en soluciones (16). El proceso es afectado por variables como: la temperatura, el pH,

tiempo de contacto, la concentración inicial del metal. También la carga iónica juega un rol importante en el proceso de intercambio de ion (16).

Han sido varias las resinas estudiadas para la remoción de cromo (VI) de efluentes de la industria de cromado. Algunas de ellas han sido evaluadas en aguas sintéticas y otras en aguas reales mostrando excelentes resultados. Por ejemplo, el *Dowex 2-X4*, resina fuertemente básica, se ha estudiado en aguas reales, mostrando una eficiencia de remoción del 100% de este metal (13).

Independientemente de la resina empleada, el proceso de remoción del cromo hexavalente ocurre de la siguiente manera: se hace pasar un flujo de agua contaminada a través de la resina, esta resina normalmente puede ser una resina natural inorgánica de zeolita o una resina sintética de intercambio aniónico de base fuerte o débil. Los iones Cr (VI) se unen a la resina desplazando los iones de la misma, normalmente iones Cl^- u OH^- , hasta saturar la resina, momento en el cual es necesaria la regeneración de la misma. Para regenerarla se trata con NaOH y sal alcalina, el cromo se obtiene entonces de manera concentrada o se recupera para ser reutilizado en el proceso de cromado. Durante este proceso es indispensable controlar variables como el pH. Se recomienda trabajar a pH bajos para que el Cr (VI) esté presente mayormente como HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (16).

La tabla 2 muestra resultados de fijación de cromo hexavalente reportado en algunas investigaciones utilizando diferentes resinas de intercambio iónico.

Tabla 2: Eficiencia de remoción de cromo hexavalente empleando diferentes resinas de intercambio iónico (13).

Intercambiador de Ion	Naturaleza de la resina	Dosis (g/l)	Conc. Inicial (mg/L)	pH	Sistema	Agua Residual	Capacidad (mg/g)	Eficiencia de Remoción
Dowex 2-X4	Resina fuertemente básica con trimetilbenzilamonio como grupo activo	-	9.8	-	Continuo	Real	-	100.0
Ambersep 132	Fuertemente básica	0.4	750.0	-	Bache	Sintético	92.1	-
	Resina (Tipo H)	10.0	750.0	-	Continuo	Sintético	100.0	-
Resina impregnada con solvente aliquat 336	Una resina acida basada en polímero hidrofílico	1.0	0.1	5.0	Bache	Sintético	38.0	99.5

3.3.1 BALANCE DE MASA DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DE CROMADO EMPLEANDO INTERCAMBIO IÓNICO.

Tomando en cuenta la resina Dowex 2-X4 por ser 100 % efectiva en la remoción de cromo hexavalente, se presenta a continuación el balance de masa empleando intercambio iónico (Ver **Figura 6**). Para todas las técnicas analizadas en esta investigación se muestra una etapa de tratamiento común (sedimentación primaria), ya que es necesaria la eliminación de los sólidos en suspensión antes del tratamiento terciario.

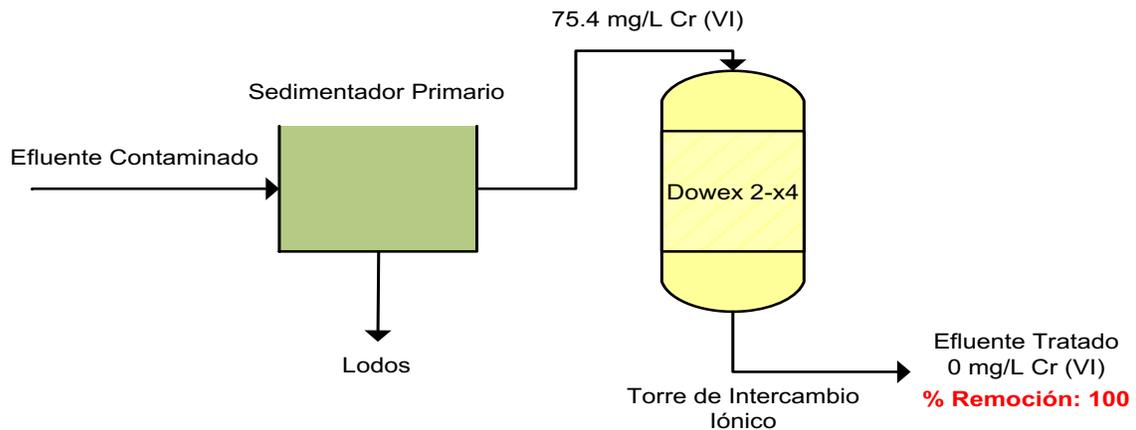


Figura 6: Balance de masa para un agua residual proveniente de la industria de cromado con 75,4 mg/L de Cr (VI), tratada con intercambio iónico usando resina Dowex 2-X4.

Evidentemente esta técnica permite cumplir con la regulación establecida ya que la concentración de cromo en el efluente tratado es de 0 ppm.

3.4 ADSORCIÓN

Se entiende por adsorción a la propiedad de algunos materiales de fijar en su superficie moléculas extraídas de la fase líquida o gaseosa en contacto con ellos como se muestra en la Figura 7 (20).

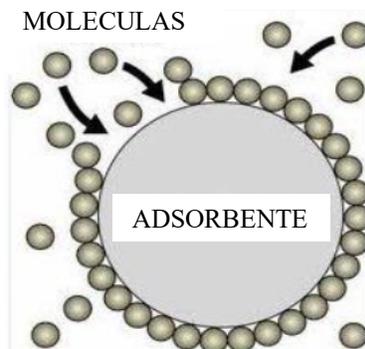


Figura 7: Proceso de Adsorción (9).

La adsorción es un fenómeno de transferencia de masa que depende de la capacidad absorbente de la sustancia concreta y de la concentración de la impureza a absorber (20). Se produce a través de tres mecanismos básicos:

- ✓ Mediante fijación por fuerzas de Van der Waals.
- ✓ Mediante absorción química entre grupos de diferente polaridad.
- ✓ Mediante una acción biológica debido al crecimiento bacteriano sobre el lecho carbonoso, si el carbón activado se usa como relleno de unidades de filtración (20).

La adsorción es considerada un método eficaz, económico, rentable para el tratamiento de aguas residuales de metales pesados y a la vez ofrece flexibilidad en el diseño y operación, logrando en muchos de los casos efluentes tratados de alta calidad (16).

Estudio realizado a escala piloto reporta rapidez en el procedimiento, con una cinética de eliminación para el Cr (VI) por medio de varios solventes siguiendo el comportamiento de una ecuación de velocidad de primer y segundo orden (21).

3.4.1 CARBÓN ACTIVADO

El absorbente más estudiado en aguas residuales es el carbón activado (AC) debido a su excepcional área superficial (entre 500 y 1500 m²/g), y al tamaño de sus poros (20). Basado en su tamaño y su forma, el carbón activado se clasifica en: carbón activado en polvo (PAC), carbón activado granular (GAC), carbón activado fibroso (ACF) y carbón activado revestido (ACC). Además de esto, existen dos fuentes de AC disponibles, el AC obtenido a base de carbón comercial y el obtenido a partir de

otras materias primas como la cáscara del coco, avellanas, la madera y la arena de aves de corral. Estos últimos son más económicos, convirtiéndolos en unos adsorbentes más viables en el tratamiento de aguas residuales. Cada tipo de carbón activado tiene su aplicación específica, así como ventajas y desventajas en el tratamiento de las aguas residuales (13). Ejemplo de ello es el carbón activado a partir de la arena de aves de corral que posee una capacidad de adsorción de metales pesados superior que el comercial.

Se han realizado muchas investigaciones a partir del carbón activado tratando de determinar la adsorción del Cr (VI) en donde el mecanismo de remoción está determinado por la reducción del cromo hexavalente (VI) a Cr (III), seguido por la adsorción de este (13). Dichas investigaciones han reportado resultados favorables en el proceso de remoción de este metal contaminante. En la Tabla 3 se muestra la capacidad de adsorción de cromo (VI) para diferentes tipos de carbón activado reportados en algunas de ellas.

Tabla 3: Capacidades de adsorción de cromo (VI) para diferentes tipos de carbón activado (13).

De acuerdo a su Clasificación	Carbón Activado	mg Cr ⁶⁺ /g	Área de Superficie	pH	Conc. Inicial (mg/l)	Sistema de Adsorción	Agua Residual
Tamaño y forma	PAC	390.00	1264	2.0	–	Batch	Sintética
		145.00	–	2.5 - 3.0	–	Batch	Sintética
	GAC-Filtrisorb 400	0.18	–	–	–	Batch	Sintética
		53.19	832	2.0	–	Batch	Sintética
	GAC-LB 830	0.13	–	–	–	Batch	Sintética
	ACF	40.00	–	–	–	Batch	Sintética
Materia prima utilizada	Carbón Bituminoso	7.0	950	5.0 - 8.0	25	Batch	Sintética
	Cascara de coco	6.0	1,280	3.0 - 4.0	120	Batch	Sintética

	Madera	5.1	1,700	2.0	120	Batch	Sintética
	Polvo de carbón	4.4	1,120	3.0 - 4.0	120	Batch	Sintética
	Cascara de avellana	170.0	441	1.0	1,000	Batch	Sintética
	Cascara de coco	20.0	-	2.5	50	Batch	Sintética
	Cascara de avellana	17.7	-	2.0	30	Batch	Sintética
	Nuez de Terminalia arjuna	28.4	1,260	1.0	10	Batch	Sintética
	Aserrín de madera de caucho	44.1	1,673	2.0	-	Batch	Sintética
Carbones Activados comerciales	Carbón activado, FS-100	69.30	-	3.0	-	Batch	Sintética
	Carbón activado, GA-3	101.40	-	3.0	-	Batch	Sintética
	Carbón activado, SHT	69.10	-	3.0	-	Batch	Sintética
	Carbón activado, F-400	48.50	-	2.0	60	Batch	Sintética
	Carbón activado fabricado de paño	22.29	-	2.0	50	Batch	Sintética

PAC: Carbón activado en polvo; GAC: Carbón activado granular; ACF: Carbón activado fibroso; ACC: Carbón activado revestido.

La técnica de adsorción con carbón activado es relativamente costosa y de allí el interés por la utilización de residuos agrícolas, sustancias naturales y subproductos industriales como alternativa de adsorbentes más económicos y eficientes.

3.4.2 BIOADSORBENTES

Debido al alto costo del carbón activado, las investigaciones se han enfocado en encontrar adsorbentes de bajo costo que sean eficientes en la remoción de metales pesados de los efluentes industriales. Muchas publicaciones (9), (10), (13), (16), (22),

(23), (24), han de mostrar que adsorbentes obtenidos a partir de desechos agrícolas, subproductos industriales y sustancias naturales muestran una alta eficiencia en la remoción de cromo hexavalente. Estos compuestos, debido a su naturaleza reciben el nombre de bioadsorbentes.

La Bioadsorción es un proceso de tratamiento alternativo que utiliza la adsorción para la captación de diversas especies químicas a través de una biomasa. Este tratamiento de adsorción poco convencional contempla una fase sólida-biomasa (sorbente o adsorbente) que es el material que absorbe la sustancia y una fase líquida (solvente) que contiene las especies disueltas (adsorbatos), los cuales van a ser retenidas por el sólido.

Una de las mayores ventajas del tratamiento por medio de bioadsorbentes es su alta efectividad en la reducción de metales pesados y el bajo costo de los adsorbentes de origen biológico ya sean vivos o muertos (16), los cuales son considerados desechos dejados en abandono que tienen un impacto negativo a los ecosistemas (22).

Los bioadsorbentes típicos pueden provenir de varias fuentes:

- a) **Biomasa no vivientes:** desechos agrícolas, subproductos industriales, y desechos y sustancias naturales; entre ellas se encuentran corteza la lignina, cáscara de cangrejo, calamar, camarón, aserrín, cáscara de huevos, cáscara de semillas negras, cáscara de café, cáscara de cítricos, geles de pectina de

remolacha azucarera. corteza del árbol de pirul, la cáscara de tamarindo, cáscara de plátano, cáscara de limón, el quitosano entre otros.

b) **Biomasa de algas.**

c) **Biomasa microbiana:** Bacterias, hongos y levaduras (22).

Han sido muchos las investigaciones realizadas sobre la utilización de biomasa viva y/o muerta, sin embargo, la mayoría de ellos han prestado especial interés en la biomasa muerta debido a sus ventajas económicas y de mantenimiento, de fácil acceso, y excelente capacidad de adsorción. Evita la necesidad del uso de nutrientes, problemas de toxicidad y la interrupción del proceso por la muerte de la biomasa debido a las altas concentraciones de contaminantes en el interior de las mismas (22).

Los bioadsorbentes pueden ser empleados tal y como se encuentran naturalmente o pueden ser modificados para mejorar su capacidad de adsorción y para evitar problemas como alta demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y compuestos orgánicos totales (TOC), los cuales disminuyen el oxígeno del agua produciendo problemas en los cuerpos donde son descargados.

En la Tabla 4 se muestran los porcentajes alcanzados de remoción de cromo (VI) de algunos bioadsorbentes agrícolas e industriales.

Tabla 4: Capacidades de Adsorción de algunos bioadsorbentes agrícolas e industriales empleados para la remoción de cromo (VI) (13).

BIOADSORBENTE	% REMOCIÓN Cr (VI)	pH	SISTEMA DE ADSORCIÓN	AGUA RESIDUAL
Cáscara de avellanas	99.4	1.0	Batch	Sintética
	98.9	2.0	Batch	Sintética
	97.8	3.0	Batch	Sintética
Lana	69.3	2.0	Batch	Sintética
	5.8	5.0	Batch	Sintética
Aserrín	53.5	2.0	Batch	Sintética
	13.8	5.0	Batch	Sintética
Agujas de pino	42.9	2.0	Batch	Sintética
	13.0	5.0	Batch	Sintética
Cáscara de almendras	23.5	2.0	Batch	Sintética
	2.3	5.0	Batch	Sintética
Carbón	23.6	2.0	Batch	Sintética
	2.4	5.0	Batch	Sintética
Cactus	19.8	2.0	Batch	Sintética
	8.2	5.0	Batch	Sintética
Cáscara de nuez	85.3	3.5	Batch	Sintética
Cáscara de tamarindo	151.5 mg/g	3.0	Batch	solución acuosa
Espiga de arroz	3.15 mg/g		Batch	Sintética
Cáscara de plátano	131.56 mg/g		Batch	Sintética
Semillas de girasol	7.9 mg/g		Batch	Sintética
Aserrín natural	41.5 mg/g	1.0	Batch	Sintética
Lignina	31.6 mg/g	2.0	Batch	Sintética
Quitosano	273 mg/g	4	-	-
Quitosano sin vinculo cruzado	80 mg/g	5	Batch	Sintética
Quitosano con vinculo cruzado	50 mg/g	5	Batch	Sintética
Quitosano basado en surfactantes poliméricos	180 mg/g	5.3	Batch	Sintética
Perlas de Quitosano	625 mg/g	3	Batch	Sintética

modificada químicamente						
Escamas de modificada químicamente	Quitosano	256 mg/g	3	Batch	Sintética	
Sal Quitosano	cuaternaria de	68 mg/g	4.5	Batch	Sintética	

La bioadsorción si bien hasta el momento sólo se ha estudiado a nivel de laboratorio y no a nivel industrial, es una técnica prometedora que aún sigue en estudio. Entre sus ventajas están: la alta eficiencia, bajo costo, minimización de productos químicos, lodos biológicos, y en algunos casos no requiere la regeneración del bioadsorbente (22).

En resumen, Figura 8 los adsorbentes estudiados para la remoción de cromo (VI) de aguas residuales se muestran a continuación:

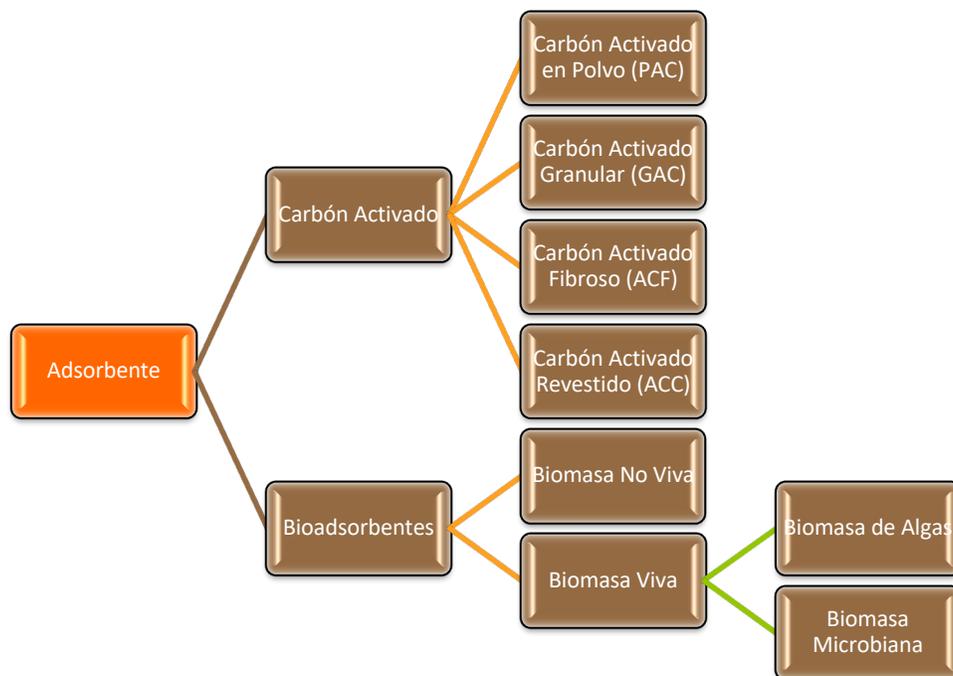


Figura 8: Clasificación de los adsorbentes utilizados en remoción de Cr (VI).

3.3.3 BALANCE DE MASA DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DE CROMADO EMPLEANDO BIOADSORCIÓN.

Considerando que la bioadsorción con biomasa no viviente muestra mayores ventajas en comparación con los demás adsorbentes disponibles, se plantea el balance de masa para esta técnica tan prometedora. Adicionalmente, como en la tabla 4 se observa que el bioadsorbente con mayor porcentaje de remoción es la cáscara de avellanas, reportando un 99,4% en un proceso batch a pH 1 (13), el balance se realiza evaluando la eficiencia de este bioadsorbente (Ver Figura 9).

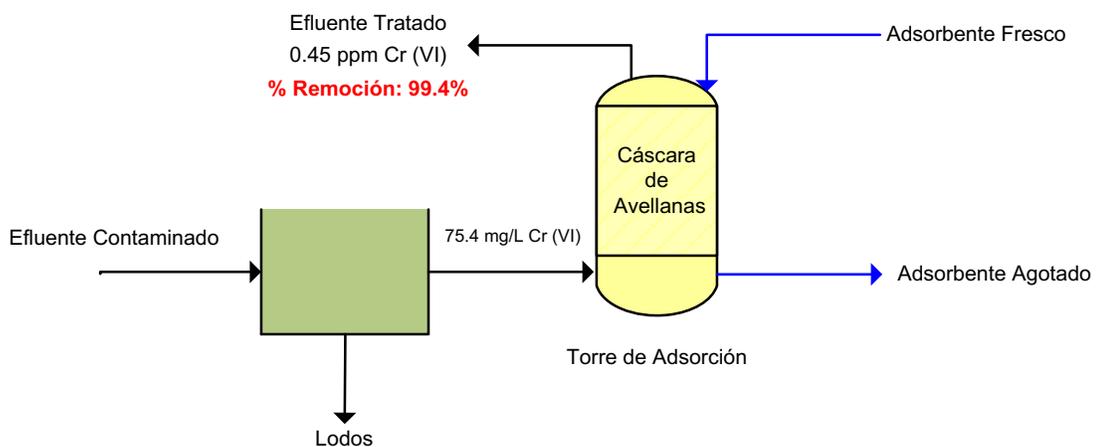


Figura 9: Balance de masa para un agua residual proveniente de la industria de cromado con 75,4 mg/L de Cr (VI), tratada con adsorción con cáscara de avellanas.

En la figura 9 se puede observar que se logra reducir la concentración de cromo VI de 75.40 mg/L a 0.45 mg/L, alcanzando una concentración con un valor inferior al establecido en la normativa.

3.5 TECNOLOGÍA CON MEMBRANAS

Las tecnologías de filtración con membranas por su alta eficiencia, ahorro de espacio, y fácil operación es una excelente opción para la remoción de metales de las aguas residuales de procesos industriales, especialmente en la recuperación de sales metálicas resultado de procesos de galvanoplastia (24). Actualmente las membranas se han convertido en técnicas competitivas para las técnicas convencionales, sin embargo, a pesar de ser considerado novedoso, es caro ya que trabaja a altas presiones (entre 400 y 800 psi) y el costo de las membranas puede representar más del 50% del valor del equipo.

El principio de funcionamiento es bastante simple, la membrana actúa como un filtro muy específico que deja pasar el agua mientras que retiene los sólidos suspendidos y otras sustancias que no pueden atravesar la misma. Las sustancias que atraviesan la membrana lo hacen por diferencia de presión transmembrana.

La filtración con membranas se clasifica de acuerdo al tamaño del poro en microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y osmosis inversa (RO). Dicha clasificación define el factor de retención o de separación así como la productividad. En la Figura 10 se muestra el tamaño de poro para cada tipo de membrana y el tipo de sustancia que es capaz de retener (25).

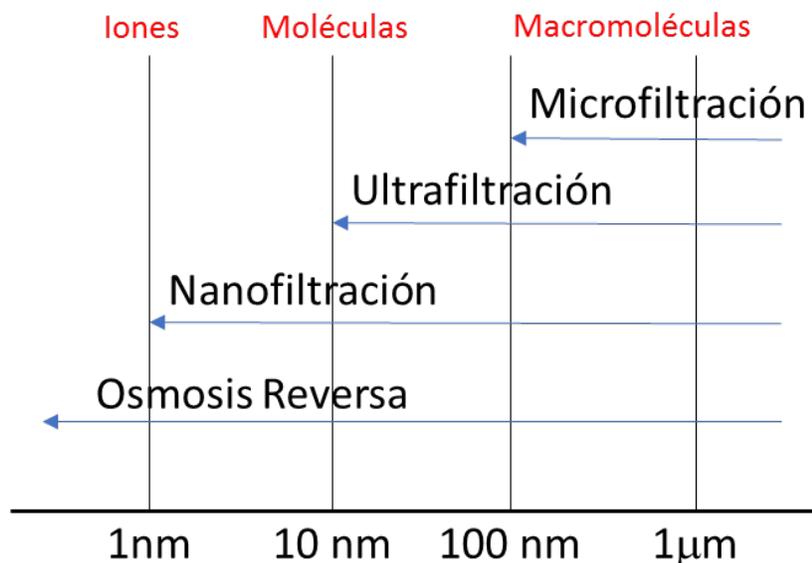


Figura 10: Clasificación de las membranas según su diámetro de poro (25).

De los cuatro tipos de membranas disponibles, la UF, NF y la RO son las de interés en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con cromo, ya que la MF resulta ser una membrana con un tamaño de poro muy grande que permite el paso de los iones cromo, tales como el CrO_4^{2-} y el HCrO_4^- .

La remoción de metales pesados por estos tratamientos alcanza porcentajes superiores al 90%. Sin embargo, esta tecnología por su costo de recursos limita su implementación en el tratamiento de aguas residuales sólo de grandes complejos industriales (16).

3.5.1 ULTRAFILTRACIÓN.

Técnica mixta de características de filtración normal y de ósmosis inversa. La ultrafiltración (UF) es una técnica de separación con membranas que permite la remoción de metales, macromoléculas y sólidos suspendidos, gracias a la aplicación de presiones de hasta 145 psi. Permite la eliminación de compuestos con pesos moleculares comprendidos entre 1.000 y 100.000 g/mol (23).

La ultrafiltración por sí sola no es una técnica eficiente en la remoción de Cr (VI) en aguas residuales ya que, en algunos casos, al ser el tamaño de los poros de las membranas mayores que los iones metálicos disueltos, permite que pasen fácilmente. Se ha propuesto algunas mejoras que aumentan la eficiencia de

retención del cromo mediante UF, como la adición de ligandos o surfactantes al agua, previo a la filtración con las membranas. La adición de ligandos promueve la formación de complejos macromoleculares con los metales, los cuales son retenidos con mayor eficiencia en el proceso de ultrafiltración.

El cloruro de hexadecilpiridina ha sido usado como ligando en pruebas de remoción de cromo hexavalente en aguas residuales alcanzando una remoción del 98 % del mismo (26). Así mismo se han empleado polímeros solubles en agua como el AMICO 8400 para acomplejar el ion metálico, reportándose porcentajes de remoción entre el 82 y el 100 % a diferentes pH (16). Por otra parte, la adición de surfactantes, en cantidad suficiente para alcanzar la concentración micelar crítica (CMC), hace que los surfactantes se agreguen en micelas uniendo a su estructura a los iones metálicos, formando estructuras metal-surfactante más grandes, las cuales pueden ser retenidas por una membrana de UF, con tamaño de poro más pequeño que la micela.

Para lograr una eficiencia alta de retención de iones a eliminar se requiere aplicar un surfactante con carga opuesta a la de los iones a remover. Sin embargo, la eficiencia de remoción está determinada por las características y concentraciones de los metales y tensoactivos, así como la fuerza iónica y parámetros relacionados con el funcionamiento de la membrana y pH de la solución (16).

3.5.2 NANOFILTRACIÓN.

Es un proceso intermedio entre la ultrafiltración y la osmosis Inversa, considerada una tecnología prometedora en el tratamiento de remoción de metales pesados en

aguas residuales, entre ellos el cromo (16). Utiliza membranas con poros muy pequeños, menores a 1nm, y son capaces de retener especies neutras con peso molecular en el rango de 200 hasta 300 g/mol (24).

Las membranas de nanofiltración pueden presentar un segundo mecanismo de separación, causados por los efectos de carga posterior a la disociación de los grupos de superficie de la membrana, entre estos los ácidos carboxílicos y los sulfonados. Estos grupos al disociarse crea una carga superficial normalmente negativa, en consecuencia, producen una fuerza repulsiva hacia los aniones, sobre todo para los aniones divalentes, dejando pasar a través de la membrana a los iones monovalentes (21). Este segundo mecanismo depende de los parámetros de la solución a tratar tales como: pH y concentración de alimentación.

Lazaridis y col. (15) estudiaron la influencia del pH sobre el porcentaje de remoción de Cr (VI) en muestras acuosas encontrando que al aumentar el pH aumentaba el porcentaje de remoción del mismo, lo cual fue atribuido al cambio de la especie de cromo, de ion monovalente HCrO_4^- a ion divalente CrO_4^{2-} . En esta investigación se logró remover más del 90% de los iones cromo presentes en la solución (21).

Muthukrishnan y col. (15) también evaluaron el efecto del pH y la concentración de la solución alimentada sobre la eficiencia de remoción de cromo usando la NF, logrando alcanzar valores de hasta 99,5%.

Los mecanismos de transporte en las membranas de nanofiltración aún no son bien comprendidos, a pesar de sus diversas aplicaciones, existiendo investigaciones que abordan el comportamiento de rechazo de las membranas de nanofiltración en

función del tamaño de poros, coeficientes de difusión, concentración de polarización, utilizando concentraciones de situaciones medioambientales reales (21).

La NF se muestra como una técnica prometedora dentro de las técnicas con membranas ya que es más eficiente que la UF y requiere menor presión de funcionamiento, mayor flujo y menor consumo de energía que la RO.

3.5.3 OSMOSIS INVERSA.

Tratamiento de filtración que utiliza membranas semipermeables que permite el paso del fluido tratado y eliminando una amplia gama de especies disueltas en el agua entre ellas los contaminantes (Ver Figura 11). Puede seleccionar elementos de tan solo 0.0001mm (24). Es considerado de alta eficiencia, capaz de remover hasta el 99.5% de la contaminación (16). La principal ventaja que presenta esta técnica es la posibilidad de ajustarse a los estándares más rigurosos de descarga de agua, así como también la posibilidad de recuperar los metales de forma concentrada para ser reutilizados. Entre sus desventajas está el alto consumo de energía utilizado en las presiones de bombeo, altos costos de los equipos y necesidad de reposición de membranas.

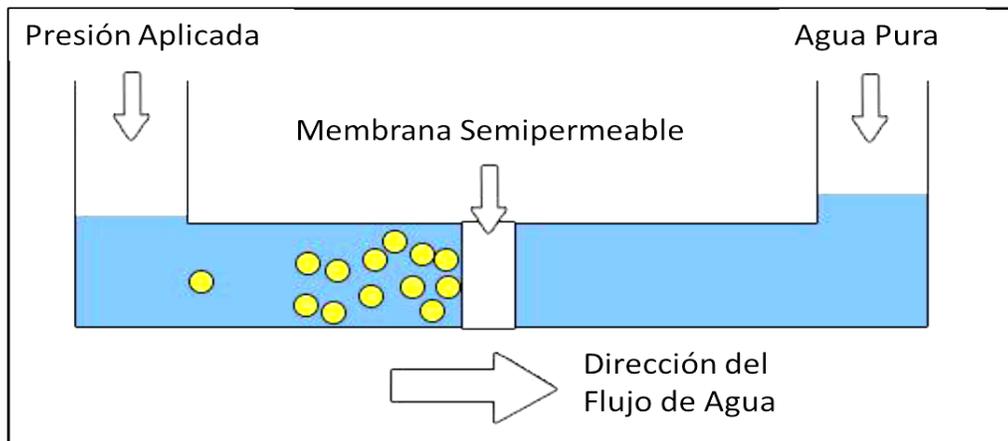


Figura 11: Proceso de Osmosis inversa (9).

La aplicación de Osmosis inversa ha sido usada en el tratamiento de agua de enjuague de industria de galvanoplastia, permitiendo con éxito la recuperación de soluciones concentradas de la sal del metal y su reúso. Las membranas más utilizadas en el tratamiento de Cr (VI) de efluentes son las compuestas de poliamida (9).

3.5.4 ELECTRODIÁLISIS.

Además de los tratamientos con membranas expuestos anteriormente, existe otra técnica que combina el uso de membranas con la electroquímica. Esta técnica se denomina **electrodiálisis**. La electrodiálisis es una técnica de separación que combina efecto osmótico y electrolítico utilizando membranas selectivas para iones, dispuestas de manera alternativa en una pila de electrodiálisis, por la cual se hace circular una corriente continua aprovechando la propiedad de los iones en solución acuosa de migrar y que contribuye a la transmisión de los iones a través de las membranas separando especies iónicas (7). En este proceso los iones negativos se desplazan hacia el ánodo y los iones positivos hacia el cátodo, generando el **concentrado** (solución concentrada de iones durante el proceso de electrodiálisis) y

la solución *diluida* (solución con disminución de la concentración de iones). Esta técnica permite la remoción de iones contaminantes cargados de hasta $0.0001 \mu\text{m}$.

Entre las aplicaciones de la electrodiálisis se encuentran la desalinización de agua salobre, recuperación de sal a partir de agua de mar, industria alimentaria y remoción y reutilización de metales pesados en diferentes efluentes industriales (7).

En la revisión de informes de investigaciones donde han utilizado la técnica de electrodiálisis para remover Cr (VI) muestran resultados de eficiencia en la remoción superior al 90% y en solución sintética con características similares a las presentes en las aguas residuales industriales de industria de cromado reportan que el proceso se hace más eficiente considerando parámetros de la soluciones: menor concentración (10mg/L), mayor voltaje (60V) y a más bajo pH (3), porcentaje de remoción del 99% (7). Sin embargo, para concentraciones de Cromo en muestra real durante proceso de electrodiálisis de agua residual utilizando 20V y 100 L/h. se reporta remoción del 99.99 % Cr (VI) (7).

Este procedimiento tiende a ser costoso, necesitando gran inversión económica en la capacitación del personal, y alto costo operacional en recuperación de membrana (10). Sin embargo ofrece alta selectividad de separación y se vuelve una excelente alternativa en tratamiento de aguas residuales del cromado (23).

En la Figura 12 se ilustran los principios en los que se basa la electrólisis.

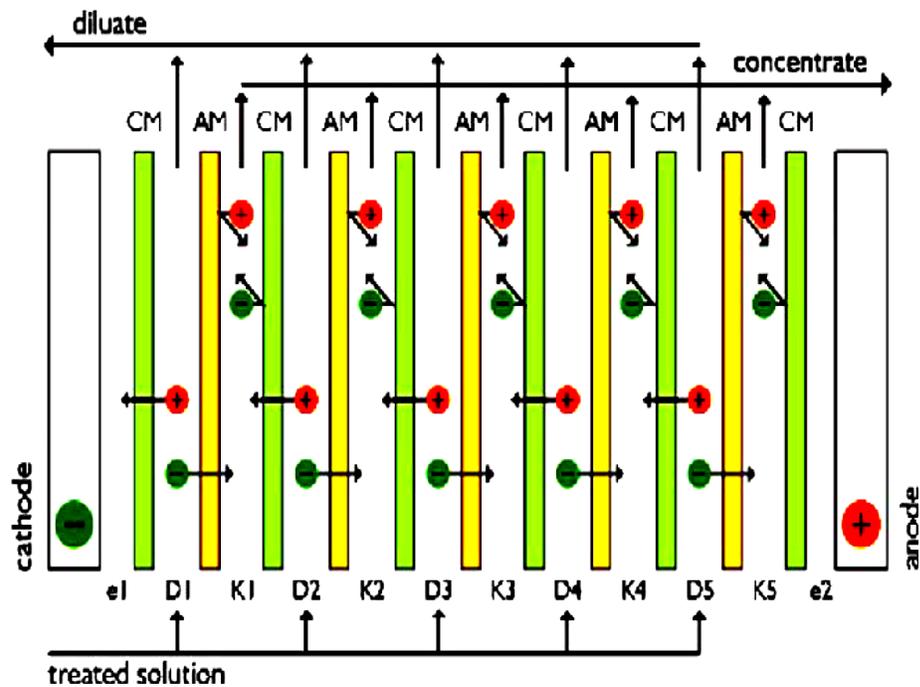


Figura 12: Principios de la Electrodiálisis. CM- Membrana de intercambio catiónico; D- Cámara de dilución, y e2 Cámara de electrodo, AM- Membrana de intercambio aniónico, K- Cámara de concentrado (23).

3.5.5 BALANCE DE MASA DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DE CROMADO EMPLEANDO MEMBRANAS.

Dentro de los tratamientos con membranas, la nanofiltración y la electrodiálisis resultan ser las técnicas más adecuadas a considerar para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria de cromado. La nanofiltración resulta ser más eficiente que la ultrafiltración y menos costosa que la ósmosis inversa, logrando el mismo porcentaje de remoción que ésta última. Así mismo, la electrodiálisis, a pesar

de ser una técnica costosa, alcanza altos porcentajes de remoción de cromo hexavalente, permitiendo la reducción de la concentración de este analito hasta valores muy por debajo de los establecidos en la normativa ecuatoriana y su reutilización dentro del proceso de cromado.

Por lo antes expuesto estas dos técnicas son las que van a ser consideradas en la realización del balance de masa para evaluar la eficiencia en la remoción de cromo (VI) por membranas. Las Figura 13 y **Figura 14** muestran los balances para cada una de estas técnicas.

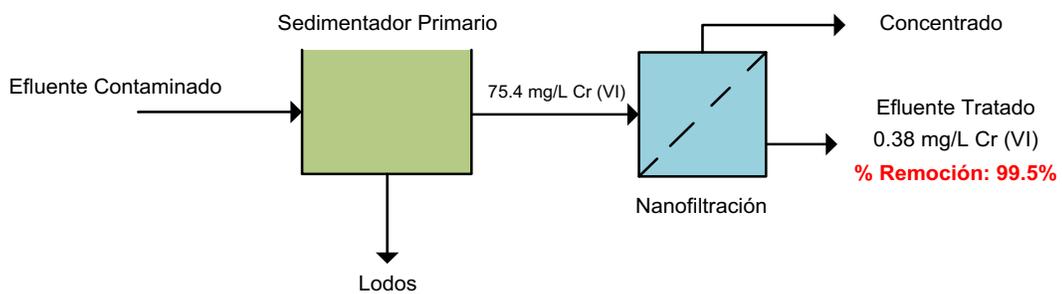


Figura 13: Balance de masa para un agua residual proveniente de la industria de cromado con 75,4 mg/L de Cr (VI), tratada con nanofiltración.

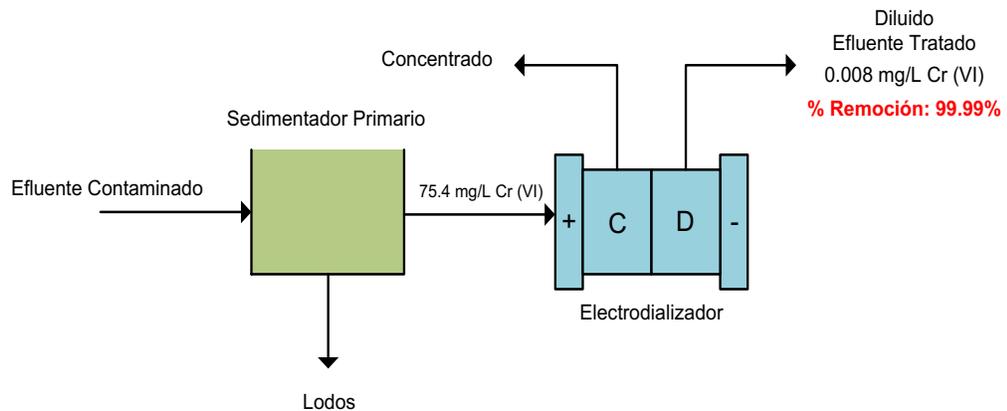


Figura 14: Balance de masa para un agua residual proveniente de la industria de cromado con 75,4 mg/L de Cr (VI), tratada con electrodiálisis.

Ambas técnicas de tratamiento con membranas son eficientes en el tratamiento de aguas residuales de la industria de cromado, sin embargo, la electrodiálisis resulta ser una excelente alternativa ya que además de reducir la concentración de cromo hexavalente hasta valores muy por debajo de lo establecido en la normativa, permite pre concentrar el mismo ya que se maneja menor volumen de recirculado con mayor concentración de cromo.

Esto permite retornar el cromo nuevamente a los baños de galvanoplastia lo que se traduce en una reducción de costos para la empresa, pues se recupera la materia prima.

3.6 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

La electroquímica es considerada un método alternativo para el tratamiento de agua residual industriales tóxicas o de todas aquellas formadas por soluciones de iones metálicos. Cuyo proceso es una herramienta en estas actividades para recuperar metales pesados antes de la disposición del efluente al drenaje, debido a que muchos de los compuestos presentes en esas aguas son electroactivos, teniendo la posibilidad de ser tratados por proceso electroquímico (27).

Algunas de las ventajas que muestran los métodos electroquímicos en el tratamiento de contaminantes industriales sobre las técnicas convencionales son la compatibilidad ambiental, versatilidad, eficiencia de energía, seguridad, selectividad, automatización y relativo bajo costo si el reactor se encuentra diseñado apropiadamente (27).

Entre las técnicas electroquímicas disponibles y estudiadas, las de mayor relevancia para remoción de cromo (VI) son: la electrólisis de membrana, precipitación electroquímica y electrocoagulación.

3.6.1 ELECTRÓLISIS CON MEMBRANA O ELECTRO – ELECTRODIÁLISIS (EED).

Es una técnica que combina características de electrodiálisis y electrolisis al mismo tiempo. Además de la separación de los iones que se logra cuando los mismos son transportados a través de las membranas selectivas de iones al aplicar un campo eléctrico, también ocurren reacciones de óxido-reducción en los electrodos.

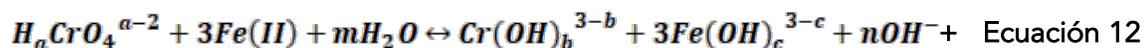
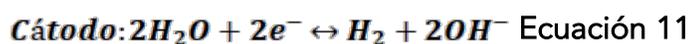
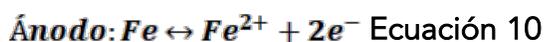
Este tipo de procedimiento ha sido empleado principalmente como una alternativa para la recuperación de los baños de cromado puesto que permite la oxidación del cromo (III) a cromo (VI) que es la forma activa del ácido crómico, además de la eliminación de metales contaminantes como el níquel y el hierro por precipitación.

La purificación de los baños de cromo muestra beneficios tanto ambientales como económicos ya que se alarga la vida útil del baño de cromado, así como también se reducen las descargas de desechos peligrosos. La principal desventaja de este método es la degradación química de las membranas debido al proceso de oxidación del cromo (28).

3.6.2 PRECIPITACIÓN ELECTROQUÍMICA O ELECTRODEPOSICIÓN.

La electrodeposición es un proceso sencillo electroquímico, usado para recuperar metales en forma pura y selectiva por reducción eléctrica. En este proceso los metales se encuentran en una solución acuosa y por acción de una corriente eléctrica reduce los cationes; induciendo la precipitación de estos sobre el cátodo de la celda (objeto conductivo) (29).

Específicamente, el principio de remoción de cromo hexavalente por precipitación electroquímica consiste en la reducción del cromo VI a su correspondiente hidróxido u óxido usando el Fe^{2+} formado en el ánodo y el OH^- generado en el cátodo. Generalmente el Cr (VI) es reducido a Cr (III). Posteriormente, el Cr (VI)/Fe (III) precipitan debido al incremento de pH producido por la generación de OH^- . La reducción y precipitación ocurren simultáneamente sin la adición de ningún agente químico, a menos que el proceso se lleva a cabo en una solución fuertemente acidificada. Las reacciones que se llevan a cabo se muestran a continuación (30).



La electrodeposición presenta la ventaja de permitir reacciones controladas y rápidas, pudiendo realizarse en un sistema pequeño, evitando el uso de productos químicos y microorganismos, con la utilización de electrones para el tratamiento de aguas (31), lo que se traduce en un costo de operación bajo, uso simple y compacto. Además, permite la recuperación del metal en su forma más pura.

En la tabla 5 se muestran resultados de investigaciones utilizando la electro precipitación para la remoción de cromo hexavalente.

Tabla 5: Resultados de investigaciones empleando la técnica electroquímica de precipitación para remoción de Cr (VI).

Ánodo	Corriente Eléctrica (A/m ²)	Consumo de Energía (kW h/m ³)	Concentración Inicial de metal (mg/l)	pH	Eficiencia de Remoción (%)	Ref.
Acero	4.8 A	12	3860	3.2	99.6	(32)
Acero	6.7	20	570-2,100	4.5	>99%	(32)
Acero bajo en Carbono	4.5	-	100	5	>98%	(30)

3.5.3. ELECTROCOAGULACIÓN.

La electrocoagulación (EC) es una técnica electro analítica en el cual son desestabilizadas las partículas de contaminantes que se encuentran suspendidas, emulsionadas o disueltas en un medio acuoso, induciendo corriente eléctrica en el agua a través de placas metálicas paralelas de diversos materiales (31).

Esta técnica es similar al proceso de precipitación-coagulación clásica, sin embargo, en ésta se genera la coagulante in situ. Durante este proceso, el ánodo, generalmente hecho de aluminio o hierro, se disuelve electrolíticamente formando sus respectivos cationes Al³⁺ y Fe²⁺ mientras que en el cátodo se produce hidrógeno que se libera como pequeñas burbujas que suben a la superficie, ayudando a las partículas floculadas de contaminante a flotar en la superficie, siendo este lodo retirado posteriormente por rascadores. Esta técnica se lleva a cabo sin la adición de

ningún coagulante o floculante químico lo que representa una de sus principales ventajas ya que reduce la cantidad de lodo generado como subproducto del proceso. Adicionalmente presenta otras ventajas con respecto a las técnicas clásicas como equipos más compactos, menor costo y posibilidad de automatización.

El mecanismo de remoción de Cr (VI) se explica a continuación para cada tipo de electrodo.

- Electrodo de Aluminio: la disolución electrolítica del electrodo de aluminio produce Al^{3+} y $Al(OH)_2^+$ a pH bajo, los cuales se transforman posteriormente en $Al(OH)_3$ y finalmente en $Al_3(OH)_{3n}$. Estos últimos son efectivos en la remoción de cromo hexavalente por adsorción al producir neutralización de la carga o por precipitación (33).
- Electrodo de Hierro: durante el proceso de oxidación electrolítica, se produce hidróxido de hierro $Fe(OH)_n$. Los iones ferrosos reducen el Cr (VI) a Cr (III) bajo condiciones alcalinas, oxidándose a ion férrico. El Cr (III) posteriormente es precipitado como $Cr(OH)_3$ al aumentar el pH de la solución (33).
- El hidrógeno producido como resultados de las reacciones de óxido-reducción es capaz de remover los compuestos orgánicos disueltos y cualquier material suspendido por flotación.

En la Figura 15 se esquematiza el proceso de electrocoagulación.

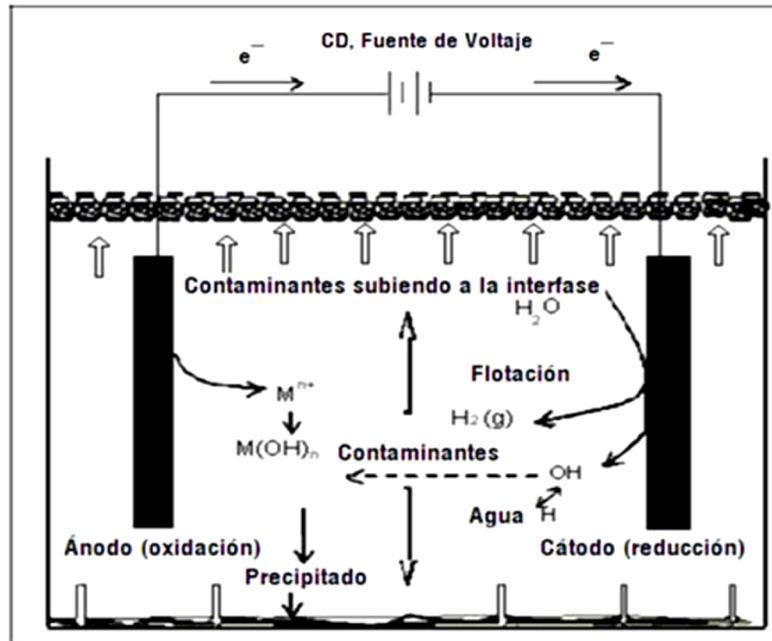


Figura 15: Proceso de electrocoagulación (31).

La EC ha tomado gran relevancia en los últimos años y esto se evidencia al realizar una revisión bibliográfica donde se observan un gran número de publicaciones (31), (33), (34), (35), donde se evalúa esta técnica como alternativa para la remoción de metales de diferentes efluentes industriales. En los mismos queda demostrado que la electrocoagulación es una técnica efectiva en la remoción de cromo hexavalente, pues permite la remoción de hasta 100 % bajo condiciones de operación apropiadas.

En la tabla 6 se resumen los resultados reportados en algunas de estas publicaciones.

Tabla 6: Resultados de investigaciones empleando la técnica electrocoagulación.

Agua Residual	Concentración Inicial de Cr(VI)	Electrodo	Densidad de Corriente	Tiempo	pH	Eficiencia de Remoción (%)	Ref.
---------------	---------------------------------	-----------	-----------------------	--------	----	----------------------------	------

(mg/L)							
Residual	1470	Acero Inoxidable	Corriente 7.4 A	70 min	1.84	100	(16)
Residual	No reportado	Fe-Al	10 mA/cm ²	20 min	3	100	(34)
Residual	530	Fe	40 mA/cm ²		3.5	99.9	(35)

La eficiencia en la remoción de cromo hexavalente y las múltiples ventajas que presenta esta técnica (Ver Tabla 7) la convierte en una de las alternativas más viables para implementar en el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria de cromado.

Tabla 7: Ventajas y Desventajas de la Electrocoagulación (31).

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Permite la reducción de una variedad de contaminantes, como: grasas, metales pesados, aceites, fosfatos, cianuros, materia orgánica	Requiere reponer los electrodos de sacrificio, a causa que se disuelven en la corriente residual como resultado de la oxidación.
El agua tratada por electrocoagulación contiene menor cantidad de sólidos disueltos que aquellas tratadas con productos químicos. Los costos de tratamiento de estos efluentes disminuyen en el caso de ser reusados.	La eficiencia del proceso disminuye a causa de la formación de una capa de óxido en el ánodo impidiendo el paso de la corriente eléctrica.

El proceso permite eliminar partículas coloidales de menor tamaño, debido a que son incrustadas con mayor rapidez por acción del campo eléctrico aplicado favoreciendo la coagulación.	Este tratamiento se puede volver costoso dependiendo del costo de la energía en la región donde se realiza.
El efluente tratado puede ser reprocesado como subproducto, pudiendo ser reutilizado.	Requiere de una alta conductividad en las aguas residuales.
Las partículas más pequeñas de los contaminantes por acción de la corriente eléctrica presentan mayor movimiento y por ello favorece la coagulación.	
Los contaminantes pueden ser fácilmente eliminados por acción de las burbujas que los arrastran a la parte superior de la disolución tratada	
No genera la posibilidad de contaminación secundaria al medio ambiente porque este proceso evita la utilización de sustancias químicas	
Este proceso es fácil de automatizar, ya que el control de dosificación requiere solamente del ajuste de la corriente.	
Utiliza equipos sencillos y de fácil operación.	

3.5.4. BALANCE DE MASA DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DE CROMADO EMPLEANDO TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

Entre las técnicas electroquímicas estudiadas, la precipitación electroquímica y la electrocoagulación son las más eficientes y ventajosas para la remoción de cromo (VI) de aguas provenientes de la industria de cromado. Por esta razón serán las dos técnicas consideradas para el balance de masa. En este sentido se presenta a

continuación las figuras 16 y 17, con sus respectivos porcentajes de remoción de Cr (VI).

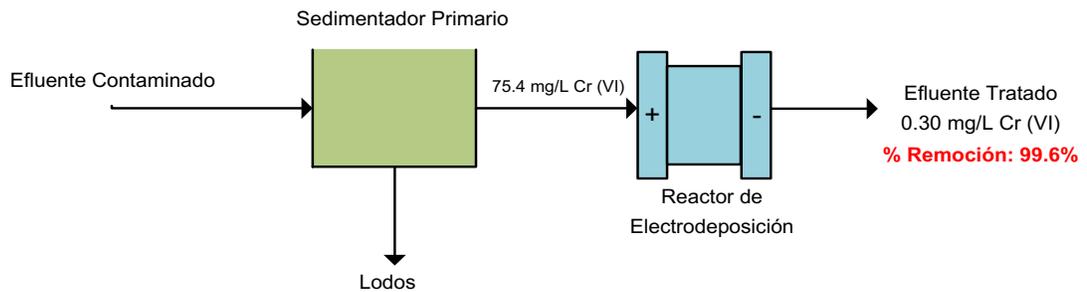


Figura 16: Balance de masa para un agua residual proveniente de la industria de cromado con 75,4 mg/L de Cr (VI), tratada con precipitación electroquímica.

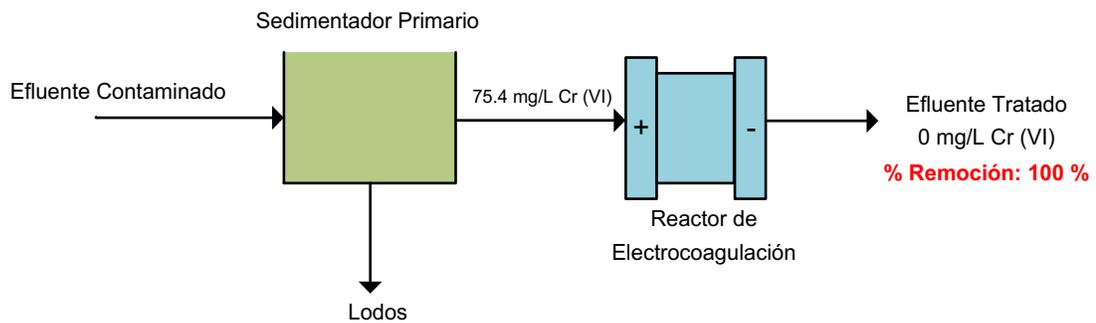


Figura 17: Balance de masa para un agua residual proveniente de la industria de cromado con 75,4 mg/L de Cr (VI), tratada con electrocoagulación.

Como puede observarse en las figuras 15 y 16, ambas técnicas son altamente eficientes en la remoción del cromo hexavalente, reduciendo su concentración hasta cumplir con la normativa establecida. Su eficiencia de remoción junto a las múltiples ventajas que las acompañan, hace que estas técnicas electroquímicas sean altamente competitivas dentro del abanico de técnicas disponibles.

CAPÍTULO IV

4.1 ANÁLISIS COMPARATIVOS DE TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES CONTAMINADAS CON CROMO VI

Las técnicas existentes y estudiadas para la remoción de uno de los contaminantes más tóxicos de la industria, el cromo VI, son muchas y la comparación entre ellas se hace difícil, sobre todo porque la data presentada en los artículos es muy variada con respecto a las condiciones de operación, concentración, entre otros aspectos. Una de la manera más apropiada para compararlas es a través de sus ventajas y desventajas. En la tabla 8 se sintetizan las ventajas y desventajas de cada una de las técnicas consideradas.

Tabla 8: Ventajas y Desventajas de las distintas alternativas de tratamiento para aguas residuales contaminadas con cromo.

Técnica	Método	Ventajas	Desventajas
Precipitación química		Técnica efectiva. De operación sencilla Bajo costo de operación.	Alta generación de lodos. De difícil y costoso mantenimiento Sensible a condiciones de bajo pH, y presencia de otros iones. Precipitación deficiente a concentración muy baja del analito.
Intercambio Iónico		Rápido y reversible Selectivo Rápida cinética Alta eficiencia en concentraciones relativamente bajas	Elevados costos de operación Generación de contaminantes secundarios en el proceso de regeneración.
Adsorción	Carbón Activado	Absorbente efectivo con gran área superficial Adsorbente poroso, alta capacidad y alta tasa de adsorción Rápida cinética Alta eficiencia en concentraciones relativamente bajas	Alto costo Requiere agentes complejantes para mejorar su rendimiento Altos costos de reactivación y pérdida del carbón durante este proceso Baja selectividad

	Bioadsorbentes no vivos	<p>Bajo costo Fácil acceso del adsorbente Excelente capacidad de adsorción Alta eficiencia en la remoción de cromo a bajas concentraciones Fácil regeneración del bioadsorbente No requiere el uso de nutrientes No tiene problemas de toxicidad No se interrumpe el proceso por muerte de la biomasa</p>	<p>Estudios realizados solo a nivel de laboratorio Sensible a las condiciones de operación como pH y fuerza iónica Sensible a la presencia de ligandos orgánicos e inorgánicos. Requerimiento de grandes cantidades de adsorbente Reemplazo del adsorbente luego de 5 a 10 ciclos de tratamiento. No selectivo Generación de productos secundarios de desecho</p>
Membranas	Nanofiltración	<p>Menor consumo de energía y Menor presión de funcionamiento al compararla con otras técnicas de membranas Equipo compacto Alta selectividad Eficiente a altas concentraciones de metal</p>	<p>Altos costos de operación y mantenimiento (las membranas pueden representar el 50% del costo del equipo) Incrustaciones de las membranas Bajo caudal de permeado</p>
	Electrodiálisis	<p>Altamente eficiente Recuperación del metal separado Alta selectividad de separación Eficiente a altas concentraciones de metal</p>	<p>Altos costos de capital y operacionales debido a las incrustaciones en las membranas y al alto consumo de energía Aplicación limitada a grandes complejos industriales Gran inversión económica en capacitación de personal</p>

Técnicas Electroquímicas	Precipitación Electroquímica o Electrodeposición	<p>No requiere la adición de agentes químicos</p> <p>Permite reacciones controladas y rápidas</p> <p>Sistema compacto</p> <p>Alta selectividad</p> <p>Bajo costo</p> <p>No genera contaminantes secundarios</p> <p>Posibilidad de recuperación del metal</p>	<p>Generación de lodos</p> <p>Altos costos iniciales de capital</p> <p>Alto consumo de energía</p>
	Electrocoagulación	<p>No requiere la adición de agentes químicos</p> <p>Generación del coagulante in situ</p> <p>Elimina partículas coloidales de menor tamaño</p> <p>Sencillo de automatizar</p> <p>Bajos costos</p> <p>Requiere de equipos simples y fáciles de operar</p>	<p>Requiere reponer los electrodos de sacrificio.</p> <p>El óxido formado en el ánodo puede formar una capa que impide el paso de la corriente eléctrica, disminuyendo la eficiencia del proceso.</p> <p>Requiere de una alta conductividad en las aguas residuales.</p> <p>El tratamiento puede ser costoso en regiones donde el costo de la energía eléctrica es alta.</p>

Al comparar cada técnica podemos notar que las técnicas clásicas como la precipitación química y el intercambio iónico son métodos que empiezan a quedar atrás como alternativa para el tratamiento de efluentes contaminados con metales pesados debido a sus múltiples desventajas, haciendo énfasis en los problemas ambientales que surge de la disposición de los lodos y residuos secundarios que se generan durante su aplicación.

En este sentido comienzan a emerger a lo largo de los años modificaciones de estas técnicas clásicas o nuevas técnicas que superan los problemas relacionados a éstas, como lo son la bioadsorción, el uso de membranas y las técnicas electroquímicas.

De estas tres, las membranas resultan ser altamente eficientes, selectivas y pueden manejar efluentes con altas concentraciones de metal, permitiendo la recuperación del mismo para ser reutilizado en los baños de cromado. Sin embargo, como se verá más adelante, su principal desventaja son los elevados costos asociados a su utilización.

Por otro lado, la bioadsorción y las técnicas electroquímicas, en especial la electrocoagulación, surgen como técnicas más amigables con el medio ambiente, aspecto que en los últimos años ha tomado gran importancia debido a la concientización de la necesidad de cuidar el medio ambiente e implementar tecnologías verdes que no afecten los ecosistemas naturales, para que los seres humanos tengamos mejor calidad de vida haciendo uso apropiado de los recursos naturales. Ambas técnicas han mostrado resultados prometedores en el tratamiento de aguas contaminadas con cromo, presentando más ventajas que desventajas en su aplicación.

En cuanto a la eficiencia de remoción, en la tabla 9 se presenta un cuadro comparativo de los porcentajes de eliminación de cromo hexavalente alcanzado al aplicar cada una de las técnicas en estudio.

Tabla 9: Comparación del porcentaje de remoción de Cr (VI) entre las distintas alternativas de tratamiento de aguas residuales industriales

Técnica	Método	% Remoción
Precipitación química		99%
Intercambio Iónico		100%
Adsorción	Bioadsorbentes: cáscara de avellana	99.4%
Membranas	Nanofiltración	99.5%
	Electrodiálisis	99.99%
Técnicas Electroquímicas	Precipitación Electroquímica o Electrodeposición	99.6%
	Electrocoagulación	100%

En la tabla 9 se evidencia que el porcentaje de remoción de las técnicas oscila entre el 99 y el 100%, siendo todas altamente eficientes para la remoción del Cr (VI) de acuerdo a los límites de descarga permitidos (0,5 mg/l) al sistema de alcantarillado público, descarga a un cuerpo de agua dulce y descarga a un cuerpo de agua marina. De todas las técnicas evaluadas, la de intercambio iónico y la de electrocoagulación son las más eficientes en la remoción del contaminante, llegando a eliminar hasta el 100% del mismo.

En términos de eficiencia de remoción se puede considerar que cualquiera de las técnicas en estudio, a excepción de la precipitación química, cumple efectivamente con la remoción de cromo en efluentes provenientes de los baños de cromado, llevando su concentración a valores por debajo de lo establecido en la normativa.

Para completar el análisis se considera una evaluación de los costos relacionados a la implementación y operación de las tecnologías en estudio.

Este análisis permite considerar otra variable fundamental a la hora de seleccionar una técnica de tratamiento, pues considera la disponibilidad financiera de cada industria para el tratamiento de los efluentes.

Para realizar este análisis, se estiman los costos de las tecnologías de tratamiento mediante el uso de los programas CapDetWorks™ y SuperPro Designer™. Dichos programas permiten evaluar el costo de una planta de tratamiento dados los parámetros a reducir y el flujo de entrada. El flujo de entrada considerado para esta evaluación fue de 1.2 m³ por día. Este valor fue calculado in situ en una planta de cromado que opera en Ecuador, el cual está reportado en el trabajo de investigación realizado por Francisco Álvarez y David Proaño, intitulado *“Implementación de un sistema de tratamiento de aguas residuales para una empresa metal mecánica”* (18).

Los costos son ajustados a octubre de 2017. La inversión de la planta completa se evalúa partiendo de los costos de los equipos principales y luego se le adicionan los siguientes costos: instalación, tuberías, control y automatización, componentes eléctricos, diseño de ingeniería, costos administrativos y legales, de inspección, contingencias y sobrecostos. En la Tabla 10, se muestran los costos de las diferentes tecnologías de tratamiento de las aguas residuales. Es importante destacar que los costos de plantas comerciales de electrodeposición y electrocoagulación no fueron posibles encontrarlos, porque no se encuentran esos equipos disponibles a nivel comercial, por esta razón no se reflejan en la tabla. Sin embargo, las diferentes publicaciones existentes sobre estas técnicas la destacan por ser de bajo costo.

Tabla 10: *Costos de las diferentes tecnologías de tratamiento de las aguas residuales*

ESQUEMA DE TRATAMIENTO	COSTO DEL PROYECTO \$
Precipitación Química	54.000
Intercambio Iónico	65.000
Bioadsorción	48.000
Nanofiltración	98.000
Electrodialisis	107.000

Al analizar los datos obtenidos de la evaluación de costos se concluye que las tres técnicas más económicas resultan ser la precipitación química, el intercambio iónico y la bioadsorción; sin embargo, las dos primeras son conocidas por sus múltiples desventajas.

Las tecnologías con membranas resultan ser las más costosas, por lo que su uso está limitado a las grandes industrias.

En este sentido al considerar adicionalmente las ventajas y desventajas de cada técnica y el porcentaje de remoción, las técnicas más recomendables para el tratamiento de efluentes de la industria de cromado son la **Electrocoagulación** y la **Adsorción con Bioadsorbentes**, siendo esta última la de menor costo frente a las otras tecnologías convirtiéndola en la alternativa más beneficiosa, pues además permite reponer fácilmente la materia prima (adsorbente), muestra alta capacidad de remoción y es considerada emergente por su contribución en varias industrias.

En unas porque permitir dar vida útil al desecho de ellas y en otras porque ese desecho puede ser utilizado como la base principal para minimizar los impactos negativos que producen al medio ambiente. Sin embargo, debe ser estudiada con más detalle pues no se ha investigado a nivel industrial, solo a escala piloto.

CAPITULO V

5.1 DEDUCCIÓN

- Las tecnologías emergentes resultan ser las más recomendables por el gran número de ventajas que presentan frente a las tecnologías clásicas, en especial la bioadsorción y electrocoagulación que se destacan por ser tecnologías más amigables con el medio ambiente.

- La precipitación química es la técnica que alcanza menor grado de remoción de cromo hexavalente en aguas residuales.
- El intercambio iónico y la electrocoagulación reportan un 100% en la eliminación del metal.
- Todas las tecnologías resultan ser altamente eficientes, llegando a reducir la concentración de cromo para cumplir con lo establecido en la normativa.
- La bioadsorción resulta ser la tecnología de menor costo para ser implementada para la remoción de cromo hexavalente.
- La tecnología con membranas resulta ser la más costosa.
- Con base en la comparación de las diferentes características de cada tecnología se determina que la electrocoagulación y la bioadsorción son las más idóneas para la remoción de cromo hexavalente de las aguas residuales provenientes de la industria de cromado

ANEXOS

Anexo 1 Límites de descarga al sistema de alcantarillado público.

TABLA 8. LÍMITES DE DESCARGA AL SISTEMA DE ALCANTARILLADO PÚBLICO

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Aceites y grasas	Sust. solubles en hexano	mg/l	70,0
Explosivos o inflamables	Sustancias	mg/l	Cero
Alkil mercurio		mg/l	No detectable
Aluminio	Al	mg/l	5,0
Arsénico total	As	mg/l	0,1
Cadmio	Cd	mg/l	0,02
Cianuro total	CN ⁻	mg/l	1,0
Cinc	Zn	mg/l	10,0
Cloro Activo	Cl	mg/l	0,5
Cloroforno	Extracto carbón cloroformo	mg/l	0,1
Cobalto total	Co	mg/l	0,5
Cobre	Cu	mg/l	1,0
Compuestos fenólicos	Expresado como fenol	mg/l	0,2
Compuestos organoclorados	Organoclorados totales	mg/l	0,05
Cromo Hexavalente	Cr ⁺⁶	mg/l	0,5
Demanda Bioquímica de Oxígeno (5 días)	DBO ₅	mg/l	250,0
Demanda Química de Oxígeno	DQD	mg/l	500,0
Dicloroetileno	Dicloroetileno	mg/l	1,0
Fósforo Total	P	mg/l	15,0
Hidrocarburos Totales de Petróleo	TPH	mg/l	20,0
Hierro total	Fe	mg/l	25,0
Manganeso total	Mn	mg/l	10,0
Mercurio (total)	Hg	mg/l	0,01
Níquel	Ni	mg/l	2,0
Nitrógeno Total Kjeldahl	N	mg/l	60,0
Organofosforados	Especies Totales	mg/l	0,1
Plata	Ag	mg/l	0,5
Plomo	Pb	mg/l	0,5
Potencial de hidrógeno	pH		6-9
Selenio	Se	mg/l	0,5
Sólidos Sedimentables	SD	ml/l	20,0
Sólidos Suspendidos Totales	SST	mg/l	220,0
Sólidos totales	ST	mg/l	1 600,0
Sulfatos	SO ₄ ⁻²	mg/l	400,0
Sulfuros	S	mg/l	1,0
Temperatura	°C		< 40,0
Tensoactivos	Sustancias Activas al azul de metileno	mg/l	2,0
Tetracloruro de carbono	Tetracloruro de carbono	mg/l	1,0
Tricloroetileno	Tricloroetileno	mg/l	1,0

Anexo 2 Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce.

ANEXO 1 DEL LIBRO VI DEL TEXTO UNIFICADO DE LEGISLACION SECUNDARIA DEL MINISTERIO DEL AMBIENTE:
NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL Y DE DESCARGA DE EFLUENTES AL RECURSO AGUA

TABLA 9. LÍMITES DE DESCARGA A UN CUERPO DE AGUA DULCE

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Aceites y Grasas.	Sust. solubles en hexano	mg/l	30,0
Alkil mercurio		mg/l	No detectable
Aluminio	Al	mg/l	5,0
Arsénico total	As	mg/l	0,1
Bario	Ba	mg/l	2,0
Boro Total	B	mg/l	2,0
Cadmio	Cd	mg/l	0,02
Cianuro total	CN ⁻	mg/l	0,1
Cinc	Zn	mg/l	5,0
Cloro Activo	Cl	mg/l	0,5
Cloroformo	Ext. carbón cloroformo ECC	mg/l	0,1
Cloruros	Cl ⁻	mg/l	1000
Cobre	Cu	mg/l	1,0
Cobalto	Co	mg/l	0,5
Coliformes Fecales	NMP	NMP/100 ml	2000
Color real ¹	Color real	unidades de color	Inapreciable en dilución: 1/20
Compuestos fenólicos	Fenol	mg/l	0,2
Cromo hexavalente	Cr ⁺⁶	mg/l	0,5
Demanda Bioquímica de Oxígeno (5 días)	DBO ₅	mg/l	100
Demanda Química de Oxígeno	DQO	mg/l	200
Estaño	Sn	mg/l	5,0
Fluoruros	F	mg/l	5,0
Fósforo Total	P	mg/l	10,0
Hierro total	Fe	mg/l	10,0
Hidrocarburos Totales de Petróleo	TPH	mg/l	20,0
Manganeso total	Mn	mg/l	2,0
Materia flotante	Visibles		Ausencia
Mercurio total	Hg	mg/l	0,005
Níquel	Ni	mg/l	2,0
Nitrógeno amoniacal	N	mg/l	30,0
Nitrógeno Total Kjeldahl	N	mg/l	50,0
Compuestos Organoclorados	Organoclorados totales	mg/l	0,05
Compuestos Organofosforados	Organofosforados totales	mg/l	0,1
Plata	Ag	mg/l	0,1
Plomo	Pb	mg/l	0,2
Potencial de hidrógeno	pH		6-9
Selenio	Se	mg/l	0,1
Sólidos Suspendidos Totales	SST	mg/l	130
Sólidos totales	ST	mg/l	1600
Sulfatos	SO ₄ ⁻²	mg/l	1000
Sulfuros	S ⁻²	mg/l	0,5
Temperatura	°C		Condición natural ± 3
Tensoactivos	Sustancias Activas al azul de metileno	mg/l	0,5
Tetracloruro de carbono	Tetracloruro de carbono	mg/l	1,0

¹ La apreciación del color se estima sobre 10 cm de muestra diluida

Anexo 3 Límites de descarga a un cuerpo de agua marina.

TABLA 10. LÍMITES DE DESCARGA A UN CUERPO DE AGUA MARINA				
Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible	
			(A) DESCARGAS EN ZONA DE ROMPIENTES	(B) DESCARGAS MEDIANTE EMISARIOS SUBMARINOS
Aceites y Grasas	Sust. solubles en hexano	mg/l	30,0	30,0
Arsénico total	As	mg/l	0,5	0,5
Aluminio	Al	mg/l	5,0	5,0
Cianuro total	CN-	mg/l	0,2	0,2
Cinc	Zn	mg/l	10,0	10,0
Cobre	Cu	mg/l	1,0	1,0
Cobalto	Co	mg/l	0,5	0,5
Coliformes Fecales	NMP	NMP/100 ml	2000	2000
Color	Color verdadero	unidades de color	* Inapreciable en dilución: 1/20	* Inapreciable en dilución: 1/20
Cromo hexavalente	Cr+6	mg/l	0,5	0,5
Compuestos fenólicos	Fenol	mg/l	0,2	0,2
Demanda Bioquímica de Oxígeno (5 días)	DBO5	mg/l	200,0	400
Demanda Química de Oxígeno	DQO	mg/l	400,0	600
Hidrocarburos Totales de Petróleos.	TPH	mg/l	20,0	20,0
Materia flotante	Visibles		Ausencia	Ausencia
Mercurio total	Hg	mg/l	0,01	0,01
Nitrógeno Total Kjeldahl	N	mg/l	40,0	40,0
Potencial de hidrógeno	pH		6-9	6-9
Sólidos Suspendidos Totales	SST	mg/l	250,0	250,0
Sulfuros	S	mg/l	0,5	0,5
Compuestos organoclorados	Organoclorados totales	µg/l	50,0	50,0
Compuestos Organofosforados	Organofosforados totales	µg/l	100,0	100,0
Carbamatos	Especies totales	mg/l	0,25	0,25
Temperatura	°C		< 35	< 35
Tensoactivos	Sustancias Activas al azul de metileno	mg/l	0,5	0,5

* La apreciación del color se estima sobre 20 cm de muestra diluida.

BIBLIOGRAFÍA

Julve, Enrique. Perspectiva general del cromado industrial: Características físicas del recubrimiento y tipos de cromado. Barcelona : s.n., 2001.

Chávez Porras, Alvaro, Cristancho Montenegro, Diana Lucía y Ospina Granados, Edgar Alexander. Una alternativa limpia para el tratamiento de aguas residuales galvánicas: Revisión bibliográfica. 14, Medellín : s.n., 2009, Vol. 8. 1692- 3324 .

Electroplating. [En línea] [Citado el: 14 de Abril de 2017.]
https://translate.google.co.ve/translate?hl=es-419&sl=en&u=http://projects.nfstc.org/firearms/module04/fir_m04_t08_02.htm&prev=search.

Fundes. Guía de Buenas Prácticas para el Sector Galvanotécnica. [En línea] 2001. [Citado el: 2 de abril de 2017.]
http://www.siame.gov.co/siame/documentos/Guias_Ambientales/Gu%C3%ADas%20Resoluci%C3%B3n%201023%20del%2028%20de%20julio%20de%202005/INDUSTRIAL%20Y%20MANUFACTURERO/Gu%C3%ADa%20Buenas%20Pr%C3%A1cticas%20Galvanotecnia.pdf.

Rodero Rivera, José Alfredo. Galvanotecnia y contaminación ambiental. [En línea] 12 de junio de 2013. [Citado el: 30 de marzo de 2017.]
<http://galvanoambiente.obolog.es/generalidades-industria-galvanotecnia-2276539>.

Centro Nacional de Producción Más Limpia. Guía de Producción más limpia para el sector de recubrimientos electrolíticos en Colombia:SIAME. [En línea] 28 de Julio de 2005. [Citado el: 24 de abril de 2017.]
www.siame.gov.co/siame/documentos/Guias_Ambientales/Gu%C3%ADas%20Resoluci%C3%B3n%201023%20del%2028%20de%20julio%20de%202005/INDUSTRIAL%20Y%20MANUFACTURERO/Guias%20de%20bu

enas%20pr%C3%A1cticas%20ambientales%20para%20recubrimientos%20electrol%C3%ADticos.pdf.

Chacón, Lisandra V. Tratamiento de Efluentes de la Industria de Cromado por Electrodiálisis. Universidad de Los Andes. Mérida : s.n., 2012. Tesis.

El Agua. [En línea] 9 de diciembre de 2015. [Citado el: 30 de marzo de 2017.] <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2015/12/09/132418>.

Gupta, Arvind. Methods for Removal of Chromium from Wastewater. SlideShare. [En línea] 9 de Mayo de 2011. [Citado el: 10 de Abril de 2017.] <https://es.slideshare.net/ArvindGupta9/methods-for-removal-of-chromium>.

10. Artunduaga Cuellar, Oscar Fabian. Tratamiento para la remoción de cromo (VI) presente en aguas residuales. 1, La Plata : Revista SENA, 1 de Diciembre de 2015, Vol. 1.

Degrémont. Manual Técnico del Agua. Francia : s.n., 1979.

Todo sobre Derecho en <http://derecho911.blogspot.com/> y la web amiga www.LaUltimaRatio.com. [En línea] 9 de abril de 2013. [Citado el: 30 de marzo de 2017.] <http://derecho911.blogspot.com/2013/04/la-legislacion-ambiental-en-america.html>.

Owlad, Mojdeh. Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review. 1-4, Malaysia : Water,Air,& Soil Pollution, 8 de enero de 2009, Vol. 200. ISSN:0049-6979.

Malleivable, Joël, Odendaal, Peter E. y Wiesner, Mark R. Tratamiento del Agua por procesos de membrana:Principios, procesos y aplicaciones. Madrid : Mc Graw Hill, 1998. 84-481-1206-7.

Baijnath. A Comparative Study of the Removal Efficiency of Calcium Hydroxide and Sodium Hydroxide as Precipitating Agents for Chromium (III). 1,

Varanasi : Krishi Sanskriti Publications, 2014, Vol. 1. ISSN: 2349-8404;
Online ISSN: 2349-879X;.

Fu, Fenglian y Wang, Qi. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. 92, Guangzhou : ELSEVIER, 2010, Vol. 92.

Bustos Cedeño, Andrea Lizbeth. Método electroquímico para la reducción de Cromo Hexavalente de Aguas Residuales de la industria Galvanoplástica. Universidad Central de Ecuador - Facultad de Ingeniería Química - Carrera de Ingeniería Química. Quito : s.n., 2016.

Álvarez Cruz, Francisco y Proaño Jimenez, David. Implementación de un sistema de tratamiento de Aguas Residuales para una empresa Metal - Mecánica. Universidad de Guayaquil- Facultad de Ingeniería Química. Guayaquil : s.n., 2016.

Dardel. El intercambio iónico, principios básicos. [En línea] [Citado el: 30 de marzo de 2018.] http://dardel.info/IX/IX_Intro_ES.html.

Marín, Rafael. Procesos fisicoquímicos en depuración de aguas. España : Ediciones Díaz de Santos, 2012.

Lazaridis, N. K, Jekel, M. y Zouboulis, A. I. Removal of Cr(VI), Mo(VI), and V(V) Ions from Single Metal Aqueous Solutions by Sorption or Nanofiltration. [ed.] Marcel Dekker. 10, Grecia : s.n., 2003, Separación Ciencia y Tecnología, Vol. 38, págs. 2201 - 2219.

Tejada, Candelaria, Villabona, Ángel y Garcés, Luz. Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de tipo biológico. 34, Cartagena - Colombia : s.n., Enero de 2015, Tecno Lógicas, Vol. 18, págs. 109-123.

Barakat, M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arabia Saudi : s.n., 17 de Julio de 2010, Arabian Journal of Chemistry.

Caviedes Rubio, Diego Ivan. Treatments for Removal of Heavy Metals Commonly Found in Industrial Wastewater. A Review. 2015, Ingeniería y Región.

Lenntech. Tecnología de membrana. [En línea] [Citado el: 28 de Noviembre de 2017.] <https://www.lenntech.es/tecnologia-de-membrana.htm>.

Hawley, Elisabeth L. Chromium (VI) Handbook. 2004.

Gil Solano, Julio Cesar. Tratamiento electroquímico para la remoción de metales pesados en residuos líquidos peligrosos generados en los laboratorios de docencia de la Universidad del Cauca. Universidad del Valle - Facultad de Ingeniería Santiago de Cali. Santiago de Cali : s.n., 2012. Tesis de Maestría.

Korzenowski, C. Purification of spent chromium bath by membrane electrolysis. ScienceDirect. [En línea] 6 de August de 2007. www.elsevier.com/locate/jhazmat.

Quispe Huanca, Omar. Recuperación electrolítica de cromo (III) de efluentes de curtido de pieles de animales. Universidad Nacional del Altiplano - Puno. Puno - Perú : s.n., 2017. Tesis de pregrado.

Hu, Yisheng, Zhu, Jia y Liu, Yu. Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by electrochemical reduction-precipitation. s.l. : International Journal of , 12 de November de 2017, Vol. 12.

Arboleda Camacho, Juan Manuel y Herrera López, Paula Julieth. Evaluación de un proceso de electrocoagulación en un reactor tipo batch para la remoción de cromo hexavalente (Cr^{6+}) con electrodos de aluminio - Aluminio y de hierro - Aluminio en condiciones de laboratorio. Universidad Santo Tomás - Facultad de Ingeniería Ambiental. Bogotá D.C : s.n., 2015.

Kongsricharoern, N. y Polprasert, C. Electrochemical precipitation of chromium (Cr⁶⁺) from an electroplating wastewater. 9, 1995, Water Science and Technology, Vol. 31, págs. 109- 117.

R, Daniel, Y, Anjaneyulu y RJ, Krupadam. Cr (VI) removal from electroplating industrial effluents:A greener and cheaper method.

Acosta Niño, Gema Eunice. La Electrocoagulación como un tratamiento eficiente para la remoción de metales pesados presentes en aguas residuales. Universidad Militar Nueva Granada. 2013.

Dermentzis, K. REMOVAL OF HEXAVALENT CHROMIUM FROM ELECTROPLATING WASTEWATER BY ELECTROCOAGULATION WITH IRON ELECTRODES. GlobalNEST, Vol. 13, págs. 412-418.

Rodriguez R., Miriam, Martínez D., Sergio A. y Tello P., Luis. Efecto de la cantidad de Cromo Hexavalente y el pH en la remoción de Cr 6+ en un reactor electroquímico de electrodos rotatorios. Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco. México, D.F. : s.n.

Kongsricharoern, N. y Polprasert, C. Electrochemical precipitation of chromium (Cr⁶⁺) from an electroplating. 9, 1995, Water Science and Technology, Vol. 31, págs. 109 - 117.

Ramalho. Tratamiento de aguas Residuales. s.l: Reverte, 1996. Edicion limitada.

Yeni Meneses, Paula Patiño, Jhon Betancur Remoción de cromo en aguas residuales industriales mediante el uso de biomasa de Spirulina sp, sedimentación primaria y precipitación química. 141-152, Bogota: Revista de Investigación Agraria y Ambienta, 2019, Vol. 10.



DRA. SANDRA RONQUILLO CASTRO

La autora nace en 1966, en Guayaquil. Los estudios Universitarios de pre-grado y varios de postgrado los cursa en la Universidad de Guayaquil; obteniendo el título de Ingeniera Química (2000), Diploma Superior en Docencia (2006), Especialista en Proyectos de Desarrollo Educativos y Sociales (2017), Magíster en Educación Superior (2010), Magíster en Scientiae en Ingeniería Química – Universidad de los Andes – Venezuela – (2018), Doctorado en Ciencias Ambientales – Universidad Nacional de Piura – Perú (2018); Docente Titular Universidad de Guayaquil donde se ha desarrollado profesionalmente como: Coordinadora de Postgrados – Facultad de Ingeniería Química (2004–2012); Directora Laboratorio de Química General – Facultad de Ingeniería Química – (2016–Actual); Miembro Principal del Órgano Colegiado Académico Superior – Universidad de Guayaquil (2016–2018); Coordinador del Departamento de Titulación – Carreras: Licenciatura en Gastronomía-Ingeniería en Sistemas de Calidad y Emprendimiento(2011–2016); Gestor de Titulación – Carrera Ingeniería Química (2017); Gestor de Titulación de Facultad (2018-2019); Gestor de Integración Curricular y Seguimiento de Graduados de Facultad (2020 hasta marzo), Gestor General de Investigación(2020), Decana de la Facultad de Ingeniería Química (marzo 2021-actual)
E-mail: sandra.ronquillo@ug.edu.ec

ING. SANDRA PEÑA MURILLO MSc.

La autora nace en 1977, en Guayaquil. Los estudios Universitarios y de Post-grado los cursa en la Facultad de Ingeniería Química, de la Universidad de Guayaquil; obteniendo el título de Ingeniera Química (2000), Magister en Ingeniería Ambiental (2008), Magister en Scientiae de la Ingeniería Química (Mérida-Venezuela) y Doctorante en Universidad del Valle Cali-Colombia. Laboró en Empresas Públicas y Privadas: SGS del Ecuador, Ministerio de Minas y Petróleos, Ministerio del Ambiente, Pacifpetrol, Quibis, Universidad de Guayaquil; donde se desarrolló profesionalmente como: Asistente de Proyectos y Auditorías Ambientales; Laboratorista Control de Calidad en Combustibles (2001–2002); Delegada Regional de Protección Ambiental (2003-2009); Consultor y Asesor Técnico Ambiental (2010- Actual); Docente de Petróleo (2014 – Actual); además de: Directora del Dep. de Planificación y Acreditación (2015) y Directora Carrera de Ingeniería Química de la Facultad de Ing. Qca de la Universidad de Guayaquil (2015 – 2018)(Mayo 2021-actual)

E-mail: sandra.penam@ug.edu.ec

Estar preparado es importante, saber esperar lo es aún más, pero aprovechar el momento adecuado es la clave de la vida.





ISBN: 978-9942-603-11-1

