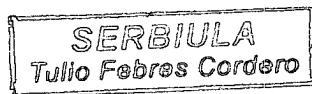




REPÚBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA  
UNIVERSIDAD DE LOS ANDES  
FACULTAD DE CIENCIAS  
MAESTRÍA EN QUÍMICA ANALÍTICA

**TRATAMIENTO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA DE  
CROMADO POR ELECTRODIÁLISIS**

Trabajo presentado como requisito para optar al grado de *Magister Scientiae en Química Analítica*



**Autora: Ing. Lisandra V. Chacón O.**

**Tutor: Dr. Pablo Carrero**

**Co-Tutor: Dr. Antonio Cárdenas**

Mérida, Abril de 2012

Licencia Creative Commons:  
Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

*A mis padres quienes me han heredado el tesoro más hermoso, el Amor.  
A mi esposo por sacarme una sonrisa hasta en los momentos más difíciles.*

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:  
Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

## AGRADECIMIENTOS

A Dios Todopoderoso por guiar e iluminar mis pasos para la culminación de ésta meta.

A mis tutores, **Dr. Antonio Luis Cárdenas** y **Dr. Pablo Carrero**. Gracias por sus innumerables enseñanzas y por su apoyo incondicional. Fue una grata experiencia que ustedes me guiaran durante éste proceso de investigación. Son fuente de inspiración en la docencia y en la investigación.

A los profesores que conforman el programa de maestría: **Carlos Rondón, Samuel Segnini** y **Yaneira Petit**, por enriquecer nuestro conocimiento con su experiencia. Forman parte importante de ésta etapa que culmina.

Al personal del **Laboratorio de Mezclado, Separación y Síntesis Industrial (LMSSI)** de la Universidad de Los Andes, en especial a los técnicos **Julio Hernández** y **Yajaira Araque**. Gracias por su disposición a colaborar, su ayuda fue muy valiosa para este trabajo.

A mi angelito **Aarón Mathías**, no fue fácil continuar con ésta meta en tu ausencia. Te mando un beso que llegue al cielo.

A mis padres, **Alicia** y **Gildardo**, porque siempre han estado allí apoyándome y brindándome todo su amor. Nunca han escatimado esfuerzo alguno para ayudarme a lograr las metas que me propongo. No hay riqueza en el mundo que me permita pagarles todo lo que han hecho por mí.

A mi esposo, **Gerardo**. Gracias por estar junto a mí compartiendo los momentos de alegrías y tristezas. Gracias por tu amor, tus consejos y tus palabras de aliento. Juntos seguimos cosechando éxitos.

A todas aquellas personas, quienes a lo largo de esta camino me brindaron su apoyo desinteresado.

## RESUMEN

La industria de cromado por su naturaleza química y eléctrica es una fuente importante de generación de todo tipo de residuos, tanto sólidos como líquidos y gaseosos. Las aguas residuales de este tipo de industria representan un peligro importante al ambiente ya que están constituidas principalmente por Cr (VI) el cual, como bien es sabido, es un contaminante cancerígeno, no biodegradable y altamente tóxico. Por tal motivo se hace indispensable el tratamiento de los efluentes generados por estas industrias con el fin de lograr que cumplan con las normativas ambientales establecidas para evitar los efectos adversos que tiene la descarga directa de estas aguas sobre ríos, lagos, redes cloacales, etc. En este sentido, se estudió la eficiencia de la electrodiálisis en el tratamiento de los efluentes de agua derivados de los baños de cromo de la industria de cromado. Para ello se analizaron, en principio, muestras de agua sintética de cromo para determinar las variables de operación óptimas del sistema, encontrándose que los mejores porcentajes de extracción se alcanzaron aplicando 20V y un flujo de 100 L/h. Bajo la aplicación de estas variables se alcanzaron altos porcentajes de extracción en un corto período de tiempo con un menor consumo de energía. Una vez establecidas las variables de operación se sometieron las muestras de agua residual a electrodiálisis y se analizaron aplicando la espectroscopia de absorción atómica en llama. Se determinó que la técnica aplicada permite reducir la concentración de cromo por debajo de la concentración establecida en el Decreto 883 de la Ley Penal del ambiente (concentración de cromo total máxima permitida: 2 mg/l) lo que se traduce en un beneficio para el ecosistema considerando los efectos que tienen el Cr (VI) sobre el mismo. Además se determinó que es posible recuperar el cromo que se pierde en las aguas residuales de los baños de cromado, recirculándolo desde el tanque de concentrado del proceso de electrodiálisis hacia los baños de cromado. La técnica de tratamiento permite preconcentrar la solución antes de ser recirculada, por lo que se maneja menos volúmenes de recirculado con mayor concentración.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

# ÍNDICE GENERAL

<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>Capítulo I: Marco Teórico</b>	4
<b>1.1 Recubrimiento Electrolítico</b>	4
1.1.1 Preparación de la superficie	4
a) Tratamiento Mecánico	4
b) Desengrase	4
c) Decapado	5
1.1.2 Tratamiento	6
1.1.3 Acabado	7
<b>1.2 Recubrimiento electrolítico con cromo (Cromado)</b>	7
1.2.1 Preparación del baño de cromo y Mecanismo de electrodeposición	11
1.2.2 Reacciones que ocurren en el cátodo	12
1.2.3 Reacciones que ocurren en el ánodo	13
<b>1.3 La Electrodiálisis</b>	15
1.3.1 Electroodos	17
1.3.2 Membranas	17
1.3.3 Espaciadores	22
1.3.4 Juntas	23
1.3.5 Circuito Hidráulico	24
1.3.6 Configuraciones de una celda de electrodiálisis	24
1.3.7 Modos de operación	27
1.3.8 Polarización por concentración y densidad de corriente límite	29
1.3.9 Algunas aplicaciones de la electrodiálisis	34
a) Desalinización de agua salobre	34
b) Recuperación de sal a partir de agua de mar	35
c) Industria Alimentaria	36
<b>1.4 El cromo y la Espectroscopia de Absorción Atómica</b>	37
<b>Capítulo II</b>	40
<b>2.1 Planteamiento del Problema</b>	40
<b>2.2 Antecedentes</b>	43
<b>2.3 Objetivos de la Investigación</b>	51

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

2.3.1 Objetivo General	51
2.3.2 Objetivos Específicos	51
<b>2.4 Metodología Experimental</b>	<b>53</b>
2.4.1 Reactivos y Soluciones	53
2.4.2 Instrumentación (Equipos)	55
2.4.3 Procedimiento Experimental	58
2.4.3.1 Toma y tratamiento de las muestras reales	59
<b>2.5 Resultados y Discusión</b>	<b>61</b>
2.5.1 Optimización de las variables de operación. Análisis de aguas sintéticas	61
2.5.1.1 Variación del voltaje (Pruebas a 10 V, 20 V y 30 V)	61
2.5.1.2 Variación del flujo (Pruebas a 100 L/h y 200 L/h)	67
2.5.1.3 Consumo de energía del proceso de electrodiálisis aplicando 20 V y 30 V	73
2.5.2 Análisis del efluente de agua de la industria de cromado	76
2.5.2.1 Caracterización del efluente industrial	76
2.5.2.2 Electrodiálisis del efluente industrial	76
2.5.2.3 Determinación de cromo total en las muestras tomadas durante el tratamiento con electrodiálisis del efluente industrial	80
2.5.2.3.1 Efectos de matriz	80
2.5.2.3.2 Concentración de cromo total, Cr(VI) y Cr(III)	81
2.5.2.3.3 Reutilización de la solución concentrada del proceso de electrodiálisis a los baños de cromado	83
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>88</b>
<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>89</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>90</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>95</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Proceso de Recubrimiento Electrolytico	7
<b>Figura 2:</b> Propiedades físicas de las soluciones de ácido crómico	11
<b>Figura 3:</b> Esquema de reacción del proceso de cromado	13
<b>Figura 4:</b> Membrana catiónica con grupos carboxílicos unidos a ella	15
<b>Figura 5:</b> Diagrama ilustrativo del proceso de electrodiálisis para la remoción de iones sodio y cloruros del agua	16
<b>Figura 6:</b> Esquema de un Módulo de Electrodiálisis	17
<b>Figura 7:</b> Esquema del modelo de agrupaciones usado para describir la distribución de los grupos sulfonatos en una membrana del tipo perfluorocarbono	21
<b>Figura 8:</b> Tipos de espaciadores para el electrodiálizador	23
<b>Figura 9:</b> Celda de electrodiálisis de dos compartimientos	25
<b>Figura 10:</b> Celda de electrodiálisis con cuatro compartimientos	26
<b>Figura 11:</b> Celda de electrodiálisis con tres compartimientos utilizada para acidificación de leche.	27
<b>Figura 12:</b> Operación en continuo	28
<b>Figura 13:</b> Operación en discontinua	28
<b>Figura 14:</b> Operación continua con recirculación parcial	28
<b>Figura 15:</b> Gradientes de concentración en la interfase membranas-disolución	29
<b>Figura 16:</b> Graficas para la determinación de la densidad de corriente límite	33
<b>Figura 17:</b> Densidad de corriente de funcionamiento y densidad de corriente límite en función de la concentración de la sal alimentada	34
<b>Figura 18:</b> Diagrama de flujo de una unidad de electrodiálisis empleada para la obtención de sal de mesa a partir de agua de mar	35
<b>Figura 19:</b> Diagrama de proceso para la desmineralización del suero de leche	36
<b>Figura 20:</b> Esquema del Electrodiálizador Asagi Glass Co	56
<b>Figura 21:</b> Variación de la conductividad en función del tiempo (Muestra Cr(III), 100 L/h, 10 V, 20 V y 30 V)	61
<b>Figura 22:</b> Variación de la conductividad en función del tiempo (Muestra Cr(VI), 100 L/h, 10 V, 20 V y 30 V)	62
<b>Figura 23:</b> Variación de la conductividad en función del tiempo (Muestra Cr(III) y Cr(VI), 100 L/h, 10 V, 20 V y 30 V)	62

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

<b>Figura 24:</b> Variación del pH en la solución diluida y concentrada durante la electrodiálisis (Muestra Cr(III), 100 L/h, 10 V, 20 V y 30 V)	63
<b>Figura 25:</b> Variación del pH en la solución diluida y concentrada durante la electrodiálisis (Muestra Cr(VI), 100 L/h, 10 V, 20 V y 30 V)	63
<b>Figura 26:</b> Variación del pH en la solución diluida y concentrada durante la electrodiálisis (Muestra Cr(III) y Cr(VI), 100 L/h, 10 V, 20 V y 30 V)	64
<b>Figura 27:</b> Diagrama de las cinco especies de cromo predominantes en función del pH y la concentración de las muestras	64
<b>Figura 28:</b> Porcentaje de eliminación de cromo durante el proceso de electrodiálisis (Muestra Cr(III), 100 L/h, 10 V, 20 V y 30 V)	65
<b>Figura 29:</b> Porcentaje de eliminación de cromo durante el proceso de electrodiálisis (Muestra Cr(VI), 100 L/h, 10 V, 20 V y 30 V)	66
<b>Figura 30:</b> Porcentaje de eliminación de cromo durante el proceso de electrodiálisis (Muestra Cr(III) y Cr(VI), 100 L/h, 10 V, 20 V y 30 V)	66
<b>Figura 31:</b> Variación de la conductividad en función del tiempo (Muestra Cr(III), 10V, 100 L/h y 200 L/h)	67
<b>Figura 32:</b> Variación de la conductividad en función del tiempo (Muestra Cr(VI), 10V, 100 L/h y 200 L/h)	68
<b>Figura 33:</b> Variación de la conductividad en función del tiempo (Muestra Cr(III) y Cr(VI), 10 V, 100 L/h y 200 L/h)	68
<b>Figura 34:</b> Variación del pH durante el proceso de electrodiálisis (Muestra Cr(III), 10 V, 100 L/h, 200 L/h)	69
<b>Figura 35:</b> Variación del pH durante el proceso de electrodiálisis (Muestra Cr(VI), 10 V, 100 L/h, 200 L/h)	69
<b>Figura 36:</b> Variación del pH durante el proceso de electrodiálisis (Muestra Cr(III) y Cr(VI), 10 V, 100 L/h, 200 L/h)	69
<b>Figura 37:</b> : Porcentaje de eliminación de cromo durante el proceso de electrodiálisis (Muestra Cr(III), 10 V, 100 L/h, 200 L/h)	70
<b>Figura 38:</b> Porcentaje de eliminación de cromo durante el proceso de electrodiálisis (Muestra Cr(VI), 10 V, 100 L/h, 200 L/h)	70
<b>Figura 39:</b> Porcentaje de eliminación de cromo durante el proceso de electrodiálisis (Muestra Cr(III) y Cr(VI), 10 V, 100 L/h, 200 L/h)	71
<b>Figura 40:</b> Variación del amperaje durante el proceso de electrodiálisis. Muestra Cr(III)	74

<b>Figura 41:</b> Variación del amperaje durante el proceso de electrodiálisis. Muestra Cr(VI)	74
<b>Figura 42:</b> Variación del amperaje durante el proceso de electrodiálisis. Muestra Cr(III) y Cr(VI)	74
<b>Figura 43:</b> Variación de la conductividad en función del tiempo (Muestra: Agua Industrial, 100 L/h, 20 V)	77
<b>Figura 44:</b> Variación del pH durante el proceso de electrodiálisis (Muestra: Agua Industrial, 100 L/h, 20 V)	77
<b>Figura 45:</b> Variación del amperaje durante el proceso de electrodiálisis (Muestra: Agua Industrial, 100 L/h, 20 V)	77
<b>Figura 46:</b> Porcentaje de extracción de cromo durante el proceso de electrodiálisis (Muestra: Agua Industrial, 100 L/h, 20 V)	83
<b>Figura 47:</b> Variación del amperaje durante la tercera utilización de la solución del tanque TC en el tratamiento del efluente de la industria de cromado (100 L/h y 20 V)	86
<b>Figura A-1:</b> Curva de calibración N° 1	96
<b>Figura A-2:</b> Curva de calibración N° 2	96
<b>Figura C-1:</b> Variación de la conductividad en función del tiempo (Muestra Cr(III), 20 V, 100 L/h)	102
<b>Figura C-1:</b> Variación de la conductividad en función del tiempo (Muestra Cr(VI), 20 V, 100 L/h)	102
<b>Figura E-1:</b> Curva de calibración para el análisis de cromo	107
<b>Figura E-2:</b> Método de adición estándar para el análisis de cromo	107
<b>Figura G-1:</b> Curva de calibración para el análisis de Cr(VI) por espectroscopia UV-Vis	110

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1:</b> Porcentaje de pureza y de impurezas presentes en el ácido crómico empleado en el Cromado	9
<b>Tabla 2:</b> Líneas de Resonancia para el Cromo	38
<b>Tabla 3:</b> Métodos desarrollados para la determinación de Cromo por Espectroscopia de Absorción Atómica	39
<b>Tabla 4:</b> Reactivos Utilizados para los Análisis	55
<b>Tabla 5:</b> Características del Electrodiализador Asahi Glass Co	57
<b>Tabla 6:</b> Características analíticas de la Curva e Calibración	65
<b>Tabla 7:</b> Consumo de energía en función del voltaje aplicado	75
<b>Tabla 8:</b> Propiedades físico-químicas del efluente de la industria de cromado	76
<b>Tabla 9:</b> Características analíticas de calibrado del cromo aplicando FAAS	80
<b>Tabla 10:</b> Características analíticas de la curva de calibrado del cromo aplicando espectroscopia UV-Vis	82
<b>Tabla 11:</b> Concentración de cromo total de las muestras tomadas durante el proceso de electrodiálisis	82
<b>Tabla 12:</b> Propiedades físico-químicas de la solución concentrada del proceso de electrodiálisis	84
<b>Tabla B-1:</b> Amperaje durante la electrodiálisis de las muestras de cromo aplicando 10 V, 20 V y 30 V	97
<b>Tabla B-2:</b> Conductividad obtenida para cada muestra aplicando 10 V, 20 V y 30 V	98
<b>Tabla B-3:</b> pH obtenido para cada muestra aplicando 10 V, 20 V y 30 V	99
<b>Tabla B-4:</b> Concentración de cromo en las muestras tomadas durante el proceso de electrodiálisis (Muestra: Cr(III) y Cr(VI) y una mezcla de ambos aplicando 10 V, 20 V y 30 V)	100
<b>Tabla C-1:</b> Muestras tomadas durante el proceso de electrodiálisis aplicando 100 L/h	101

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

y 200 L/h

<b>Tabla C-2:</b> Conductividad obtenida para cada muestra aplicando 100 L/h y 200 L/h	102
<b>Tabla C-3:</b> pH obtenida para cada muestra aplicando 100 L/h y 200 L/h	103
<b>Tabla C-4:</b> Concentración de cromo en las muestras tomadas durante el proceso de electrodiálisis (Muestra: Cr(III) y Cr(VI) y una mezcla de ambos aplicando 100 L/h y 200 L/h)	104
<b>Tabla D-1:</b> Muestras tomadas durante el proceso de electrodiálisis del agua residual aplicando 20 V y 100 L/h	105
<b>Tabla D-2:</b> Conductividad y pH obtenidos para cada muestra de agua residual aplicando 20 V y 100 L/h.	105
<b>Tabla D-3:</b> Concentración de cromo en las muestras tomadas durante el proceso de electrodiálisis del agua residual aplicando 20 V y 100 L/h	106

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

## INTRODUCCIÓN

La industria de Galvanoplastia se encarga de depositar por vía electroquímica finas capas de metal sobre la superficie de una pieza sumergida en una solución de iones metálicos tales como: cromo, níquel, cadmio, etc. Este recubrimiento le brinda a la pieza características como brillo, dureza, resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión (1). Las descargas de las aguas residuales de este tipo de industrias, en especial la de cromado, se caracterizan por poseer una carga contaminante toxica debido a la naturaleza de los reactivos químicos involucrados en el proceso y debido a la naturaleza tóxica de los metales que conforman el baño electrolítico en sí. La industria de cromado representa, dentro de las industrias de galvanoplastia, una de las más contaminantes debido a que sus efluentes poseen importantes concentraciones de cromo hexavalente (2).

Como es bien sabido, el cromo hexavalente se caracteriza por afectar la vida acuática y las plantas, dañar la estructura de los suelos, ser altamente cancerígeno y mutagénico por lo que la descarga indiscriminada de los efluentes de este tipo de industrias directamente al medio ambiente representa un riesgo potencial al ecosistema y a la salud de los seres humanos expuestos al mismo (3; 4).

En vista de la sensibilidad ambiental que surge de las consecuencias de la descarga de estos efluentes directamente al medio ambiente y en vista de las regulaciones ambientales que se hacen cada día más estrictas, se han propuesto una gran variedad de técnicas como posibles alternativas para el tratamiento de este tipo de efluentes. Entre las alternativas propuestas se pueden conseguir documentadas: la precipitación química, la adsorción con carbón y tratamientos biológicos, con los cuales no se han alcanzado resultados completamente satisfactorios, ya sea porque el tratamiento genera nuevos residuos difíciles

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

de disponer o porque la concentración alcanzada no es lo suficientemente baja como para cumplir con las regulaciones establecidas (5). Sin embargo, al revisar la documentación de los últimos años, las investigaciones se enfocan al estudio de la utilización de membranas como alternativa de tratamiento, en especial, el uso de la electrodiálisis. La electrodiálisis es una técnica de separación que utiliza membranas selectivas a iones dispuestas de manera alternativa en una pila de electrodiálisis a través de la cual se aplica una corriente continua que promueve el transporte de los iones a través de las membranas (6). Ésta técnica de separación ha sido ampliamente utilizada en la desalinización de agua salobre, en la obtención de sal a partir de agua de mar, en la remoción de ácidos y sales de soluciones y ha mostrado muy buenos resultados en el tratamiento de aguas sintéticas preparadas con distintos metales (7). Considerando que el proceso de tratamiento es bastante simple y en vista de los resultados obtenidos en el tratamiento de aguas sintéticas de otros metales, la electrodiálisis parece ser una excelente alternativa en el tratamiento de las aguas residuales de la industria de cromado, permitiendo purificar las aguas residuales, evitando el impacto ambiental que las mismas generan, pudiendo recuperar el metal que se pierde en estos efluentes el cual representan una porcentaje importante del cromo total utilizado en los baños de cromado.

El propósito de éste estudio es determinar la efectividad de la electrodiálisis en el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria de cromado, con el fin de determinar si ésta técnica permite reducir la concentración de cromo en éstas aguas de manera que cumplan con las normas ambientales establecidas. De esta manera se reduciría el impacto ambiental que tiene las descargas de éste tipo de efluentes con altas concentraciones de cromo hexavalente principalmente. Para tal fin se estudiará inicialmente el comportamiento que tienen aguas sintéticas de cromo hexavalente y trivalente sometidas a electrodiálisis. Este estudio permitirá determinar las variables óptimas de operación (voltaje y velocidad de flujo). Aplicando las variables óptimas de operación, se analizará

Licencia Creative Commons:

posteriormente una muestra de agua residual de una industria de cromado con el fin de determinar la efectividad de la electrodiálisis en la purificación de la misma, además de evaluar la posibilidad de recuperar el metal para ser recirculado a los baños de cromado.

Para analizar las muestras se hará uso de diferentes técnicas analíticas, en especial la espectroscopia de absorción atómica en llama la cuál es una técnica sencilla que ha sido ampliamente utilizada en la determinación de cromo (8) y otros metales en matrices industriales debido a ser una técnica que proporciona bajos límites de detección, alta sensibilidad y buena reproducibilidad .

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

## CAPITULO I: MARCO TEÓRICO

### 1.1 RECUBRIMIENTO ELECTROLÍTICO

El recubrimiento electrolítico consiste en depositar una capa delgada de metal por vía electroquímica, sobre piezas metálicas o plásticas con el fin de modificar las propiedades de la superficie de las mismas, ya sea por motivos decorativos o funcionales. En general, puede proporcionar brillo, resistencia a la corrosión, al ataque de sustancias químicas, a la fricción y al rayado, mejorar propiedades eléctricas, propiedades ópticas y ofrecer sustrato de anclaje de pinturas. Este procedimiento también se conoce como Galvanoplastia (1).

El recubrimiento electrolítico se lleva a cabo en tres etapas fundamentales, la primera consiste en la preparación de la superficie para recibir los sustratos metálicos, la segunda se basa en el proceso de recubrimiento propiamente dicho y la tercera es una etapa donde se le da el acabado deseado a la pieza. Todas estas etapas garantizan la buena adherencia del recubrimiento (2; 9).

#### 1.1.1 PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE

La preparación de la superficie incluye los primeros baños químicos de la pieza con el fin de asegurar una superficie apta para recibir el recubrimiento electrolítico. Está constituida fundamentalmente por tres etapas: tratamiento mecánico, desengrase y decapado.

**a) Tratamiento Mecánico:** en esta etapa se eliminan las imperfecciones físicas de la pieza a través de equipos como vibradores o sistemas de bandas abrasivas, encargados de pulir la superficie de la misma.

**b) Desengrase:** esta etapa tiene por objetivo eliminar las grasas y aceites presentes en la superficie del material a recubrir, provenientes de la cera empleada en el

Licencia Creative Commons:

tratamiento mecánico y de los aceites protectores empleados para conservar las piezas durante su almacenamiento o traslado. El procedimiento de desengrase puede llevarse a cabo de varias maneras, una de ellas, aunque poco empleada debido a los riesgos que supone para la salud laboral y el ambiente, consiste en la utilización de solventes orgánicos como por ejemplo kerosene, glicoles, etc., los cuales son capaces de remover las grasas pesadas. Otra manera, consiste en emplear soluciones alcalinas cuya acción limpiadora se debe a la saponificación de las grasas. Entre los disolventes alcalinos más empleados se encuentran: la sosa caústica, los jabones, el carbonato sódico, los fosfatos y los silicatos alcalinos. En otros casos, dependiendo del tipo de grasa o aceite presentes, se pueden emplear desengrases ácidos u otros procesos más avanzados tales como desengrase electrolítico o ultrasonido.

Finalizada la etapa de desengrase, la pieza es sometida a un proceso de enjuague para remover la solución de desengrase empleada y así evitar el arrastre de las mismas a las etapas siguientes (2; 9).

- c) **Decapado:** la etapa de decapado consiste en eliminar las capas de óxido formadas en la superficie del metal debido al contacto entre éste y la atmósfera. En ésta etapa, normalmente la pieza se sumerge en una solución alcalina conformada por hidróxidos y carbonatos que comprenden el mayor porcentaje de la solución, mezclados con aditivos orgánicos o inorgánicos que promueven un mejor decapado. También puede sumergirse en una solución ácida que puede estar constituida por ácidos como el sulfúrico, el fluorhídrico o el clorhídrico en una proporción del 50%, donde el ácido se encuentra debidamente diluido para evitar el ataque excesivo a la pieza. Se prefiere emplear ácido sulfúrico o clorhídrico para la eliminación de dichos óxidos.

Durante el proceso de decapado, los óxidos metálicos son disueltos por la acción del ácido pasando a la disolución, por lo tanto el baño se va enriqueciendo en dichos óxidos mientras se va empobreciendo en ácido libre, por lo que el rendimiento del proceso va disminuyendo con el tiempo y se hace necesario reemplazar el baño agotado.

Al igual que en la etapa de desengrase, una vez finalizado el decapado la pieza se enjuaga en un tanque de agua para evitar la contaminación de los baños siguientes y para que la capa de ácido que permanece adherida a la superficie de la pieza no continúe con el ataque al metal (2; 9).

### 1.1.2 TRATAMIENTO

La etapa de tratamiento es la etapa de recubrimiento electrolítico propiamente, y es aplicada una vez que se ha adecuado la superficie para lograr una deposición efectiva. El recubrimiento se lleva a cabo en un reactor electrolítico el cual está constituido por un ánodo generalmente de plomo, un cátodo donde se ubica el objeto a ser recubierto, una fuente de energía continua y una solución electrolítica que, dependiendo del tipo de recubrimiento deseado puede ser de: oro, plata, cromo, cobre, níquel, estaño ó zinc. Una vez que la fuente de energía proporciona un potencial eléctrico al sistema, el cátodo empieza a recibir los iones metálicos liberando a su vez electrones y dejando el metal en su superficie en estado metálico. La Figura 1 muestra una vista en planta de una unidad de recubrimiento electrolítica (2; 9).

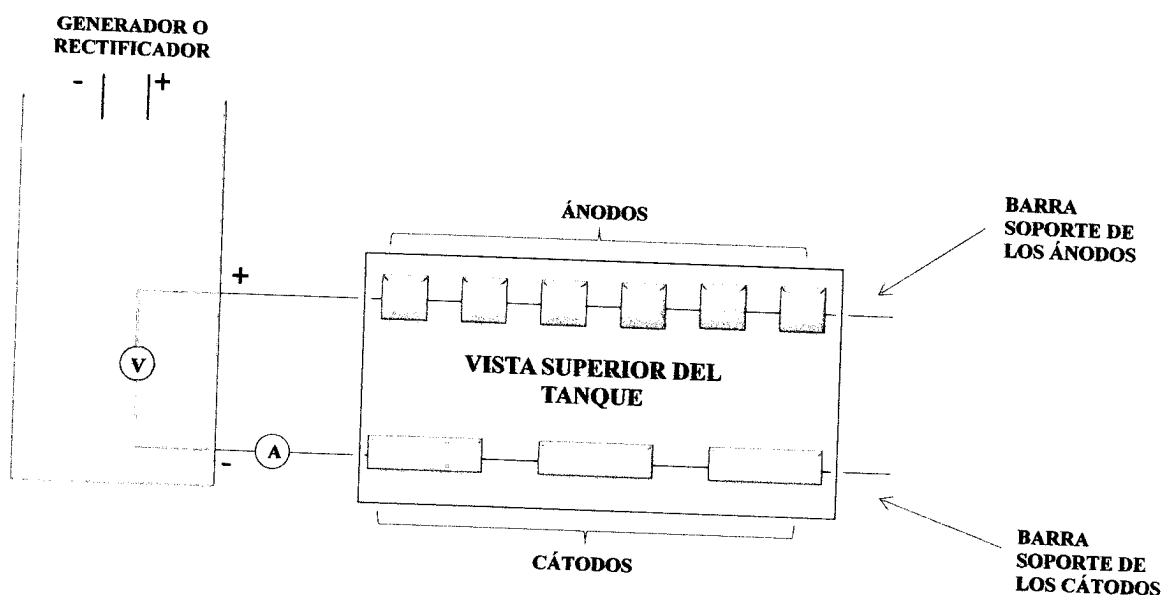


Figura 1: Proceso de Recubrimiento Electrolítico.

### 1.1.3 ACABADO

Luego del proceso de recubrimiento, las piezas se enjuagan en tanques con agua con el fin de eliminar los residuos procedentes del baño anterior. Una vez que la superficie se encuentra libre de dichas impurezas, las piezas se secan para eliminar el agua residual proveniente del proceso de enjuague, posteriormente se cubre su superficie con una capa de laca y se prosigue al embalaje (2; 9).

## 1.2 RECUBRIMIENTO ELECTROLÍTICO CON CROMO (CROMADO)

El recubrimiento electrolítico con cromo es ampliamente utilizado en la industria para proteger los metales de la corrosión y mejorar su aspecto, proporcionándole brillo, dureza, resistencia al desgaste y bajo coeficiente de fricción.

Existen dos tipos principales de cromado: el *cromado decorativo* y el *cromo duro*. El *cromado decorativo* consiste en un depósito delgado de cromo ( $0.25 - 0.75\mu\text{m}$ ) aplicado a un sustrato metálico o plástico con el fin de proporcionarle una apariencia brillante y una superficie resistente a la corrosión. Los mejores resultados para este tipo de cromado se

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

obtienen cuando el cromo se deposita sobre una superficie recubierta previamente de níquel o cobre. Comúnmente es aplicado en piezas para automóviles, grifería, muebles metálicos y bicicletas. Por otro lado, el *cromado duro* consiste en un depósito de un espesor de al menos 4 o 6  $\mu\text{m}$ , lo que le proporciona a la pieza propiedades especiales, incluyendo resistencia al calor, al desgaste, a la corrosión y la erosión y bajo coeficiente de fricción. El cromado duro posee muchas aplicaciones industriales, es empleado en la industria de aeronáutica, de motores, de herramientas de corte, de calibres, de moldes plásticos y en algunas industrias de utensilios domésticos (1; 10).

Para llevar a cabo el proceso de cromado, la pieza a tratar se somete al proceso de preparación de la superficie mencionado en el apartado 1.1.1. Una vez efectuado éste proceso ya se está en condiciones de iniciar el proceso de deposición. La pieza se cuelga dentro de un tanque electrolítico a través de alambres o perchas y se sumerge en una solución que contiene el metal que va a ser depositado. Dicha solución recibe el nombre de solución electrolítica. A la pieza de trabajo se conecta un electrodo apropiado de bajo voltaje y a éste último una fuente de alimentación de corriente continua, convirtiéndose en el cátodo del sistema. El ánodo consiste, usualmente, en una barra de plomo sumergida al igual que el cátodo en la solución electrolítica. Una vez encendida la corriente, el metal es depositado sobre la pieza que constituye el cátodo, liberándose hidrógeno gaseoso en el mismo y oxígeno en el ánodo (11).

La solución electrolítica en la que están sumergidos el cátodo y el ánodo está conformada esencialmente por dos reactivos. El primero de ellos es el ácido crómico. El cromo que va a ser depositado es introducido al baño en forma de trióxido de cromo ( $\text{CrO}_3$ ) comúnmente llamado ácido crómico. El mismo es de un color marrón rojizo, higroscópico, soluble en agua y produce una solución principalmente constituida por ácido crómico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) al reaccionar con agua. El trióxido de cromo empleado en la preparación de los

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

baños de cromo debe ser de alta pureza (no menor del 99%). En la Tabla 1 se muestran las impurezas encontradas en un análisis de calidad para el mismo.

**Tabla 1:** Porcentaje de pureza y de impurezas presentes en el ácido crómico empleado en el Cromado (9).

<b>Trióxido de Cromo (CrO<sub>3</sub>)</b>	<b>99.2%</b>
<b>Sulfatos</b>	<b>0.15%</b>
<b>Cromo trivalente (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>	<b>0.15%</b>
<b>Hierro</b>	<b>0.03%</b>
<b>Insolubles</b>	<b>0.12%</b>
<b>Humedad</b>	<b>0.35%</b>

El segundo constituyente es el catalizador. En los baños es necesaria la adición de uno o más radicales ácidos los cuales actúan como catalizador para la deposición del cromo ya que incrementan el rendimiento catódico de la reacción. Los radicales ácidos comúnmente usados son el sulfato, en forma de ácido sulfúrico o sulfato de sodio, y el fluoruro, éste último generalmente en forma de un complejo de fluoruro como lo es el hexafluoruro de silicio (SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>). No se acostumbra la utilización de fluoruros simples ya que son tan eficaces en cantidades tan pequeñas que su control se hace muy difícil. Por cada gramo de sulfatos que se requiere como catalizador en un baño de cromado se emplea una cantidad equivalente de 0,25g de fluoruros simples. Adicionalmente, el ácido fluorhídrico que se forma cuando dichos fluoruros entran en contacto con un baño de ácido crómico fuerte es muy inestable y peligroso para actuar como catalizador.

La concentración de los catalizadores empleados juega un papel muy importante en el éxito de la deposición de cromo sobre una pieza determinada. Un contenido demasiado alto de catalizador dará lugar a una deposición parcial con un poder de penetración pobre o no

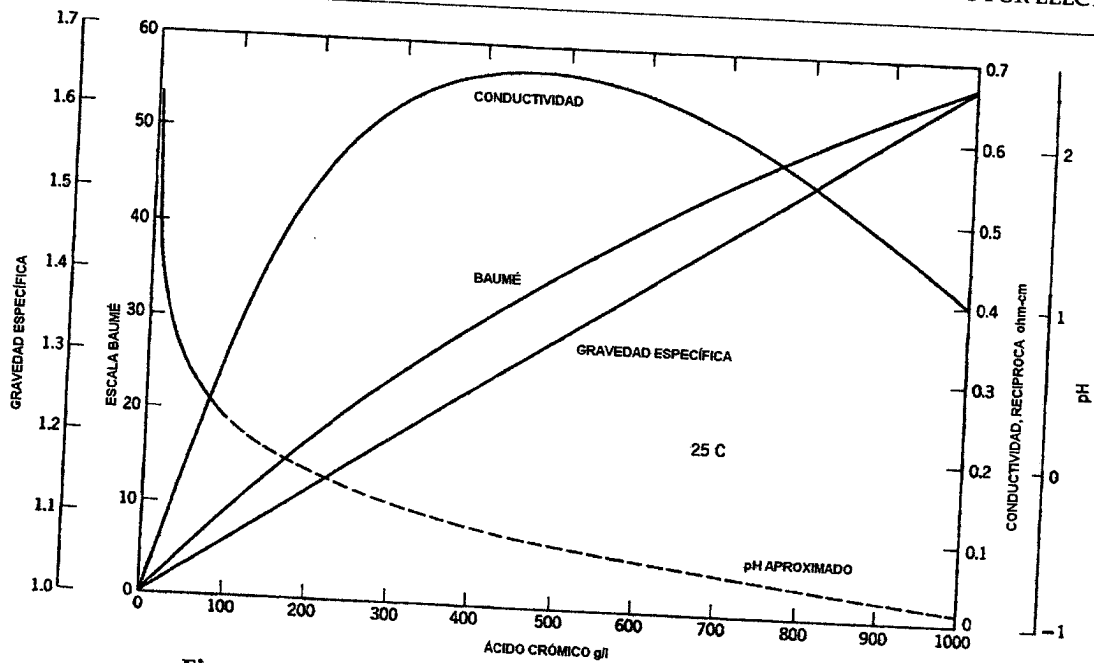
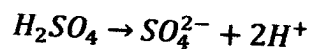
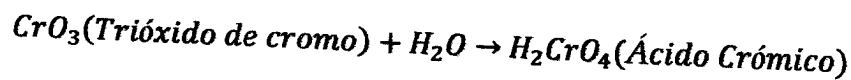


Figura 2: Propiedades físicas de las soluciones de ácido crómico (1).

### 1.2.1 PREPARACIÓN DEL BAÑO DE CROMO Y MECANISMO DE ELECTRODEPOSICIÓN

Para preparar el baño de cromo, se disuelve, en un tanque de plástico o en un tanque forrado en plomo el trióxido de cromo en agua destilada a 60°C. Posteriormente se efectúa una decantación con el fin de eliminar cuerpos extraños arrastrados en la manipulación del producto. La adición del ácido sulfúrico se hace mezclándolo previamente con varios litros de baño y, posteriormente se integra a toda la disolución agitándolo continuamente. No se añade directamente al baño debido a la lentitud con que se difunde en el líquido. Considerando las reacciones que ocurren y las condiciones de concentración el pH de la solución obtenida es de 0.22.

Las reacciones que tienen lugar al preparar el baño son las siguientes:



Licencia Creative Commons:

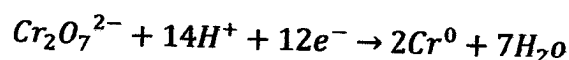
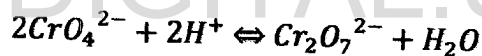
Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

A pesar que al  $\text{CrO}_3$  se le asigna comúnmente el nombre de ácido crómico comercialmente, éste no es realmente ácido crómico, en realidad es trióxido de cromo o cromo anhidro el cual al disolverse en agua se convierte en ácido crómico. Una vez formado dicho ácido y al aplicar el voltaje apropiado, comienza el proceso de electrodeposición ocurriendo una serie de reacciones que conllevan a la deposición del cromo metálico sobre la pieza de interés. Las reacciones que tienen lugar durante el proceso de deposición de muestran a continuación:

### 1.2.2 REACCIONES QUE OCURREN EN EL CÁTODO

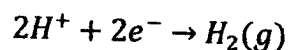
#### Reacciones de Deposición:

- a) Reducción de Cr (VI) a  $\text{Cr}^0$ : inicialmente se establece un equilibrio entre el ión cromato, proveniente del ácido crómico, y el ion dicromato, el cual a su vez es reducido a cromo metálico como se muestra en las siguientes reacciones (12).



#### Reacciones secundarias:

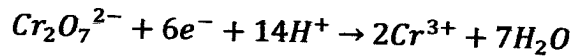
- b) Evolución de hidrógeno: paralelo a las reacciones de deposición ocurren una serie de reacciones indeseadas. Una de ellas consiste en la formación de hidrógeno neutro el cual abandona la solución en forma de gas. Este gas puede quedar atrapado durante el proceso de cromado causando stress a la pieza tratada provocando en consecuencia grietas en la misma cuando éste gas defina rutas de escape del depósito donde quedó atrapado. La reacción que tiene lugar es la siguiente (12):



Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

- c) Reducción de Cr(VI) a Cr(III): otra reacción indeseada consiste en la formación de Cr(III) que no llega a ser reducido a cromo metálico y por lo tanto es considerado un contaminante en la solución como se muestra en la reacción siguiente (12):



El Cr (III) contribuye a la resistencia de la solución al flujo de la corriente, lo que implica que el rectificador deberá suministrar mayor tensión para lograr el amperaje deseado.

Todo el proceso de cromado, con sus respectivas reacciones se esquematiza en la Figura 3.

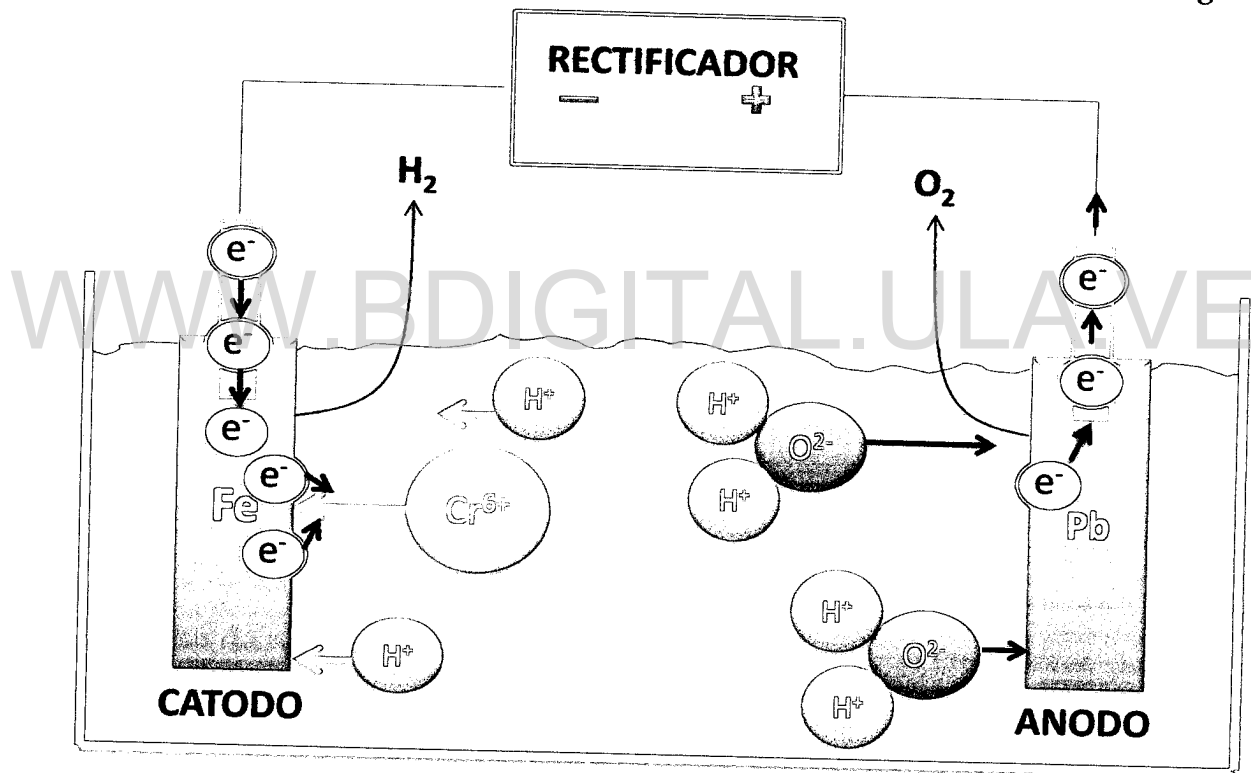


Figura 3: Esquema de reacción del proceso de cromado (12).

### 1.2.3 REACCIONES QUE OCURREN EN EL ÁNODO

Durante el proceso de cromado ocurren las siguientes reacciones en el ánodo.

### 1.3 LA ELECTRODIÁLISIS

La electrodiálisis es una operación básica que utiliza membranas intercambiadoras de iones que permiten separar sustancias iónicas en disolución al aplicar una diferencia de potencial. En dichas membranas, grupos cargados positiva o negativamente se unen al núcleo del polímero que constituye la matriz de la membrana. Estos grupos cargados funcionan excluyendo los iones de igual carga de la membrana, lo que significa que, si la membrana es aniónica y tiene unida a ella grupos positivos, los iones cargados positivamente serán excluidos pero será totalmente permeable a los iones cargados negativamente. De igual manera, si la membrana es catiónica y tiene unida a ella grupos negativos, los iones cargados negativamente serán excluidos de la membrana mientras que los positivos pasarán fácilmente como se ilustra en la Figura 4. En ésta figura se observa cómo una membrana catiónica con grupos carboxílicos unidos a ella es permeable a cationes como el sodio, pero es impermeable a aniones como el cloruro (14; 6).

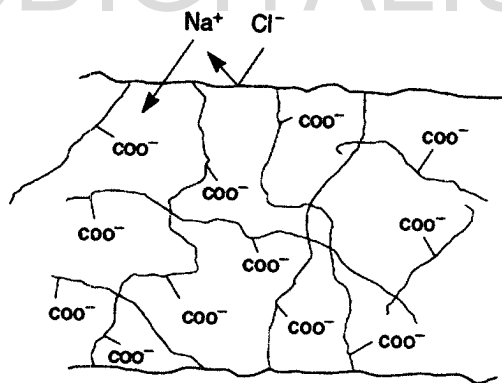


Figura 4: Membrana catiónica con grupos carboxílicos unidos a ella (14).

Existen diferentes arreglos para un equipo de electrodiálisis, el arreglo más común es el llamado *arreglo de pilas de membranas*. El mismo está formado por un número de membranas aniónicas y catiónicas las cuales se disponen alternadamente entre el ánodo y el cátodo. Cada par de membranas aniónicas y catiónicas se conocen como *par de celda*.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Comúnmente más de 100 pares de celdas se instalan en un arreglo similar al filtro de placas y marcos en una pila. A través de las celdas se bombea constantemente una solución salina mientras que un potencial eléctrico se aplica entre los dos electrodos. Los cationes de la solución, cargados positivamente, penetrarán fácilmente la membrana de intercambio catiónico y serán retenidos en la membrana de intercambio aniónico. Por el contrario, los aniones, cargados negativamente, penetrarán fácilmente la membrana de intercambio aniónico y serán retenidos en la membrana de intercambio catiónico. El resultado final de la migración de los iones es el agotamiento de los mismos en unos compartimientos y el incremento de los mismos en los compartimientos adyacentes. La solución que se concentra en iones durante el proceso de electrólisis se conoce como *concentrado* y la solución en la que disminuye la concentración de iones se conoce como *diluido*. La Figura 5 muestra el proceso de remoción de iones del agua por electrodiálisis, una de las aplicaciones más importantes de esta técnica (14; 6).

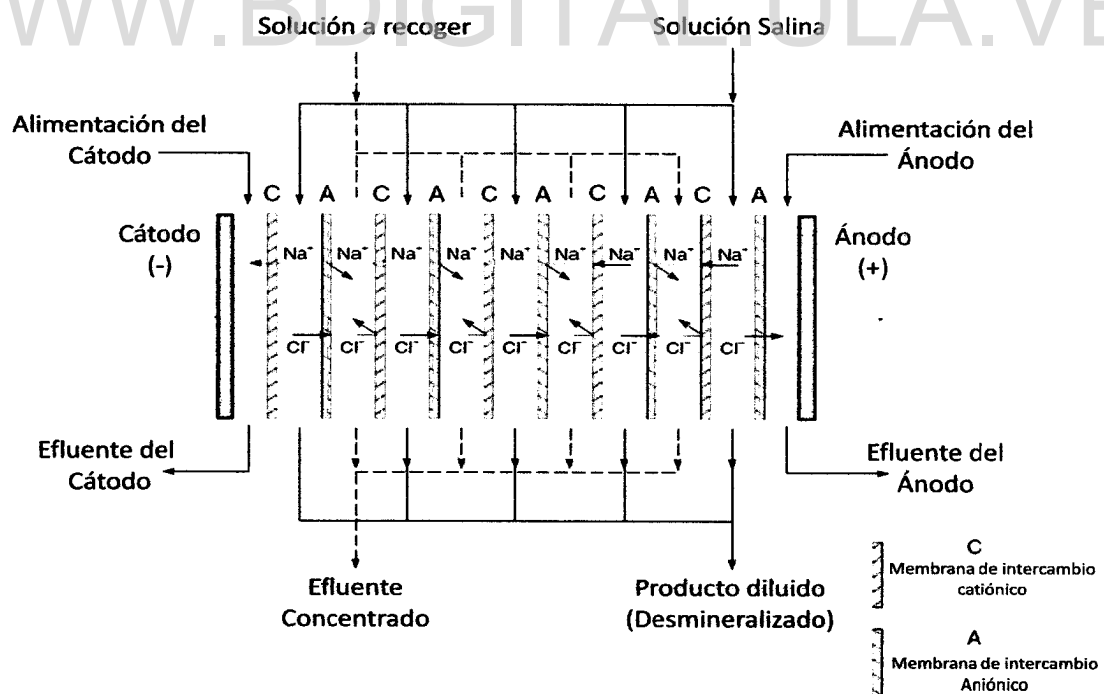


Figura 5: Diagrama ilustrativo del proceso de electrodiálisis para la remoción de iones sodio y cloruros del agua.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Los componentes principales que constituyen un módulo de electrodiálisis son: electrodos, membranas, espaciadores, juntas, circuito hidráulico. Estos componentes se ubican dentro de un módulo de electrodiálisis como se muestra en la Figura 6.

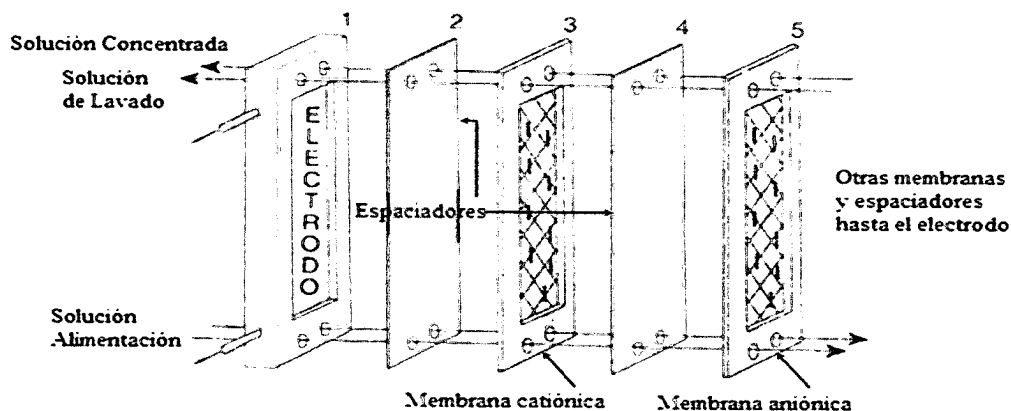


Figura 6: Esquema de un Módulo de Electrodiálisis.

### 1.3.1 ELECTRODOS

Los electrodos son los responsables de proporcionar el campo eléctrico necesario para que se produzca el proceso de electrodiálisis. Están formados por dos planchas rectangulares de diferente material metálico, según corresponda al ánodo o al cátodo, a los cuales se les soldarán en su centro geométrico dos cilindros macizos para conectar los bornes de la fuente de alimentación. Los más utilizados son:

- DSAs (Dimensional Stable Anode) y Pt/Ti como ánodos.
- Acero inoxidable como cátodo.
- Grafito, Pt/Ti y niobio platinizado en la electrodiálisis reversible (15; 7)

### 1.3.2 MEMBRANAS

En electrodiálisis se utilizan membranas intercambiadoras de iones fabricadas en forma de láminas, cuyo espesor está comprendido entre 0.5 y 1 mm aproximadamente.

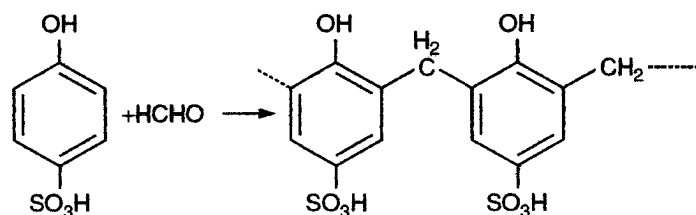
Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Dichas membranas se clasifican comercialmente según su estructura y su procedimiento de preparación, en dos grandes grupos: membranas homogéneas y membranas heterogéneas (16).

Las *membranas de intercambio iónico homogéneas* normalmente se obtienen mediante algún tipo de reacción, para con posterioridad a la generación del intercambiador, disponerlo como una fase continua laminar en forma de película delgada.

Las membranas de intercambio iónico homogéneas pueden ser obtenidas a través de diferentes procedimientos. Uno de ellos es la elaboración de las membranas a partir de reacciones simples de condensación de monómeros. Las primeras membranas elaboradas aplicando esta técnica fueron preparadas a partir de fenol por policondensación con formaldehído. El fenol es tratado con ácido sulfúrico concentrado a 80°C permitiendo la formación de ácido fenilsulfónico. Éste ácido se hace reaccionar con formaldehído en agua inicialmente a -5°C durante 30 min y luego a 85°C por varias horas. Luego la solución se enfría hasta temperatura ambiente formando una película a la cual se le retira el exceso de monómero lavando la misma con agua. La estabilidad mecánica y la capacidad de intercambio iónico de las resinas de condensación obtenidas por ésta técnica son modestas, por lo que se prefiere la aplicación de otros métodos para obtener las membranas homogéneas. A continuación se muestra un esquema de las reacciones (14; 17):



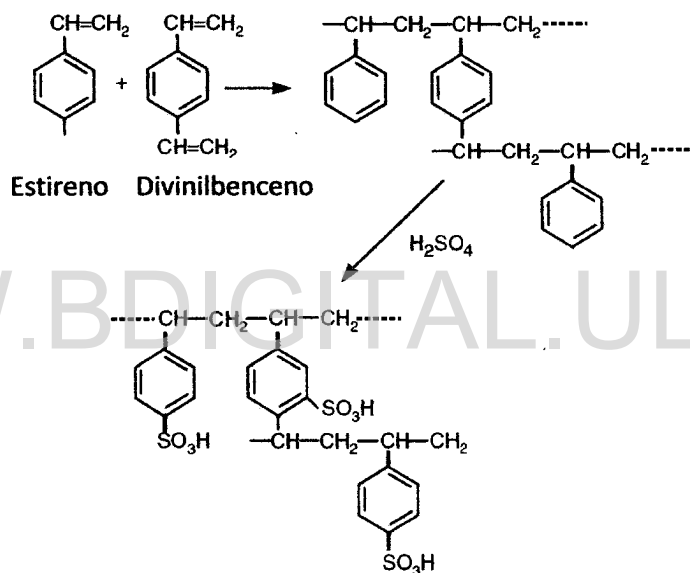
Otra manera de obtener membranas de intercambio catiónico o aniónico consiste en preparar una base entrecruzada de la membrana y cargarla posteriormente mediante una reacción apropiada. En el caso de membranas catiónicas, típicamente el proceso de

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

preparación consiste en una mezcla 60:40 de estireno y divinilbenceno. Ésta mezcla es colocada sobre una tela la cual se ubica entre dos platos y es llevada a un horno para formar la matriz de la membrana. Posteriormente la membrana es sulfonada con ácido sulfúrico al 98%.

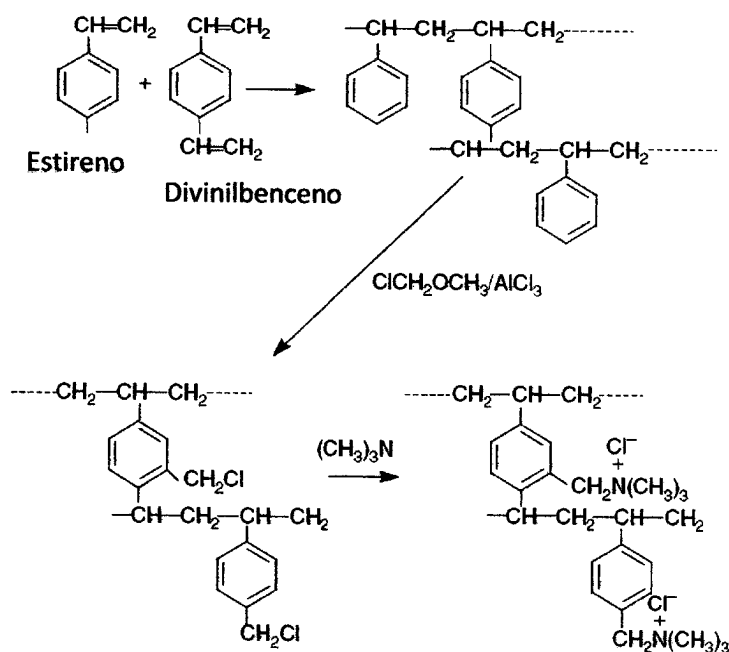
El grado de hinchazón de la membrana es controlado variando la concentración de divinilbenceno en la mezcla inicial, lo que permite controlar la densidad de la reticulación de la matriz. A continuación se muestra las reacciones químicas que se desarrollan durante este proceso (14; 17):



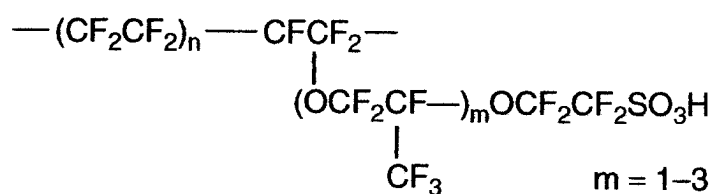
Con este mismo procedimiento pueden ser preparadas también membranas de intercambio aniónico tratando la mezcla de estireno/divinilbenceno con monoclorometil eter y cloruro de aluminio con el fin de introducir grupos clorometilos en el anillo bencénico. Posteriormente se trata con trimetilamina para formar aminas cuaternarias como se muestra a continuación (14; 17):

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)



Por otra parte, Dupont desarrolló una importante categoría de polímeros de intercambio iónico conocidas comercialmente como Nafion®. El polímero base es obtenido por polimerización de fluoruro sulfinol vinil eter con tetra fluoruro de etileno. El copolímero formado es extruido como una película de 120  $\mu\text{m}$  de espesor y los grupos sulfonyl fluoruros son hidrolizados para formar grupos de ácido sulfónico como se muestra a continuación (14; 17):



Asahi Chemical y Tokuyama Soda adicionalmente han desarrollado una química similar a la propuesta por Dupont en la cual los grupos  $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  son reemplazados por ácidos carboxílicos. En estos polímeros, la base es extremadamente hidrofóbica mientras que los grupos ácidos cargados son fuertemente polares. Debido a que los polímeros no están entrecruzados se produce alguna separación de fase en diferentes dominios. Los dominios

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

de polímeros hidrofóbicos proveen una matriz sin hinchazón asegurando la integridad de la membrana. Los dominios iónicos hidrofílicos absorben agua y forman pequeñas agrupaciones distribuidas a través de la matriz de los perfluoropolímeros. Ésta configuración minimiza la interacción hidrofóbica de los iones y el agua con la base de la membrana y minimiza también la repulsión electrostática de los grupos sulfonatos cercanos. La siguiente Figura ilustra el modelo de agrupaciones desarrollado por Asahi Chemical y Tokuyama Soda (14; 17).

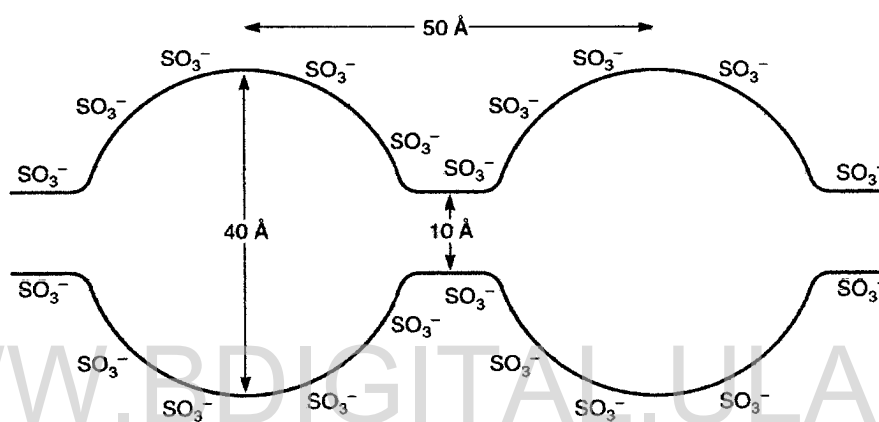


Figura 7: Esquema del modelo de agrupaciones usado para describir la distribución de los grupos sulfonatos en una membrana del tipo perfluorocarbono (14).

Las *membranas de intercambio iónico heterogéneas* están constituidas de resinas intercambiadoras de iones, por ejemplo esferas de unos 100  $\mu\text{m}$  de diámetro, obtenidas por polimerización en emulsión, mezcladas con un agente ligante de tal modo que en un medio inerte se asegure su dispersión y también su cohesión mecánico-eléctrica. Son endurecidas sobre una superficie tipo malla entrecruzada.

Las membranas heterogéneas han sido producidas principalmente por un gran número de fábricas japonesas. Las membranas más simples están constituidas por partículas muy finas de intercambio catiónico o aniónico dispersadas uniformemente sobre polipropileno. Luego, una película de éste material es extruida para formar la membrana.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Las propiedades mecánicas de este tipo de membranas son pobres. Un tipo de membrana más estable puede fabricarse a partir de plastisol. Se prepara una mezcla en partes iguales de PVC, monómero de estireno y un agente de entrecruzado en un solvente de dioctilftalato. Ésta mezcla es colocada y polimerizada en forma de una película. Posteriormente, los grupos de estireno son sulfonados, tratándolos con ácido sulfúrico concentrado con el fin de formar una estructura muy fina, dispersa y heterogénea de poliestireno sulfonado en una matriz de PVC lo que proporciona una dureza y una fuerza particular a la membrana (14; 17).

### 1.3.3 ESPACIADORES

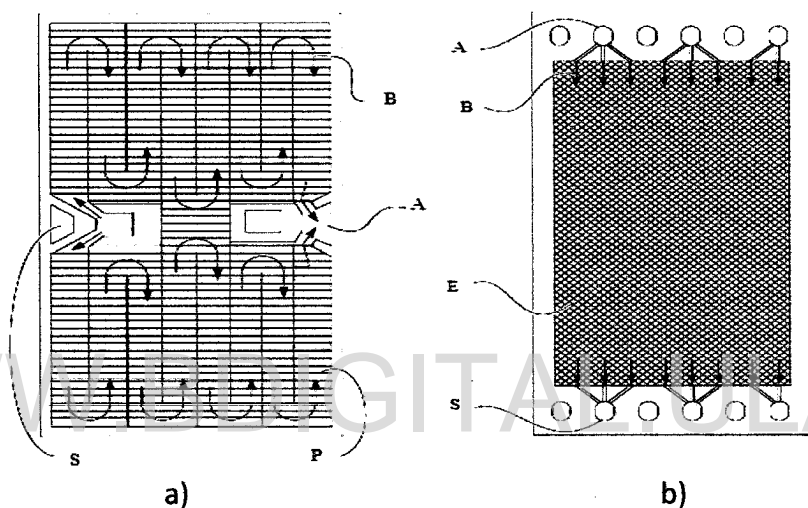
Los espaciadores son elementos en forma de malla fabricados de un material plástico como el poliestireno y el poliéster, los cuales se ubican entre cada par de membranas en un sistema de electrodiálisis como se muestra en la Figura 6. Los espaciadores son los responsables de proporcionar los canales de flujo a través de los que fluyen las disoluciones, además de generar turbulencias con el fin de aumentar el transporte iónico por convección. Son los encargados de sellar las celdas y de soportar las membranas.

Existen dos tipos básicos de espaciadores, los cuales se diferencian en el recorrido que la disolución experimenta por el interior de los compartimientos del módulo. El primero de ellos son *los espaciadores de flujo tortuoso* (Figura 8a) los cuales forman un solo conjunto con la junta y está diseñado para obligar a la disolución a recorrer un largo camino serpenteante entre la entrada y la salida, a través de unos canales que contienen bandas cruzadas para facilitar el flujo turbulento. El objetivo es proporcionar un elevado tiempo de residencia con el fin de incrementar el porcentaje de desalinización por paso. Tiene la desventaja de generar caídas de presión de 5 a 6 bares debido al largo recorrido de la disolución y a las velocidades lineales las cuales se encuentran comprendidas entre 30 y 60 cm. S<sup>-1</sup>. El segundo tipo de espaciadores son los *espaciadores de flujo laminar* (figura 8b).

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

En este tipo de espaciadores el sellado de los compartimientos se logra gracias a una junta externa, mientras que la malla de plástico interna se usa como espaciador e impide el contacto entre las membranas (Figura 8b). La disolución fluye directamente entre la entrada y la salida, ambas situadas sobre la junta pero en lados opuestos. Las velocidades lineales de flujo están comprendidas entre 5 y 10  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$  y la caída de presión entre 1 y 2 bares. Consecuentemente, el consumo energético asociado al bombeo es inferior al del tipo tortuoso (7).



**Figura 8:** Tipos de espaciadores. a) de flujo tortuoso; b) de flujo laminar. A: entrada de la disolución de alimentación, B: camino del flujo, E: malla espaciadora de plástico, P: promotores de turbulencia, S: salida de la disolución del producto.

#### 1.3.4 JUNTAS

Las juntas son elementos de Vitón®, Silicona, PVC, etc., que tienen por función evitar las fugas del electrolito en la celda y evitar la mezcla de las corrientes que fluyen por los compartimientos concentrados y diluidos. Deben mostrar una alta estabilidad química así como resistencia mecánica con el fin de minimizar la distancia entre membranas para reducir el consumo específico de energía (7).

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

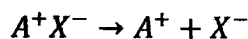
### 1.3.5 CIRCUITO HIDRÁULICO

El circuito hidráulico está constituido por:

- Tres tanques que contienen disoluciones de: diluido, concentrado y de lavado de los electrodos.
- Tres bombas responsables del flujo de las disoluciones antes mencionadas.
- Cuatro rotámetros de control del caudal impulsado.
- Tuberías encargadas de la unión de los dispositivos anteriores (15).

### 1.3.6 CONFIGURACIONES DE UNA CELDA DE ELECTRODIÁLISIS

Las celdas unitarias que se encuentran apiladas entre los electrodos de un modulo de electrodiálisis pueden configurarse de diferentes maneras. Existen celdas de dos, tres y cuatro compartimientos. Las *celdas de dos compartimientos* están constituidas por una membrana de intercambio aniónico, una junta, un espaciador, una membrana de intercambio catiónico, una junta y un espaciador. Se caracterizan por poseer dos circuitos de alimentación: D<sub>1</sub> y C<sub>1</sub>. La reacción que ocurre en este tipo de membranas consiste en una descomposición iónica donde los cationes A<sup>+</sup> y los aniones X<sup>-</sup> migran desde D<sub>1</sub> a C<sub>1</sub> dejando la corriente diluida (D) libre de estos iones. A continuación se muestra la reacción que se lleva a cabo en este tipo de compartimientos.



Este tipo de celdas se emplean principalmente en los procesos de desalación, concentración, separación de especies iónicas de especies neutras y separación de iones de diferente carga, como el usado en este trabajo (ver Figura 9).

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

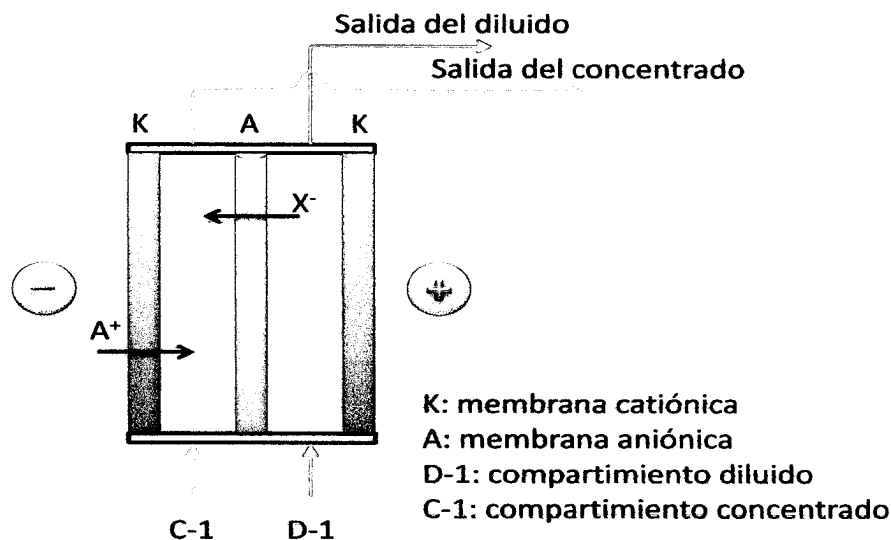
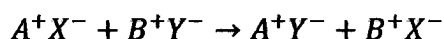


Figura 9: Celda de electrodiálisis con dos compartimientos.

Por otra parte, las *celdas de cuatro compartimientos* (ver Figura 10) son producto de la combinación de dos celdas de dos compartimientos; es decir, están constituidas por dos membranas de intercambio catiónico y dos membranas de intercambio aniónico con sus correspondientes juntas y espaciadores disponiendo de cuatro circuitos de alimentación: D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>. Se utilizan para realizar reacciones de doble descomposición donde la combinación iónica de dos compuestos se modifica para producir dos nuevos como se muestra en la siguiente reacción:



Los cationes A<sup>+</sup> migran de D<sub>2</sub> a C<sub>2</sub>, los aniones Y<sup>-</sup> migran desde D<sub>1</sub> a C<sub>2</sub>, en consecuencia, en el compartimiento C<sub>2</sub> se produce el compuesto A<sup>+</sup>Y<sup>-</sup>, mientras que en el C<sub>1</sub> se produce el compuesto B<sup>+</sup>X<sup>-</sup>.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

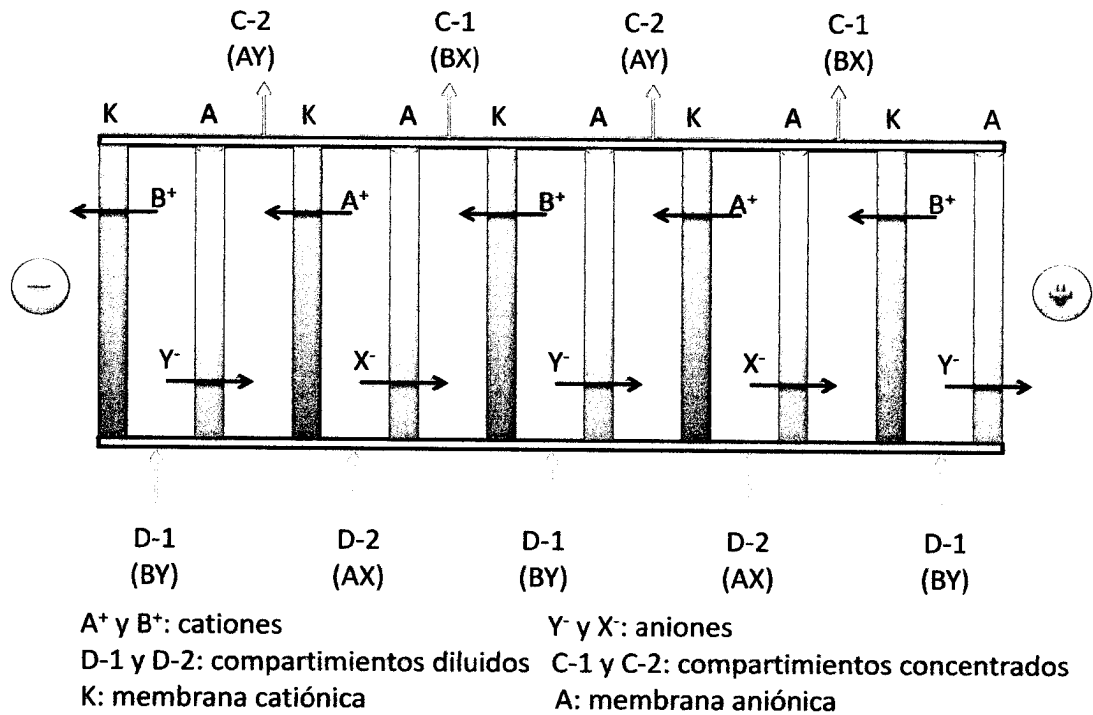


Figura 10: Celda de electrodiálisis con cuatro compartimientos (7).

Finalmente las *celdas de tres compartimientos* (ver Figura 11) están compuestas por dos membranas catiónicas y una aniónica, dos membranas aniónicas y una catiónica además de sus respectivas juntas y espaciadores generando tres circuitos de alimentación. Su funcionamiento es similar al proceso de doble descomposición que ocurre en las celdas de cuatro compartimientos. Se utiliza cuando: a) es suficiente una sola reacción parcial de doble descomposición y b) no es posible llevar a cabo una doble descomposición porque uno de los iones no puede ser transferido a través de la membrana (7).

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
 (CC BY-NC-SA 3.0 VE)

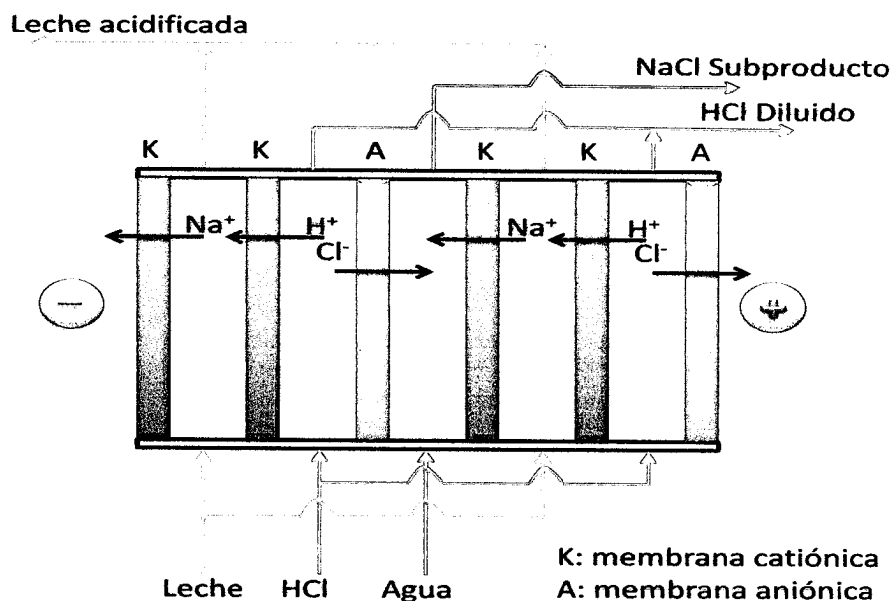


Figura 11: Celda de electrodiálisis con tres compartimientos utilizada para acidificación de leche (7).

### 1.3.7 MODOS DE OPERACIÓN

Un equipo de electrodiálisis puede ser operado de tres maneras: continua, discontinua y semicontinua. De manera *continua* (Figura 12) la alimentación y la extracción se hacen de modo continuo pasando por varios módulos que trabajan a diferentes densidades de corriente. De forma *discontinua* (Figura 13) el agua a tratar se recircula desde el depósito que la contiene a través de los compartimientos diluidos hasta que se alcanza el grado de concentración deseado. En este momento se detiene el proceso, se retira el agua tratada y se vuelve a cargar con muestra nueva para ser procesada. Finalmente, de manera *semicontinua* (Figura 14) es una mezcla de los modos explicados anteriormente y se utiliza cuando las condiciones de proceso son las adecuadas para operar en discontinuo y la densidad de corriente limitante no es muy baja (7).

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

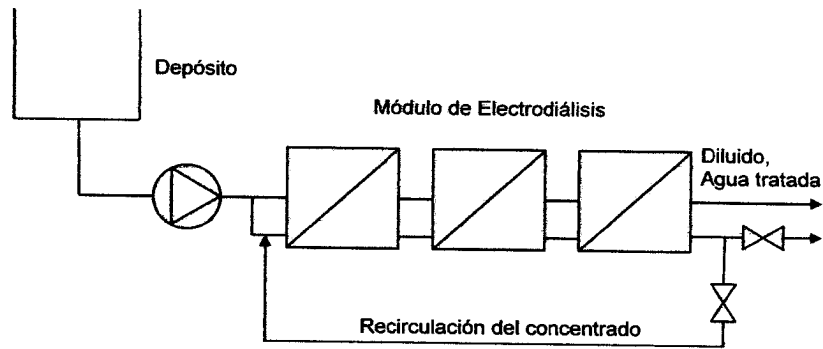


Figura 12: Operación en continuo (7).

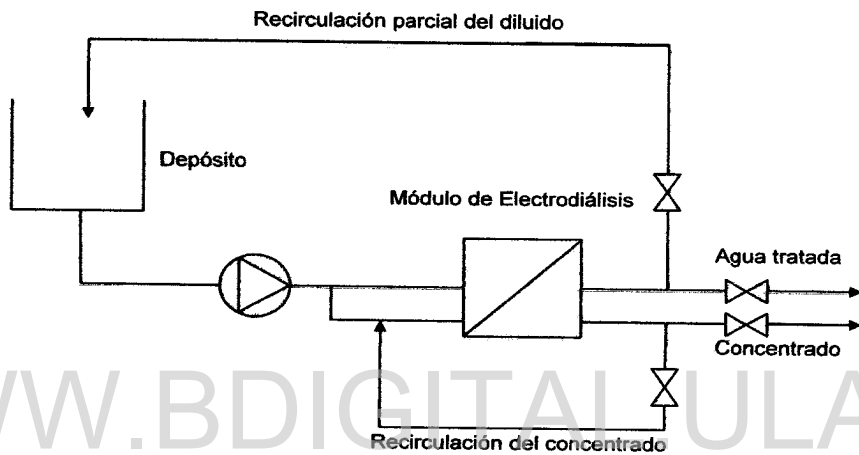


Figura 13: Operación en discontinua (recirculación) (7).

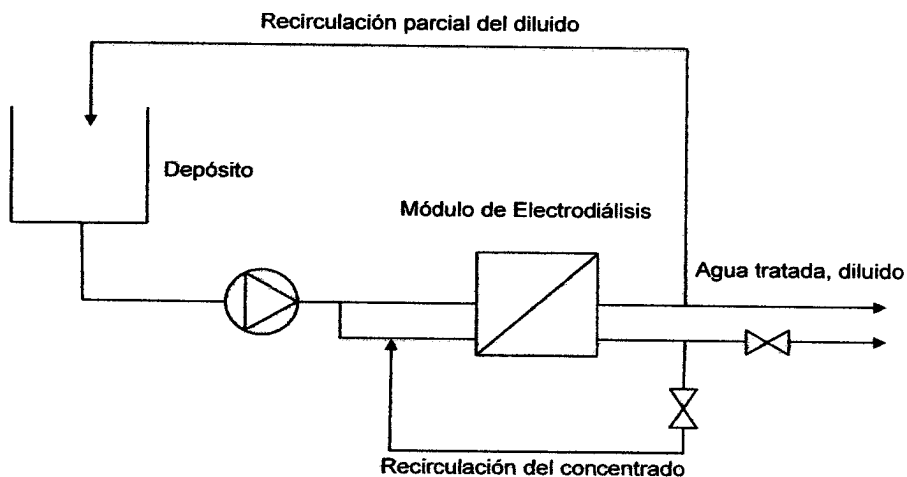


Figura 14: Operación continua con recirculación parcial (7).

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

### 1.3.8 POLARIZACIÓN POR CONCENTRACIÓN Y DENSIDAD DE CORRIENTE LÍMITE

La densidad de trabajo máxima en un proceso de electrodiálisis viene determinada por el fenómeno de la polarización de la membrana que se produce cuando la concentración de la especie iónica a transportar disminuye por debajo de un nivel crítico, de tal forma que no es posible mantener la velocidad de transporte impuesta por la intensidad de la corriente. Este fenómeno se ilustra en la Figura 15.

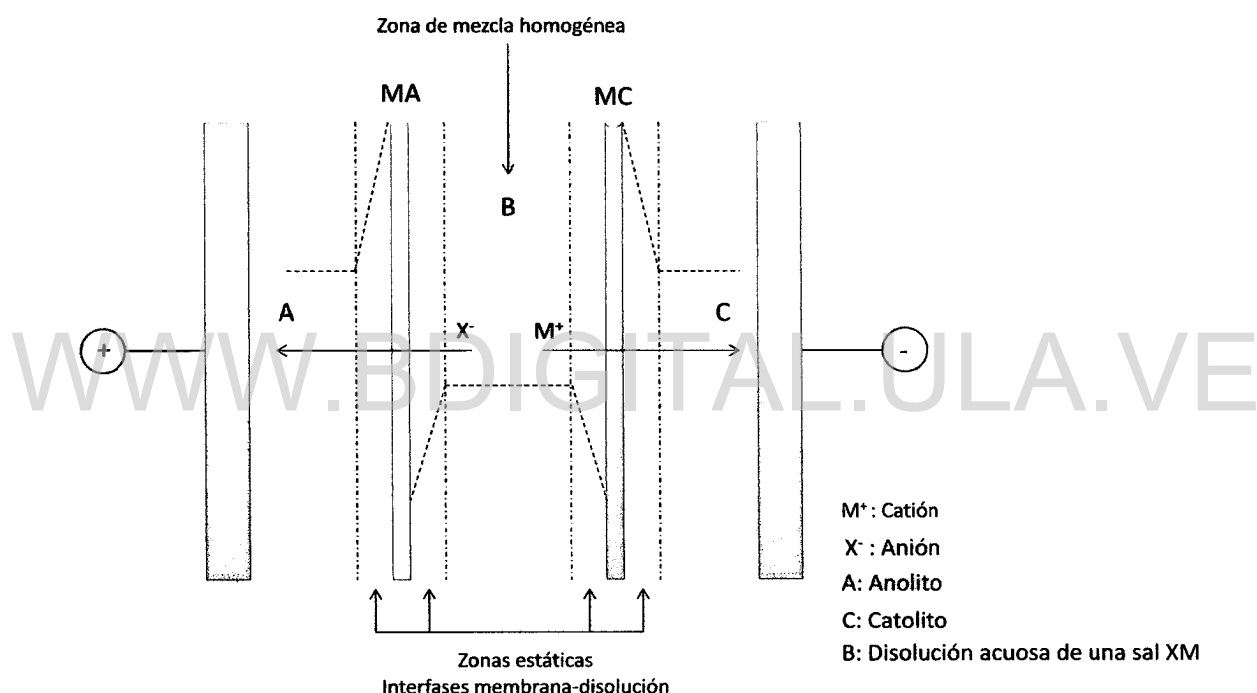


Figura 15: Gradientes de concentración en la interfase membranas-disolución (14).

En la figura 15 se observa la alimentación de una solución salina XM a un sistema de electrodiálisis, a través del compartimento diluido, la cual se encuentra bien agitada proporcionando una zona central homogénea. Sin embargo, a medida que las líneas de flujo se aproximan a las interfaces disolución-membrana catiónica o disolución-membrana aniónica se observa una disminución de la velocidad lineal provocando zonas estáticas donde no se produce mezclado.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Cuando no existe campo eléctrico, los perfiles de concentración son planos, pero cuando éste se establece los aniones  $X^-$  migran desde B hacia A mientras que los cationes  $M^+$  migran desde B hacia C lo que hace que en las zonas estáticas del compartimiento central disminuya la concentración del ion que es transportado con respecto a la disolución que lo alimenta.

Para compensar esta disminución, los iones de la zona de mezcla homogénea del compartimiento central B migran por difusión hacia las zonas estáticas. En este punto se alcanza un estado de equilibrio siempre y cuando la velocidad de difusión se mantenga igual a la velocidad de migración de los iones impuesta por la corriente eléctrica. Sin embargo, si la velocidad de migración supera la velocidad de difusión, la concentración de los iones en la zona estática comenzará a disminuir hasta ser igual a cero (18). En este momento se produce la llamada **polarización por concentración** de la membrana. Este punto representa la máxima tasa de transporte de iones a través de la capa límite. La densidad de corriente a la que se inicia la polarización por concentración se denomina **densidad de corriente límite** (corriente por área de membrana, mA/cm<sup>2</sup>). La densidad de corriente límite es la máxima corriente que puede ser empleada en un proceso de electrodiálisis. Una vez alcanzada esta condición, un incremento en la diferencia de potencial a través de las membranas no aumentará el transporte de iones por las mismas. Normalmente, la potencia extra suministrada es disipada en reacciones secundarias, tales como la disociación del agua en sus respectivos iones. Estos procesos consumen energía sin producir ninguna separación. (14). En consecuencia disminuye la eficiencia de la corriente del proceso; es decir, la separación alcanzada por unidad de energía consumida.

El resultado neto de la polarización por concentración es:

- Disminución de la concentración de los iones en las interfases membrana-disolución de los compartimientos diluidos.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

- Aumento de las concentraciones de los iones en las interfases membrana-disolución de los compartimientos concentrados.

Las consecuencias de la polarización por concentración, de trabajar por encima de la densidad de corriente límite, son:

- Incremento brusco de la resistencia eléctrica de la celda lo que da lugar a un aumento en el consumo específico de energía del proceso. Esto también se traduce en un aumento en el consumo específico de energía además de necesitar de una mayor área de membrana para una producción determinada, lo que se traduce en mayores costos fijos y variables.
- Disminución de la eficacia de la corriente.
- Disminución del pH en el comportamiento diluido y aumento en el concentrado, lo que surge como consecuencia de la electrohidrólisis del agua. En este proceso se generan iones  $\text{OH}^-$  que son transferidos a través de la membrana aniónica al compartimiento concentrado e iones  $\text{H}^+$  que son transferidos a través de la membrana catiónica. El aumento de iones  $\text{OH}^-$  en el compartimiento concentrado puede dar lugar a la precipitación de hidróxidos insolubles provocando incrustaciones en la membrana, reduciendo la vida media de la misma y generando un incremento en el consumo específico de energía (7).

La polarización por concentración puede ser parcialmente controlada haciendo circular la solución de la sal a altas velocidades a través de las celdas; sin embargo, incluso cuando el flujo se mantiene muy turbulento, cierta polarización por concentración ocurre.

Para evitar los problemas antes mencionados se requiere una densidad de corriente límite elevada para cada proceso. La corriente límite viene dada por la siguiente expresión:

Licencia Creative Commons:

$$\left(\frac{I_{lim}}{C_d}\right) = \frac{DF}{[\delta(tm-t_d)]} \quad \dots Ec(1)$$

Donde,

$C_d$  es la concentración de la sal en la disolución de alimentación, equivalente/cm<sup>3</sup>.

$D$  es el coeficiente de difusión de la sal, cm<sup>2</sup>/s.

$F$  es el equivalente electroquímico, 96500 culombios/equivalente.

$\delta$  es el espesor de la interface membrana-disolución, cm.

$t_m$  es el número de transporte del ion en la membrana.

$t_d$  es el número de transporte del ion en la disolución.

En general, puede afirmarse que  $t_d$  es aproximadamente 0,5 (la mitad de la corriente eléctrica en la disolución es transportada por los aniones y la otra mitad por los cationes). Si se supone que la selectividad de la membrana es de 100 por 100  $t_m$  será igual a 1. Tomando en cuenta estas consideraciones se puede reescribir la ecuación 1 obteniendo:

$$\left(\frac{I_{lim}}{C_d}\right) = \frac{DF}{[\delta(0.5)]} \quad \dots Ec(2)$$

La corriente límite puede ser determinada experimentalmente graficando la resistencia eléctrica a través de las celdas de electrodiálisis versus la corriente eléctrica recíproca como se muestra en la Figura 16. Como se muestra en ésta figura, la resistencia muestra un mínimo a una corriente recíproca de  $0,1/A$ , la cual representa la densidad de corriente límite. El pH de la solución también puede ser una variable a emplear para determinar la densidad de corriente límite ya que, el exceso de corriente se empleará en la disociación de las moléculas de agua en sus respectivos iones, lo que producirá un cambio en el pH de la solución debido a la presencia de iones  $H^+$  y  $OH^-$  (ver Figura 16) (14).

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

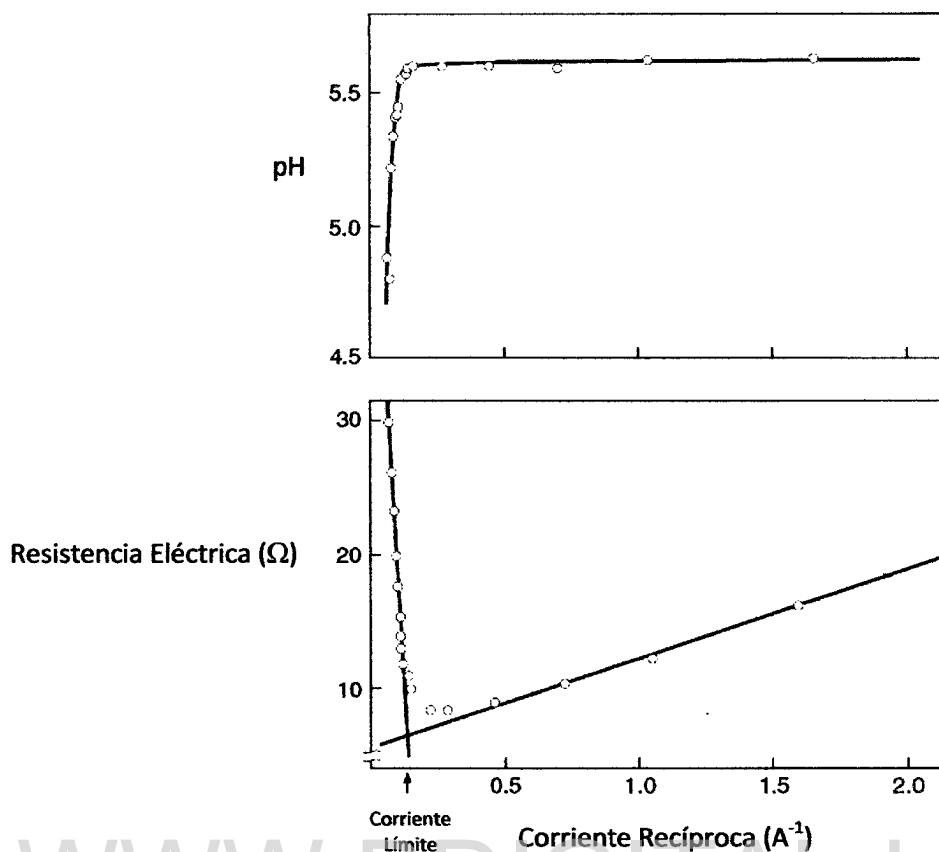


Figura 16: Graficas para la determinación de la densidad de corriente límite. En la parte superior determinación de la misma empleando el pH de la solución vs. el recíproco de la corriente. En la parte inferior determinación de la misma empleando la resistencia eléctrica vs. el recíproco de la corriente (14).

La densidad de corriente límite también es función de la concentración de la solución de sal alimentada al sistema de electrodiálisis como se muestra en la Figura 17. En esta figura puede observarse que al incrementar la concentración de la solución alimentada habrá mayor cantidad de iones disponibles para transportar la corriente por lo que la densidad de corriente límite aumentará. Por esta razón los sistemas de electrodiálisis compuestos por muchos pares de celdas en serie operará con diferentes densidades de corriente en cada celda, reflejando el cambio en la concentración del agua de alimentación por la sal removida.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

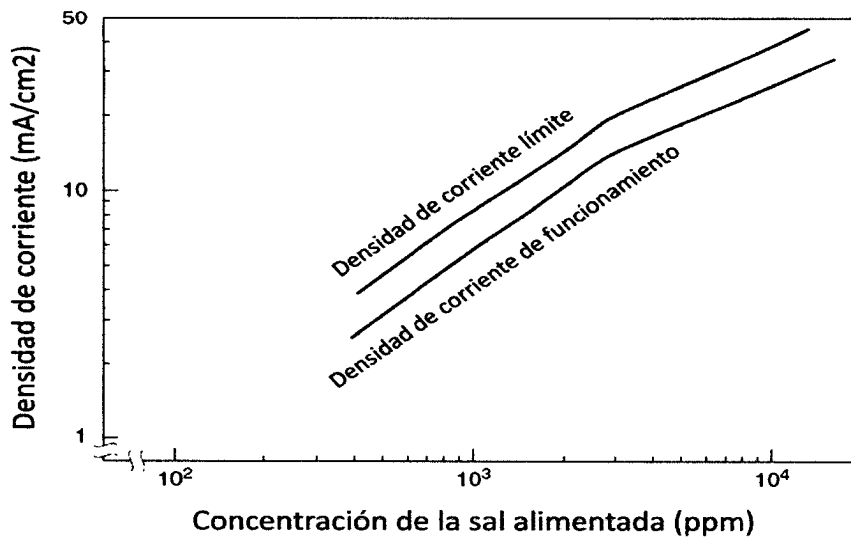


Figura 17: Densidad de corriente de funcionamiento y densidad de corriente límite en función de la concentración de la sal alimentada.

### 1.3.9 ALGUNAS APLICACIONES DE LA ELECTRODIÁLISIS

#### a) DESALINIZACIÓN DE AGUA SALOBRE

La obtención de agua potable a partir de agua salobre es la aplicación más importante de la electrodiálisis. Ésta técnica compite con la ósmosis inversa y la evaporación súbita en múltiples etapas. La electrodiálisis es la técnica más apropiada y económica para aplicar cuando el agua contiene concentraciones relativamente bajas de sal (menor a 5000 mg/L). Una de sus ventajas es que una gran parte, normalmente entre 80 y 95% del agua salobre alimentada al proceso, es recuperada como agua de producto, lo que significa que, la corriente de salmuera concentrada producida es de 5 a 20 veces más concentrada que la alimentación.

Desde que se produjo la primera planta de electrodiálisis en 1950, cientos de plantas desalinizadoras han sido instaladas alrededor del mundo. Las plantas modernas están totalmente automatizadas y requiere de muy poca atención de un operador (17; 7).

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

## b) RECUPERACIÓN DE SAL A PARTIR DE AGUA DE MAR

La segunda aplicación más importante de la electrodiálisis es la obtención de sal de mesa a partir de agua de mar. Éste procedimiento es aplicado solamente en Japón debido a que ellos no cuentan con otra fuente de sal doméstica. La producción de sal en Japón a través de ésta técnica produce aproximadamente 1.2 millones de toneladas/año lo que exige más de 500.000 m<sup>2</sup> de área de membranas. El proceso consta de una unidad de cogeneración que produce la energía necesaria para llevar a cabo la electrodiálisis. El residuo de la planta de energía es luego utilizado para concentrar aún más la corriente por evaporación como se muestra en la Figura 18. Previa a la etapa de evaporación el agua de mar es sometida al proceso de electrodiálisis, lo que permite concentrar la corriente hasta 200 g/l. El procedimiento se lleva a cabo en una celda de dos compartimientos constituida por membranas selectivas a los iones monovalentes, con el fin de evitar que iones como el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup> migren al compartimiento concentrado contaminando el producto. La selectividad de la membrana se logra colocando una capa delgada de poli electrolito de carga opuesta sobre la membrana de intercambio iónica (17; 7).

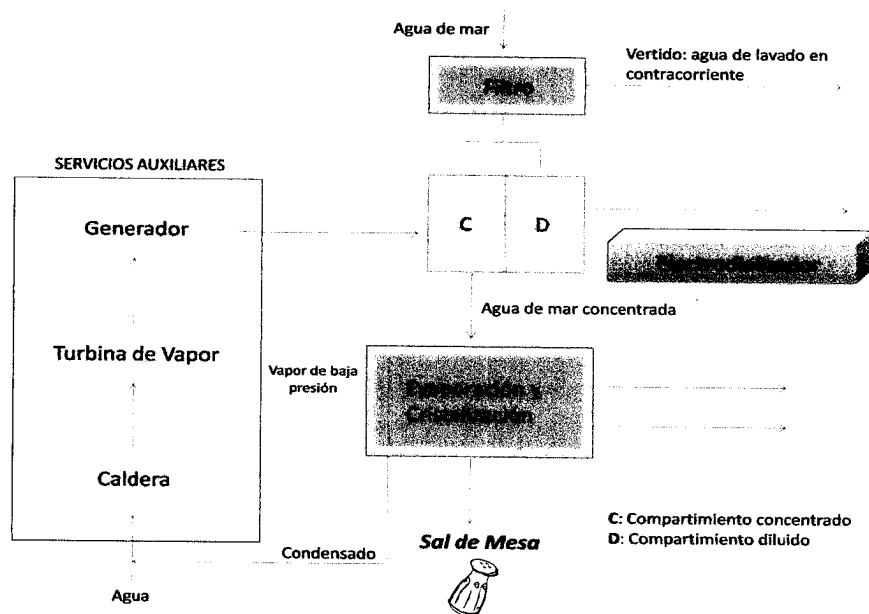


Figura 18: Diagrama de flujo de una unidad de electrodiálisis empleada para la obtención de sal de mesa a partir de agua de mar (7).

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

### c) INDUSTRIA ALIMENTARIA

La utilización de la electrodiálisis en las industrias de la alimentación se está desarrollando plenamente. En la actualidad es muy utilizado en la desmineralización de sueros lácteos. En el proceso de fabricación del queso, los sueros resultantes pueden contener alrededor del 5% de sólidos disueltos, 4.5% de lactosa, 0.7% de proteínas, 0.1% de grasas y 0.5% de sales minerales, por lo que después de su desmineralización resultan ser un excelente producto alimenticio, esto se consigue a través de la aplicación de la electrodiálisis (16).

En el proceso de electrodiálisis el suero se alimenta por el comportamiento diluido, mientras que por el concentrado se recircula una disolución diluida de cloruro de sodio. Al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos, las sales minerales ionizadas migran a través de las membranas acumulándose en el compartimento de concentrado. Del diluido sale el suero desmineralizado. En la Figura 19 se esquematiza el proceso global de desmineralización (7).

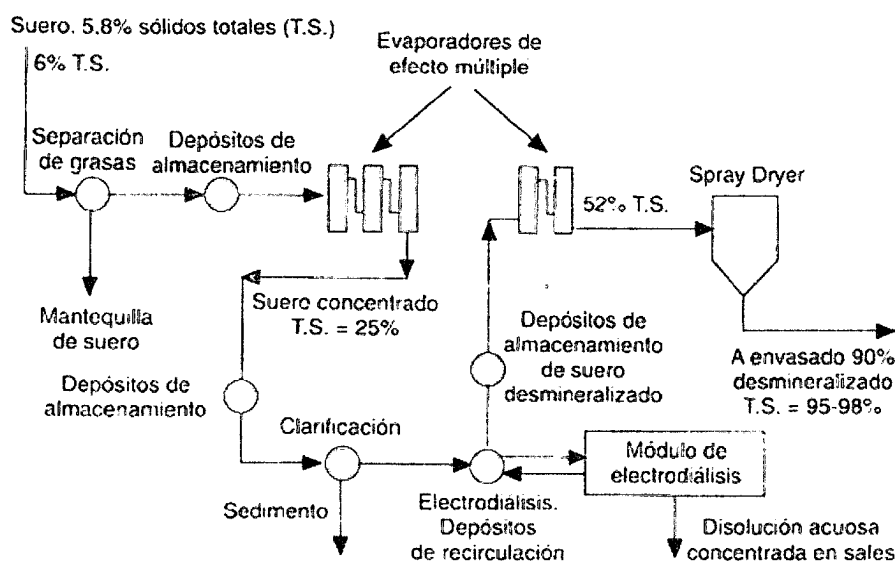


Figura 19: Diagrama de proceso para la desmineralización del suero de leche (7).

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

La eliminación de ácido tartárico y de sales minerales es otra de las aplicaciones de la electrodiálisis en la industria alimenticia, específicamente en la producción de vinos y espumosos. Para ello el mosto es alimentado por el compartimiento diluido en donde las sales y ácidos migran al compartimiento concentrado. Se debe asegurar que la concentración del ácido se reduzca a una concentración inferior a su límite de solubilidad para evitar que el mismo cristalice.

Estas son las aplicaciones más utilizadas a nivel mundial, sin embargo existen muchas otras que se han desarrollado y se siguen desarrollando a lo largo de los últimos años.

#### 1.4 EL CROMO Y LA ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

El cromo puede ser determinado por espectroscopia de absorción atómica (EAA) tanto con una llama de aire-acetileno rica en combustible, como con una llama de óxido nitroso-acetileno. La mejor sensibilidad se logra con la utilización del primer tipo de llama; sin embargo, la determinación está sujeta a mayor cantidad de interferencias. Por otra parte, el Cr (III) y el Cr (IV) presentan diferentes sensibilidades en una llama reductora aire-acetileno. Para eliminar este efecto se adiciona a cada muestra a analizar 20 g/l de cloruro de amonio, 4 g/l de tiocianato de potasio o 20 g/l de persulfato de potasio ya sea solo o acompañado con 2 g/l de sulfato de sodio. En la actualidad también se están empleando satisfactoriamente aditivos orgánicos como las aminas obteniéndose buenos resultados.

Las interferencias difíciles de controlar en una llama aire-acetileno pueden eliminarse con el empleo de una llama óxido nitroso-acetileno. En este tipo de llama no se conoce ningún tipo de interferencias y ambos estados de oxidación muestran la misma sensibilidad; sin embargo se recomienda la adición de potasio en la determinación de cromo en matrices muy complejas (19).

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Por otra parte, el cromo muestra una gran variedad de líneas analíticas de igual sensibilidad (ver Tabla N°2); sin embargo, la línea a 357,9 nm es la más utilizada en las determinaciones pues la concentración característica o sensibilidad en una llama aire-acetileno rica en combustible es de 0,04 mg/l y en una llama oxido nitroso-acetileno es de 0,3 mg/l (19).

**Tabla 2:** Líneas de Resonancia para el Cromo (19).

LONGITUD DE ONDA (nm)	NIVEL DE ENERGÍA (K)	ANCHO DE BANDA (nm)	CONCENTRACIÓN CARACTERÍSTICA* (mg/l)
357,87	0-27935	0,7	0,04
359,35	0-27820	0,7	0,05
360,53	0-27729	0,7	0,07
425,44	0-23499	0,7	0,11
427,48	0-23386	0,7	0,14
428,97	0-23395	0,7	0,20

\*Llama aire-acetileno.

Existen una gran cantidad de publicaciones científicas que demuestran la eficiencia en la aplicación de la EAA en llama para la determinación del contenido de cromo en diferentes matrices industriales, sobre todo en las principales industrias responsables de la contaminación ambiental con este metal como lo son las Tenerías y las empresas de cromado. En este sentido pueden conseguirse publicaciones tales como las que se muestran en la Tabla 3. Todas estas publicaciones demuestran que la determinación de Cr (III), Cr (VI) o cromo total puede hacerse aplicando ésta técnica con el beneficio de alcanzarse bajos límites de detección, alta sensibilidad y buena reproducibilidad.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Tabla N°3: Métodos desarrollados para la determinación de cromo por FAAS.

Matriz	Método Desarrollado	LOL	LOD	Interferencias	Ref.
Aguas Ambientales	El objetivo de ésta investigación consistió en desarrollar un método simple, sensible, reproducible y rápido para la determinación de Cr(III) y Cr(VI) en muestras de agua. Para ello propusieron la determinación empleando un sistema de inyección en flujo con preconcentración en línea y separación en dos microcolumnas derivadas a un espectrofotómetro de absorción atómica en llama. El Cr(III) y el Cr(VI) fueron retenidos en cada columna con resinas de intercambio iónico y luego eluidos directamente al nebulizador usando HNO <sub>3</sub> y NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> respectivamente. Se desarrolló un método para la especiación de Cr(III) y Cr(VI) en muestras de agua. Para tal fin se separó y preconcentró el Cr(VI) en forma de el complejo APDC usando una columna compuesta por una resina de Amberlite XAD-2000 y determinando su concentración aplicando FAAS. Adicionalmente se determinó el contenido de cromo total aplicando FAAS después de convertir todo el Cr(III) en Cr(VI) por oxidación con KMnO <sub>4</sub> . El contenido de Cr(III) se obtuvo por diferencia entre el cromo total y el Cr(VI).	0-100 µg ml <sup>-1</sup> para Cr(III) y Cr(VI)	0.244 µg l <sup>-1</sup> para Cr(III) y 0.235 µg l <sup>-1</sup> para Cr(VI)	No se observó interferencias hasta 1800 veces Na(I), Ca(II), Mg(II), 1300 veces Cd(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) para soluciones de cromo de 5-20 µg l <sup>-1</sup> , 90 µg l <sup>-1</sup> de Fe(III), Fe(II) y Ni(II) interfirieron: sin embargo en muestras de agua la concentración de estos elementos es menor.	(33)
Agua de Grifo, Agua de Manantial	El propósito de éste trabajo fue demostrar el rendimiento del hidróxido de cerio (IV) en la coprecipitación para la preconcentración y separación de Cr(III) y Cr(VI) de muestras de aguas naturales. La cantidad de cromo total presente en las muestras fue cuantificado empleando la espectroscopia de absorción atómica en llama.	No reportado	0.6 µg l <sup>-1</sup> para Cr(VI)	No se estudió el efecto de de interferentes en la determinación de cromo por FAAS	(8)
Muestras de agua potable			0.18 µg l <sup>-1</sup>	No se estudió el efecto de de interferentes en la determinación de cromo por FAAS	(52)

Licencia Creative Commons:

## CAPITULO II

### 2.1 PLATEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las industrias asociadas a la electrodeposición de metales tienen altos índices de consumo de agua tanto en los baños de proceso como en las etapas de lavado y enjuague. Las descargas de estas aguas residuales son consideradas potencialmente contaminantes por estar constituidas principalmente por metales pesados tales como níquel, cromo hexavalente, cadmio, etc., los cuales son dañinos tanto para la salud como para el medio ambiente.

Las industrias de cromado en Venezuela son en general pequeñas y medianas industrias (con menos de 50 trabajadores) destinadas a la prestación de servicios a terceros, por lo que su principal preocupación e inversión económica está centrada en el proceso de producción en sí y no en solventar los problemas de contaminación generados por los efluentes producidos. El recubrimiento electrolítico con cromo es muy poco efectivo ya que solo una pequeña cantidad de las sustancias utilizadas en éste se deposita en la pieza a recubrir. Hasta un 90% de las sustancias pueden ser desechadas a través de las aguas residuales. Dichas aguas residuales se caracterizan por contener, entre otras sustancias, Cr(III) y Cr(VI) (9). Los efectos ocasionados por la presencia de dichos compuestos son los siguientes:

- a) **Efectos sobre los cuerpos de agua:** las aguas residuales cuando se descargan directamente a un cuerpo de agua ocasionan efectos negativos en la vida acuática y en los usos posteriores de estas aguas. Un cuerpo de agua contaminado disminuye el valor de su uso como agua para bebida o para fines agrícolas e industriales, afecta la vida acuática y los peces mueren por disminución del oxígeno disuelto. Por otra parte, si su uso es indispensable, los costos de tratamiento se tornan muy altos.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

En los sistemas acuáticos, la toxicidad de los compuestos solubles del cromo varía según la temperatura, dureza y acidez del agua y según las especies de organismos que hay. No es conocido que el cromo se acumule en los peces, pero altas concentraciones de cromo, debido a la disponibilidad de metales en las aguas superficiales, pueden dañar las agallas de los mismos que nadan cerca del punto de vertido. En animales el cromo puede causar problemas respiratorios, una baja disponibilidad puede dar lugar a contraer las enfermedades, defectos de nacimiento, infertilidad y formación de tumores. Cuando el agua contaminada con cromo se evapora y choca con una corriente de diferente temperatura, completa el ciclo del agua y se producen precipitaciones ácidas que contienen cromo (lluvias ácidas). En el caso de las aguas subterráneas, su contaminación es más problemática y persistente porque su autodepuración es lenta debido a que no presenta corrientes que le confieran una adecuada aireación. Esto se agrava cuando es la única fuente de abastecimiento de agua para una población (4).

- b) Efectos sobre el suelo:** el suelo tiene cierta capacidad para neutralizar la carga contaminante recibida. Consecuentemente, la descarga de un efluente tratado puede ser beneficioso para la irrigación de un terreno agrícola. Sin embargo, los niveles de contaminación deben controlarse cuidadosamente para evitar el daño de la estructura del suelo, la consecuente disminución de la producción agrícola y la aceleración de la erosión. Por otra parte, debe tomarse en cuenta que la recuperación de un terreno deteriorado demanda un período largo de tiempo. En las plantas provoca lesiones en el sistema radicular. Las distintas especies y partes internas difieren en el modo de asimilarlo y en el tipo de lesiones que provoca. En la avena, se comprobó que las raíces no se desarrollan y que las hojas se mantenían angostas, se oscurecía su coloración con pequeñas manchas necróticas (4). El suelo alrededor de las industrias de cromado y de los sistemas de tratamiento de sus efluentes, así como el de las áreas

Licencia Creative Commons:

de almacenamiento y disposición de sus residuos puede deteriorarse si no se toman medidas preventivas. De igual manera, el suelo contaminado podría interferir en futuros usos del mismo y contribuir a la contaminación de cursos de agua cercanos (4).

- c) **Efectos sobre la calidad del aire:** el cromo se puede encontrar en el aire al ser liberado durante el uso de productos de cromo y éste no se queda en el aire sino que se deposita en el suelo y en el agua causando daños como los mencionados anteriormente.
- d) **Efecto sobre la salud:** en los seres vivos los compuestos de cromo pueden ingresar en el organismo humano por exposición accidental causando daño gastrointestinal, insuficiencia hepato-renal, lesiones nasales, cutáneas, hepáticas y renales. Además, los compuestos de cromo pueden penetrar en el organismo por exposición crónica causando irritación gastrointestinal, úlcera gastrointestinal, hepatitis, nefritis erosión y color amarillo en los dientes. En los ojos expuestos crónicamente a cromo, se observan conjuntivitis, lagrimeo y dolor. En el caso de la piel genera úlceras penetrantes y profundas. A nivel respiratorio se generan hemorragias nasales, rinitis, laringitis y alteración del olfato. A todos estos problemas originados por la exposición a cromo se une su participación en todos los ensayos mutagénicos realizados y su comprobación como potencial carcinógeno (3).

En tal sentido, se han establecido una serie de normas ambientales que regulan la concentración máxima de cromo que puede ser desechada en las aguas residuales. En el caso de Venezuela, el decreto 883 (31) sobre las "Normas para la clasificación y control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos" de la Ley Penal del Ambiente, en su capítulo III, sección III, artículo 10 establece que, "la concentración de

Licencia Creative Commons:

cromo total de los vertidos líquidos que sean o vayan a ser descargados en forma directa o indirecta a ríos, estuarios, lagos y embalses no debe ser mayor a 2 mg/l". Así mismo, en la sección V, artículo 15 se establece el mismo límite de cromo total para los vertidos líquidos que sean o vayan a ser descargados a redes cloacales. Considerando ésta normativa se hace indispensable en las industrias de cromado venezolanas, la implementación de una técnica efectiva y económica de tratamiento de lo efluentes de la misma.

Lo expuesto anteriormente permite formular una pregunta de investigación que conformará el objetivo general del presente trabajo:

¿Es posible emplear una técnica de tratamiento efectiva para las aguas residuales de la industria de cromado que permita disminuir sus niveles de concentración de cromo que tanto daño causan al ecosistema?

## 2.2 ANTECEDENTES

Por todas las razones antes expuestas, los efluentes que se generan del proceso de cromado son considerados potenciales contaminantes, promoviendo el deterioro de diversos ecosistemas. Principalmente, la presencia de Cr(VI) en dichas aguas es el responsable de un sin número de efectos negativos sobre la salud de los seres vivos expuestos al mismo. Por tal motivo, a lo largo de los últimos años se han incrementado las investigaciones sobre técnicas efectivas para el tratamiento de estos efluentes, con el fin de adecuar sus características físico-químicas de modo que se cumpla con la normativa vigente y minimizar, de esta forma, su efecto nocivo sobre la salud y el medio ambiente.

Las técnicas tradicionales que fueron empleadas para el control de la concentración de cromo están basadas en reacciones de precipitación en conjunto con reacciones de oxido-

Licencia Creative Commons:

reducción seguidas de filtración con el fin de concentrar la especie de interés. Sin embargo, este tipo de tratamientos no permitió reducir la concentración de los metales pesados hasta los valores requeridos (20; 21). Por esta razón estas técnicas fueron desplazadas por alternativas tecnológicas que permitieran superar las limitaciones de los procesos convencionales. Algunas de estas alternativas fueron: la adsorción con carbón, la electrólisis, la extracción con solvente, el intercambio iónico y el empleo de procesos biológicos (5). Pese a que estas técnicas son empleadas en la actualidad y muestran algunas ventajas sobre los métodos tradicionales, las mismas suelen ser no selectivos lo que dificulta la recuperación del metal. Otro problema asociado a este tipo de técnicas es la generación de residuos secundarios que nuevamente deben ser tratados, acondicionados o depositados en un vertedero. Por esta razón en los últimos años se ha propuesto el estudio de una nueva alternativa eficiente que consiste en el uso de membranas. A continuación se explica de manera breve el proceso de recuperación de metales a través de diferentes técnicas.

**a) Adsorción con carbón:** el cromo puede ser adsorbido en carbón y puede ser eluido del mismo con ácido y el adsorbente regenerado con cal. El proceso de adsorción con carbón es relativamente poco específico y menos efectivo que otras técnicas como el intercambio iónico (5).

**b) Electrólisis:** la electrólisis está basada en las reacciones de oxidación-reducción que tienen lugar en la superficie de los electrodos inmersos en una determinada disolución. En el cátodo tiene lugar la reducción del ión metálico a su forma elemental, mientras que en el ánodo tiene lugar la formación de gases como oxígeno, hidrógeno dependiendo de la disolución. La electrólisis es una técnica adecuada solo en el caso de tratar disoluciones de elevada concentración. Presenta la desventaja de requerir acondicionar previamente la disolución antes de ser tratada por ésta técnica (5). En tal sentido, ésta técnica ha sido utilizada para el tratamiento de efluentes industriales

Licencia Creative Commons:

con el fin de reducir el Cr (VI) a Cr (III) en medio ácido empleando electrodos de rotación. Durante ésta investigación se encontró que la eficiencia en el proceso de reducción es directamente proporcional a la concentración de Cr (VI) y a la concentración de ácido empleado (22).

c) **Extracción con disolventes:** la extracción con disolventes se utiliza en la industria para la recuperación de metales ya que es una técnica muy selectiva y permite obtener los metales con un alto grado de pureza. Es posible recuperar entre un 95% y un 99% del contenido metálico total del efluente. Esta técnica requiere de operaciones secundarias como la destilación o evaporación destinadas a recuperar el disolvente lo que puede incrementar considerablemente los costos de operación. La aplicación de este procedimiento está limitado por la dificultad de encontrar el disolvente apropiado, sin embargo, existen algunas aplicaciones importantes como la recuperación de zinc procedente de la industria del rayón con ácido di-2-etil-hexil fosfórico (DEHPA). Es un proceso de dos etapas donde es posible reducir la concentración del zinc del efluente a menos de 2 mg/L. La elución con ácido sulfúrico produce una disolución que contiene 80g/l de zinc que puede ser retornado al proceso. (5).

d) **Intercambio iónico:** consiste en la eliminación del contaminante del agua cuando se hace pasar por una resina de intercambio iónico. Es una técnica muy eficiente para el tratamiento de grandes cantidades de efluentes de aguas residuales, que contienen concentraciones relativamente bajas de contaminantes. Después del tratamiento el agua purificada puede ser vertida directamente al medio ambiente o retornada al proceso. Los contaminantes se recuperan de la resina mediante regeneración química con ácidos o álcalis. Los procesos de intercambio iónico presentan algunas desventajas y limitaciones importantes, entre ellas destacan: las producción de

Licencia Creative Commons:

residuos en el proceso de regeneración de la resina, existen limitaciones de la concentración del efluente a tratar, se requiere un tiempo muerto para la etapa de regeneración, las resinas no son específicas para una determinada sustancia y pueden ser contaminadas por sustancias orgánicas presentes en la disolución (5). Diferentes estudios y publicaciones se han realizado hasta el momento evaluando el uso de resinas de intercambio iónico en la recuperación de Cr (III) y Cr (VI) en muestras acuosas, sin embargo se han obtenido resultados pocos satisfactorios al tratar efluentes con altas concentraciones de cromo (23). Considerando que en la industria de cromado se trabajan con altas concentraciones de cromo, ésta técnica queda descartada.

e) **Empleo de procesos biológicos:** con el empleo de biotecnología, se obtienen soluciones efectivas para la biorremediación de los suelos, el aire y las aguas contaminadas con metales pesados. La biorremediación se basa en la utilización de sistemas biológicos (bacterias, levaduras, hongos y algas) para la restauración del medio ambiente, en este sentido, el uso de los microorganismos ha sido enfocado en primer lugar, en la degradación microbiana de contaminantes orgánicos a CO<sub>2</sub>. Sin embargo, la estrategia de la biorremediación para metales pesados, aún no ha sido totalmente desarrollada ni aplicada a gran escala.

En uno de los estudios realizados para la determinación de la eficiencia del empleo de procesos biológicos en el tratamiento de aguas residuales de la industria de galvanoplastia se llevó a cabo la eliminación de cromo y cadmio, empleando un reactor con un cultivo de *Scenedesmus obliquus* inmovilizado. A través de éste método se logró recuperar de 83 a 85% de los iones Cr (III) y Cd (II) que se encontraban en disolución en el agua residual al inicio del experimento. Como este porcentaje de recuperación no es suficiente para lograr valores de concentración igual o menores a lo establecido por las normas de vertimiento de aguas residuales se sugiere en este

Licencia Creative Commons:

trabajo continuar investigando las potencialidades del *Scenedesmus obliquus* en estado inmovilizado (24).

- f) **Separación con Membranas:** los procesos de separación con membranas se utilizan cada día más en los procesos de recuperación de metales. En general, estas técnicas consisten en la separación de los contaminantes de la fase líquida. Entre las técnicas de separación con membranas se encuentra la **electrodiálisis**. Tal como se indicó en la sección 1.3, la **Electrodiálisis** es un proceso que emplea membranas y se basa en la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico que permite la recuperación del disolvente (generalmente agua) y del metal pudiendo en algunos casos ser reutilizados. La electrodiálisis parece ser una excelente opción para el tratamiento de aguas residuales de la industria de cromado ya que no parece presentar los problemas de poca eficiencia y generación de lodos secundarios que muestran las otras técnicas empleadas, por tal motivo ha sido producto de investigación en los últimos años.

Diferentes estudios y publicaciones se han realizado hasta el momento para determinar la eficiencia de la aplicación de la electrodiálisis en la remoción y reutilización de metales pesados en diferentes efluentes industriales. En este sentido se pueden conseguir publicaciones como la presentada por Marder y colaboradores (25) los cuales estudiaron el tratamiento de aguas sintéticas preparadas con cadmio usando un electrodiálizador a escala de laboratorio. En este estudio se obtuvo un máximo de extracción de 21,6% de cadmio en forma de  $\text{Cd}(\text{CN})_4$ , empleando  $15 \text{ mA/cm}^2$  durante 120 minutos. Adicionalmente se evaluó el efecto de la presencia de otros iones metálicos en el porcentaje de recuperación, para ello tomaron las aguas de lavado de una empresa de cadmiado, las cuales contienen otros iones tales como: cromo, hierro, aluminio, níquel, cobre, plomo. Bajo la presencia de estos iones se

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

demonstró que el proceso de recuperación de hace más difícil ya que los mismos se transportan a través de las membranas junto al cadmio haciendo imposible su reutilización en los baños de electrodeposición de cadmio.

Por otra parte, Tor y colaboradores (23) se interesaron en evaluar la recuperación simultánea de Cr (III) y Cr (VI) de la fase acuosa usando membranas de intercambio iónico. En la primera etapa de la investigación se estudió la recuperación de cada uno de los iones por separado en soluciones de concentración inicial del ion de  $10^{-2}$  M en ausencia de densidad de corriente. En esta etapa se encontró que el porcentaje de recuperación fue aumentando continuamente a medida que transcurría el proceso de electrodiálisis, particularmente en el caso del Cr (III), lo que quiere decir que el porcentaje de recuperación aumenta con el tiempo. En la segunda etapa se estudió la influencia de iones monovalentes y divalentes en el proceso de recuperación en ausencia de densidad de corriente. En esta etapa se obtuvo que la recuperación es mayor en ausencia de otros iones en la solución. Finalmente se repitieron los experimentos anteriores aplicando diferentes densidades de corriente. En todos los casos se encontró que la recuperación es directamente proporcional a la densidad de corriente.

Lambert y colaboradores (26) propusieron la electrodiálisis como una posible técnica efectiva para la recuperación y reutilización del Cr (III) de los efluentes de las tenerías los cuales presentan una alta concentración de este metal. Con éste propósito sometieron dichos efluentes a dos etapas. La primera de ella consistió en aplicar a dicho efluente al proceso de electrodiálisis usando membranas de intercambio iónico tipo Nafion® 117 modificadas por electrodeposición de polietilenimina (PEI) con el fin de separar el cromo de los otros metales presentes en el agua, principalmente el sodio. Posteriormente la solución de cromo libre de sodio se sometió a un proceso de electrodiálisis convencional, empleando membranas de Nafion® 117, Nafion® 324 o CMX lo que permitió incrementar la concentración de Cr(III) en la corriente de concentrado hasta el valor óptimo para poder ser reutilizado en la industria

Licencia Creative Commons:

del cuero. Con las experiencias realizadas lograron demostrar exitosamente lo prometedora que es ésta técnica en el tratamiento de aguas residuales industriales con alto contenido de metales pesados.

Nataraj y colaboradores (27) también investigaron y publicaron sus resultados sobre la eficiencia de la electrodiálisis. El objetivo principal de esta publicación fue estudiar en detalle la aplicación de la electrodiálisis en la separación de Cr(VI) de una solución sintética preparada en el laboratorio con características similares a las presentes en las aguas residuales industriales de la industria de cromado, la industria de conservación de madera y las tenerías. En este estudio se varió la concentración inicial (10 mg/L, 20 mg/L y 50 mg/L), el potencial eléctrico (40V, 50V y 60V), el pH (3, 6 y 8) y las velocidades de flujo (0,4, 0,8 y 1,2 L/min) en un esfuerzo por reservar el consumo de energía. Durante los experimentos se observó que el proceso se hace más eficiente cuando se aplica a soluciones de menor concentración, al aplicar un mayor voltaje y al trabajar a pH bajos, lográndose un porcentaje de recuperación de hasta 99,6%. En cuanto a la variación en la velocidad de flujo su influencia en el rendimiento de la separación no parece tan evidente. Para las diferentes velocidades de flujo aplicadas la separación fue esencialmente igual en todos los casos. Los resultados de este estudio resultan ser muy útiles para el diseño y operación de plantas de electrodiálisis para la recuperación de diferentes iones.

Shiao-Shing Chen y colaboradores (28) por su parte trabajaron un sistema de electrodiálisis de dos etapas con el fin de separar los iones cromo del efluente para poder reutilizarlo en el proceso de cromado. Inicialmente trabajaron a un pH inicial de 2,2 en donde las especies de cromo se encuentran en disolución en forma de iones monovalentes  $\text{HCrO}_4^-$  pudiendo pasar a través de la primera etapa del sistema de electrodiálisis junto con otras impurezas monovalentes. En esta etapa los iones cromo se concentraron hasta un 91%. Posteriormente al aumentar el pH de la solución hasta un valor de 8,5 las especies de cromo se presentaron en forma de iones divalentes  $\text{CrO}_4^{2-}$  por lo que solo las impurezas

Licencia Creative Commons:

monovalentes fueron capaces de atravesar las membranas purificando la corriente y permitiendo la reutilización del cromo en el proceso de cromado (28).

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

## 2.3 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

### 2.3.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar la eficiencia de la electrodiálisis en el tratamiento de los efluentes de agua derivados de los baños de cromo de la industria de cromado con el fin de que la concentración de los vertidos líquidos cumplan con el decreto 883 de la norma venezolana para la clasificación y control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos de la Ley Penal del Ambiente.

### 2.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Analizar la eficiencia de la electrodiálisis en el tratamiento de aguas sintéticas con concentraciones de cromo similares a las esperadas en las aguas industriales mediante la determinación del elemento utilizando espectroscopia de absorción atómica.
- ✓ Determinar las variables de operación óptimas (voltaje y velocidad de flujo) del proceso de electrodiálisis que permiten un mayor porcentaje de extracción de cromo en el menor tiempo posible.
- ✓ Determinar el consumo de energía requerido en el sistema de electrodiálisis en función del voltaje aplicado al sistema.
- ✓ Analizar la eficiencia de la electrodiálisis en el tratamiento de aguas residuales de la industria de cromado mediante la determinación de cromo total en muestras de agua resultante del proceso de electrodiálisis utilizando espectroscopia de absorción atómica.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

- ✓ Comparar las concentraciones de cromo conseguidas en las aguas tratadas, con la máxima concentración permitida de cromo total en el decreto 883 de la ley penal del ambiente de la República Bolivariana de Venezuela.
- ✓ Determinar la calidad de la solución concentrada en cromo resultante del proceso de electrodiálisis, para establecer si ésta cumple con las características necesarias para ser recirculada al proceso y por lo tanto, recuperar el cromo que se pierde en las aguas residuales.

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

## 2.4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.4.1 REACTIVOS Y SOLUCIONES

#### ELECTRODIÁLISIS:

- ❖ Las muestras de agua sintéticas fueron preparadas a concentraciones de cromo similares a las esperadas en las aguas industriales. Se analizaron tres tipos de muestras, la primera sólo con Cr (III) a una concentración aproximada de 20 mg/L; la segunda sólo con Cr(VI) a una concentración aproximada de 150 mg/L y la tercera con una mezcla de Cr(III) y Cr(VI) en las mismas concentraciones que las soluciones anteriores. Estas muestras fueron agregadas al *tanque de la solución diluida (TD)* del equipo de electrodiálisis en cada análisis respectivo.

En el caso del análisis del efluente de la industria de cromado, la muestra de agua residual fue colocada en el tanque TD del electrodiálizador.

- ❖ En el análisis de las aguas sintéticas fue preparada una solución de NaCl de 200 mg/L la cual fue agregada en el *tanque de la solución concentrada (TC)*. Ésta solución es la encargada de recibir los iones transportados de la muestra contenida en el *tanque TD*. Por otro lado, en el análisis del agua residual, se prefirió agregar en el tanque TC una muestra diluida de la misma agua residual, con el fin de evitar introducir al sistema otros iones que pudieran interferir en la reutilización de ésta agua al procedo de electrodeposición.
- ❖ Finalmente se preparó la solución de lavado de los electrodos la cual se adiciona al *tanque de la solución de lavado (TE)*. Ésta solución está compuesta por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  al 3% y su pH fue ajustado a 2 unidades mediante la adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

### PREPARACIÓN DE PATRONES PARA EL ANÁLISIS POR FAAS:

- ❖ Para en análisis de cromo se preparó una **solución estándar de cromo de 1000 mg/L** disolviendo 2,6382 g de dicromato de potasio seco con 5ml de ácido nítrico 1,5 M y diluyendo con agua destilada a 1000 ml. Ésta solución se almacenó en vidrio de borosilicato a temperatura ambiente. A partir de ésta solución se preparó otra **solución estándar de 50 mg/L** pasando 50 ml de la solución estándar de 1000 mg/L a un matraz volumétrico aforado de 1000 ml, añadiendo 1 ml de ácido nítrico 1,5 M y enrasando hasta el aforo con agua destilada.

Las soluciones de calibración (0, 3, 6, 9, 12, 15 mg/L) se prepararon diluyendo adecuadamente la solución estándar de cromo de 50 mg/L para cada caso a 100 ml.

- ❖ Para la determinación de hierro y níquel se emplearon estándares certificados para absorción atómica de 1000 mg/l (Ultra Scientific, USA).

### PREPARACIÓN DE PATRONES PARA EL ANÁLISIS POR UV-VIS:

- ❖ Se preparó una **solución de dilución** acidificando agua destilada con ácido sulfúrico concentrado hasta pH 2.
- ❖ Se preparó una **solución estándar de cromo de 1000 mg/L** disolviendo 0,1420 g de dicromato de potasio seco con solución de dilución hasta completar 50 ml. A partir de ésta solución se preparó otra **solución estándar de 10 mg/L** pasando 1 ml de la solución estándar de 1000 mg/L a un matraz volumétrico aforado de 100 ml y enrasando hasta el aforo con solución de dilución.

Licencia Creative Commons:

- ❖ Las soluciones de calibración (0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1 mg/L) se prepararon diluyendo con agua destilada la solución estándar de cromo de 10 mg/L para cada caso a 100 ml.

### LIMPIEZA DEL MATERIAL

Todo el material de vidrio utilizado para almacenar las muestras fue lavado con solución jabonosa, posteriormente fue dejado en ácido nítrico 1,5 M por 24 horas y finalmente fue enjuagado con agua destilada.

En la Tabla N°4 se muestran los reactivos utilizados para la preparación de las soluciones.

Tabla N°4: Reactivos utilizados para los análisis.

Nombre del Reactivo	Formula Química	Pureza	Marca
Cloruro Crómico Hexahidratado	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	95%	Merck
Dicromato de Potasio	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	99,5%	Merck
Cloruro de Sodio	$\text{NaCl}$	99%	Riedel de Haën
Sulfato de Sodio	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	99%	Merck
Ácido Sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	98%	Riedel de Haën
Ácido Nítrico	$\text{HNO}_3$	65%	Riedel de Haën

#### 2.4.2 INSTRUMENTACIÓN (EQUIPOS)

Las muestras analizadas fueron sometidas al proceso de electrodiálisis empleando un equipo comercial a escala piloto de Asahi Glass Co, modelo CH-0, para uso experimental

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

cuyas características y esquema se muestran en la Figura 20 y en la Tabla N° 5 respectivamente.

Como puede observarse en la Figura 20, el sistema consta de dos circuitos de alimentación: D y C. Durante el proceso de electrodiálisis, ocurre una descomposición iónica donde los cationes  $A^+$  y los aniones  $X^-$  migran desde D a C dejando la corriente diluida (D) libre de estos iones. Las soluciones de alimentación (D y C) y la de lavado son transportadas a través del sistema gracias a las tres bombas centrífugas que lo conforman, y su flujo es regulado por medio de rotámetros. Las corrientes se hacen pasar a través de la pila de membranas y son enviadas nuevamente a cada uno de sus tanques. El proceso se repite tantas veces sea necesario.

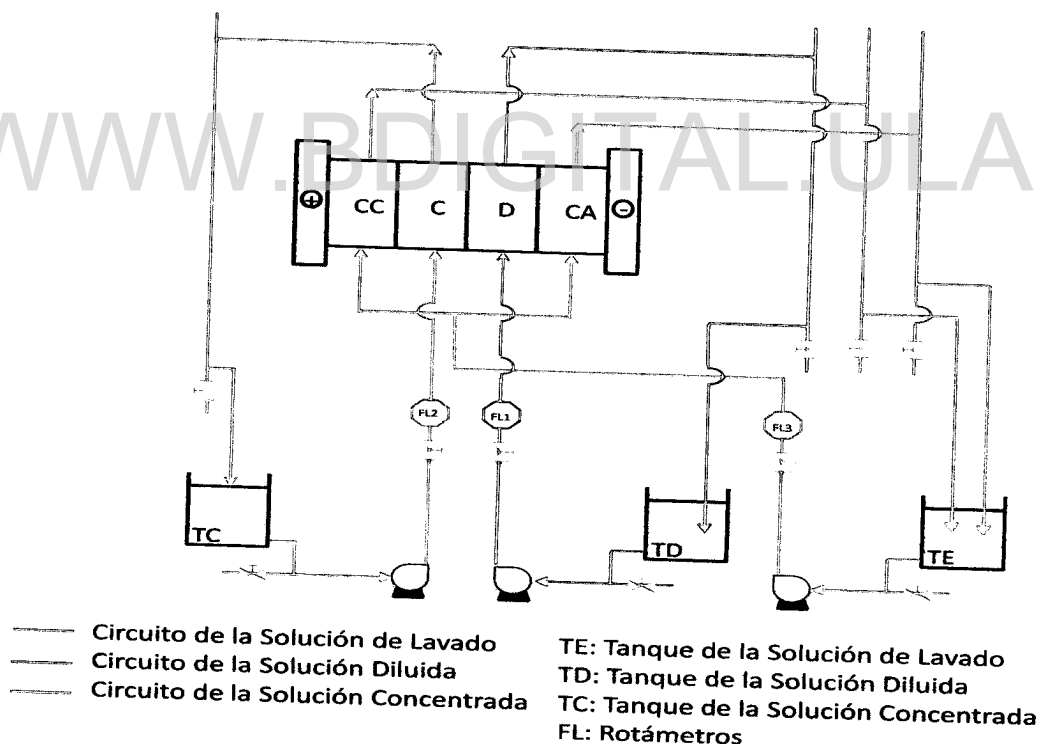


Figura 20: Esquema del Electrodiализador Asahi Glass Co.

Tabla 5: Característica del electrodiализador Asahi Glass Co a escala piloto.

CARACTERÍSTICAS	DESCRIPCIÓN
MODELO:	CH-0
NÚMERO DE PARES DE MEMBRANAS:	10
MEMBRANA ANIÓNICA:	AMW (Estándar)
MEMBRANA CATIONICA:	CMV (Estándar)
MEMBRANA DEL ÁNODO:	CMV (Estándar)
MEMBRANA DEL CÁTODO:	CMV (Estándar)
DIMENSIONES DE LA MEMBRANA:	160mm ancho x 240 mm de largo
ÁREA EFECTIVA DE LAS MEMBRANAS:	0,021 m <sup>2</sup>
ESPELOR DEL ESPACIADOR:	0,75mm
MATERIAL DEL ÁNODO:	Pt/Ti
MATERIAL DEL CÁTODO:	SUS316
MATERIAL DEL SISTEMA DE TUBERÍAS:	U-PVC
TANQUES DE ALMACENAMIENTO:	Tres tanques rectangulares de PVC de 3,5 L de capacidad. Almacena la solución diluida, la solución concentrada y la de lavado.
MEDIDORES DE FLUJO (ROTÁMETROS) :	Tres rotámetros, uno para cada circuito, hechos de PVC y acrílico con un rango de medición de 30 a 300 l/h.
BOMBAS:	Tres bombas centrífugas (Iwaki pumps), con una descarga máxima de 32-38 l/min y una cabeza máxima de 3,8-5,4 m de agua (50-60 Hz)
FUENTE DE PODER:	Una fuente de poder fabricada por Kikusui modelo 350W-PAN35-10 <sup>a</sup> con un voltaje y frecuencia de entrada de 120V, CA monofásica, 50/60 Hz, y un voltaje y corriente máximos de salida de 35V y 10 <sup>a</sup> .

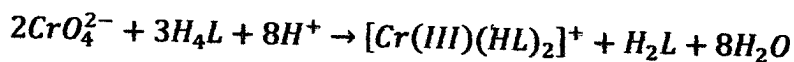
La cantidad de cromo removido de las muestras de agua se determinó por espectroscopia de absorción atómica de llama (FAAS) empleando un equipo *Varian*

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

*SpectroAA-50/55*, con un ancho de rendija de 0,7 nm y una longitud de onda de 357,9 nm. Se empleó una lámpara de cátodo hueco multielemental (Ag/Cr/Cu/Fe/Ni) y una llama generada a partir de una mezcla de Oxido Nitroso/Acetileno.

La cantidad de cromo hexavalente fue determinado por espectroscopia UV-Visible empleando un espectrofotómetro digital **Thermo 20 Genesys** usando una longitud de onda de 540 nm. El Cr(VI) es determinado en medio ácido por formación del complejo rojo violeta que se forma al reaccionar con difenilcarbazida (DFC) mediante la siguiente reacción:



Donde  $H_4L$  representa a la DFC y  $H_2L$  la 1,5 difenilcarbazona (29).

Para medir la conductividad de las muestras se hizo uso de un conductímetro CMD210 Meter Lab® (Radiometer Analytical, Francia), y para las mediciones del pH se empleó un pHmetro PHM210 Meter Lab® (Radiometer Analytical, Francia).

### 2.4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- ❖ Cada muestra de agua sintética fue sometida al proceso de electrodiálisis aplicando diferentes condiciones de operación con la finalidad de determinar las óptimas para el tratamiento de efluentes de cromo.

Para determinar el efecto del voltaje en el porcentaje de extracción de cromo en muestras sintéticas de Cr(III), Cr (VI) y una mezcla de Cr(III) y Cr(VI) se realizaron tres corridas para cada muestra, aplicando para cada una de ellas diferentes voltajes (la primera corrida a 10V, la segunda a 20V y la tercera a 30V). En cada corrida fueron tomadas muestras en intervalos de tiempos específicos y estas muestras fueron

Licencia Creative Commons:

analizadas con el fin de establecer su conductividad, su pH y su concentración en cromo. Durante éste proceso se registró la variación de la corriente en el sistema con la finalidad de determinar los requerimientos de energía eléctrica necesarios para el transporte de las especies iónicas a través de las membranas selectivas en cada uno de los voltajes aplicados.

Para determinar el efecto de la velocidad de flujo en el porcentaje de extracción de cromo se sometieron muestras sintéticas de Cr(III), Cr (VI) y una mezcla de Cr(III) y Cr(VI) a electrodiálisis haciendo dos corridas para cada muestra, aplicando para cada una de ellas diferentes velocidades (la primera corrida a 100L/h y la segunda a 200L/h). En cada corrida fueron tomadas muestras en intervalos de tiempos específicos y estas muestras fueron analizadas con el fin de establecer su conductividad, su pH y su concentración en Cromo.

#### **2.4.3.1 TOMA Y TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS REALES**

- ❖ Se tomaron muestras de los efluentes de agua de la empresa **Cromados Miranda** del estado Mérida. Esta muestra fue tomada de las aguas que surgen del proceso de lavado de las piezas tratadas para electrodeposición de Cromo Duro.
- ❖ El efluente industrial fue sometido al proceso de electrodiálisis previa filtración utilizando papel de filtro Whatman N° 2 para eliminar la gran cantidad de partículas sólidas en suspensión. El tratamiento se llevó a cabo aplicando al sistema 20V y una velocidad de flujo de 100 L/h y durante este proceso fueron tomadas muestras en el tanque de diluido (tanque que contiene el efluente que se está purificando) en intervalos de tiempos específicos con el fin de establecer su conductividad, su pH y su concentración en cromo, hierro y níquel, éstos dos últimos debido a la sospecha de

Licencia Creative Commons:

la presencia de estos iones por arrastre al baño de cromado. La concentración de cromo total, hierro y níquel fue determinada aplicando la espectroscopia de absorción atómica en llama y la concentración de cromo hexavalente fue determinada aplicando la espectroscopia UV-Vis, aprovechando la propiedad que tiene el Cr(VI) de formar un compuesto coloreado que absorbe a una longitud de onda de 540 nm al reaccionar con difenilcarbazida (DFC) en medio ácido. La cantidad de cromo trivalente se determinó por diferencia entre el cromo total y el Cr(VI).

- ❖ La solución remanente que queda en el tanque de concentrado fue analizada para determinar su concentración en cromo, hierro y níquel con el fin de establecer la posibilidad de recircular ésta solución a los baños de cromado. Para ello se aplicó igualmente la espectroscopia de absorción atómica y la espectroscopia UV-Vis.

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

## 2.5 RESULTADOS Y DISCUSION

A continuación se presentan los resultados obtenidos durante el análisis de muestras sintéticas de cromo y muestras de agua residual procedente de una empresa de cromado.

### 2.5.1 OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN. ANÁLISIS DE AGUAS SINTÉTICAS

#### 2.5.1.1 VARIACIÓN DEL VOLTAJE (PRUEBAS A 10V, 20V Y 30V)

Las Figuras de la 21 a la 23 muestran la variación de la conductividad durante cada corrida para cada una de las muestras sintéticas analizadas. Como puede observarse, al graficar la conductividad de las muestras en función del tiempo se aprecia una disminución en la señal de las muestras tomadas del tanque TD y un aumento en la señal de las muestras tomadas del tanque TC. Como era de esperarse, este comportamiento evidencia una disminución de la concentración de los iones totales en la solución diluida debido a su transporte hacia el tanque de la solución concentrada.

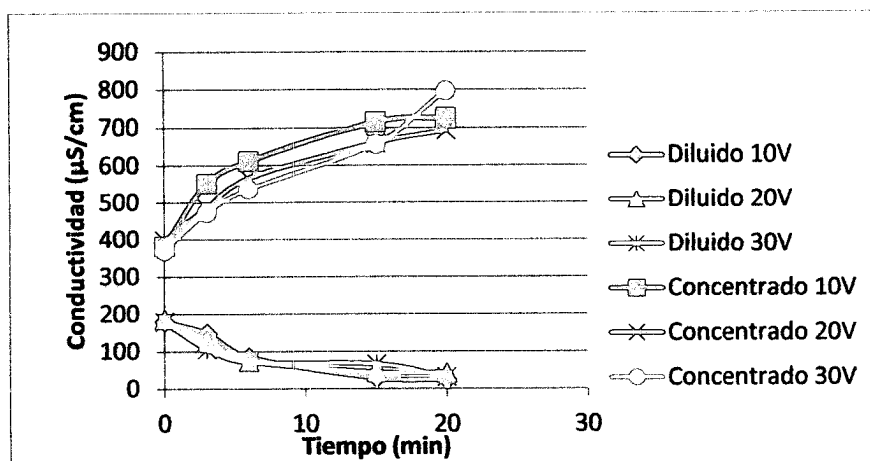


Figura 21: Variación de la conductividad en función del tiempo (Muestra: Cr(III), 100L/h, 10V, 20V, 30V).

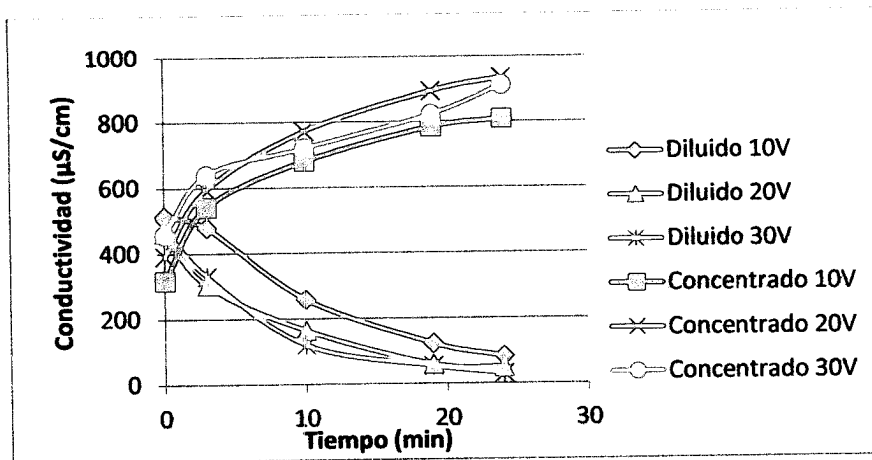


Figura 22: Variación de la conductividad en función del tiempo (Muestra: Cr(VI), 100L/h, 10V, 20V, 30V).

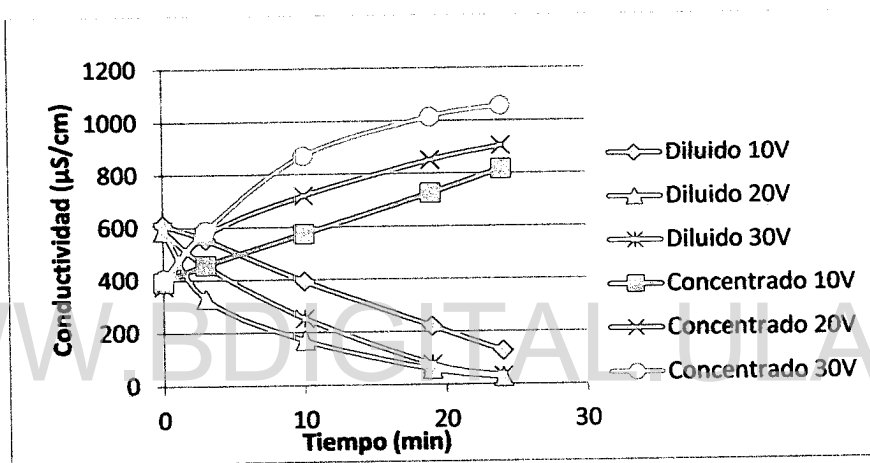


Figura 23: Variación de la conductividad en función del tiempo (Muestra: Cr(III) y Cr(VI), 100L/h, 10V, 20V, 30V).

Por otro lado, al graficar el pH de las muestras de cromo tomadas durante la electrodiálisis (ver Figuras de la 24 a la 26) no se observan cambios importantes en el análisis de muestras de Cr(III), sin embargo, en la muestras que contienen Cr(VI) se evidencia una disminución del pH en la solución concentrada en los primeros minutos de la electrodiálisis. Como puede apreciarse en la Figura 27, a pH de aproximadamente de 4 unidades y a bajas concentraciones, el Cr(VI) se encuentra predominantemente en forma de  $\text{HCrO}_4^-$ , por lo tanto la disminución observada en el pH puede deberse a la disociación del ion bicromato con la consecuente transferencia

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

de los iones hidronios liberados, desde el tanque de diluido hacia el tanque de concentrado. Adicionalmente, después de finalizado el proceso de electrodiálisis se observa un leve aumento en el pH de la solución de lavado de los electrodos (Tanque TE) lo que pudo influir también en el pH de la solución del tanque de concentrado. Durante la electrodiálisis en el ánodo se promueve la formación de oxígeno gaseoso e iones hidronios gracias a la oxidación del agua. Estos iones hidronios pueden migrar a través de la membrana catiónica que se encuentra contigua al ánodo, siendo recogidos por la solución concentrada, disminuyendo así el pH de ésta solución y aumentando el pH de la solución de lavado.

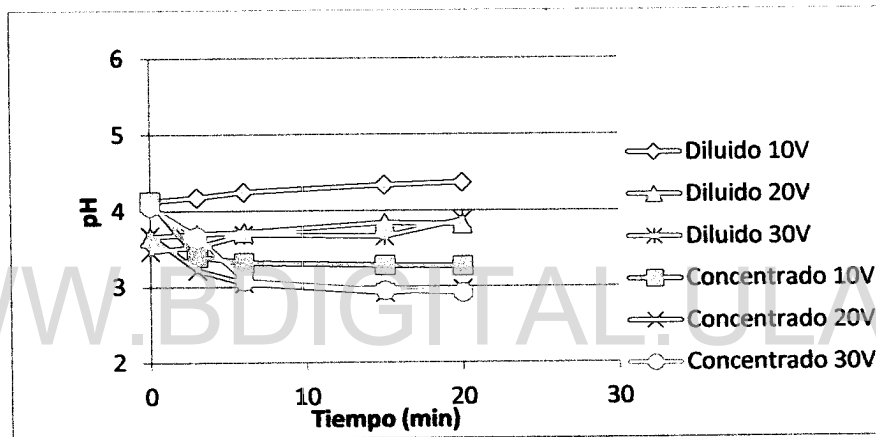


Figura 24: Variación del pH en las soluciones durante la electrodiálisis (Muestra Cr(III), 100 L/h, 10V, 20V, 30V)

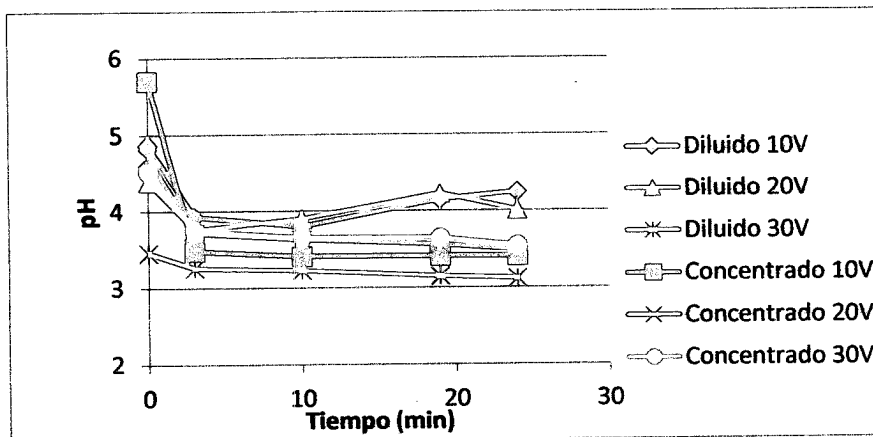


Figura 25: Variación del pH en las soluciones durante la electrodiálisis (Muestra Cr(VI), 100 L/h, 10V, 20V, 30V).

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

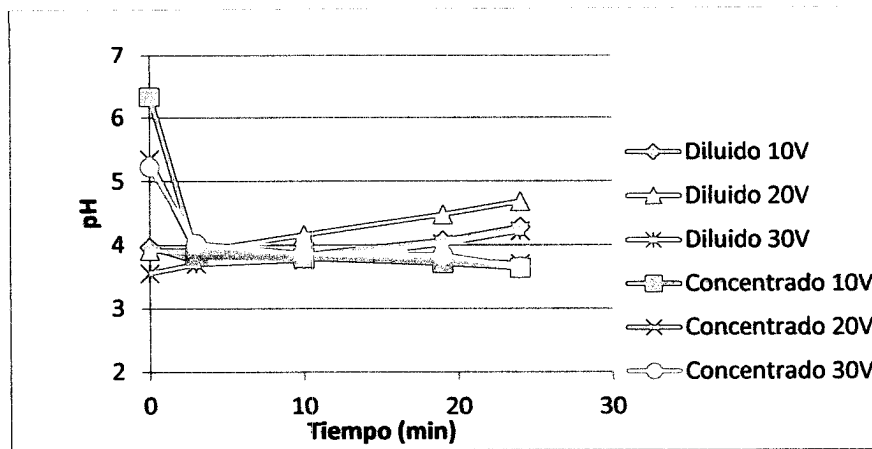


Figura 26: Variación del pH en las soluciones durante la electrodiálisis (Muestra Cr(III) y Cr(VI), 100 L/h, 10V, 20V, 30V).

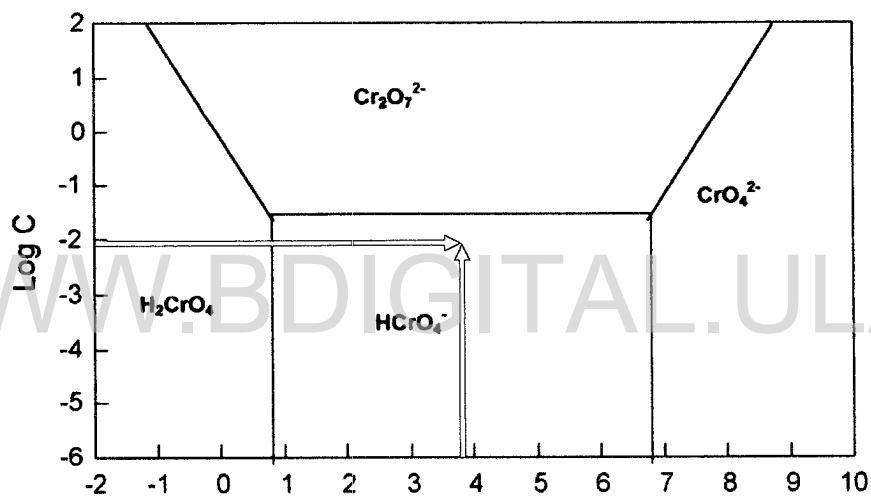


Figura 27: Diagrama de las cinco especies predominantes de cromo en función del pH y la concentración de las muestras (28).

La concentración de cromo de las muestras analizadas fue determinada por espectroscopia de absorción atómica en llama. Los datos obtenidos de la curva de calibración se muestran en la Tabla N° 6.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

**Tabla 6:** Características analíticas de la Curva de Calibrado.

Regresión Lineal	Coefficiente de Correlación	Límite de Detección LOD (mg/l)	Límite de Cuantificación LOQ (mg/l)
A=0,0031C-0,0006	0,9982	0.155	0.515

A partir de esta curva de calibración se determinó la concentración de cromo en cada una de las muestras tomadas en cada corrida durante la electrodiálisis, y con ésta información se determinó el porcentaje de extracción de cromo y, en consecuencia la efectividad de los diferentes voltajes aplicados. El porcentaje de eliminación de cromo fue calculado a partir de la Ecuación N° 3.

$$\%E = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} * 100 \quad \dots \text{Ec}(3)$$

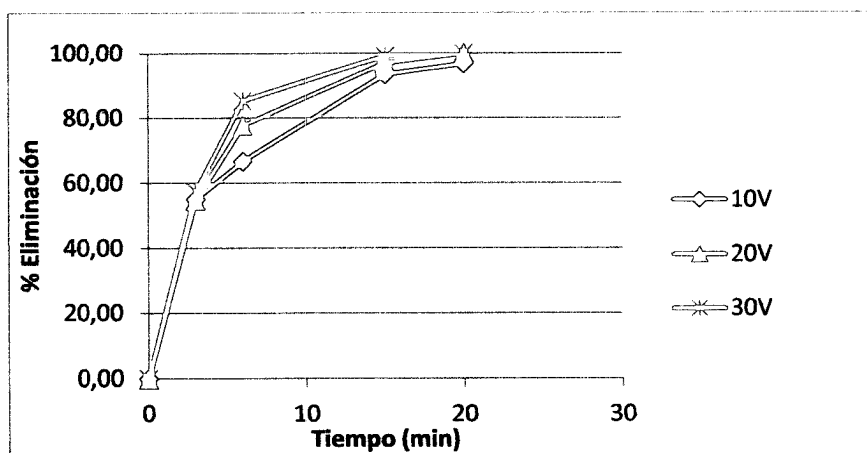
Donde,

%E: porcentaje de eliminación.

C<sub>o</sub>: concentración inicial del ion.

C<sub>f</sub>: concentración final del ion.

Las Figuras de la 28 a la 30 muestran el porcentaje de eliminación obtenido para cada muestra en cada corrida.



**Figura 28:** Porcentaje de eliminación de Cromo durante el proceso de electrodiálisis (Muestra Cr(III), 100 L/h, 10V, 20V, 30V).

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

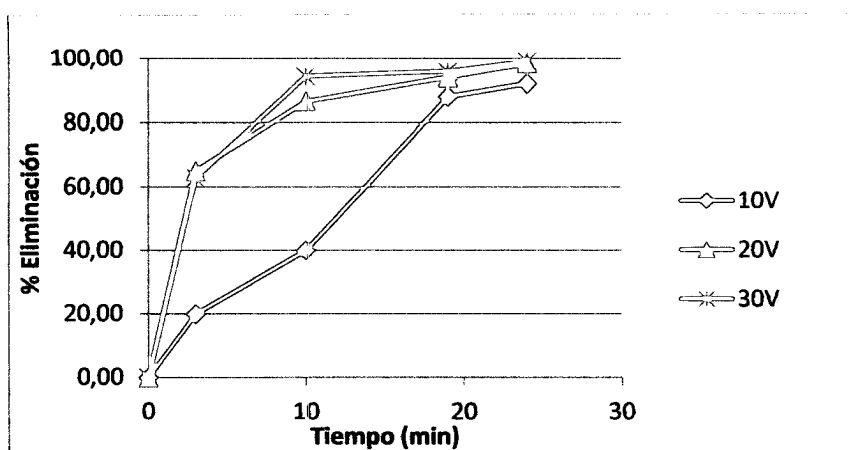


Figura 29: Porcentaje de eliminación de Cromo durante el proceso de electrodiálisis (Muestra Cr(VI), 100 L/h, 10V,20V, 30V).

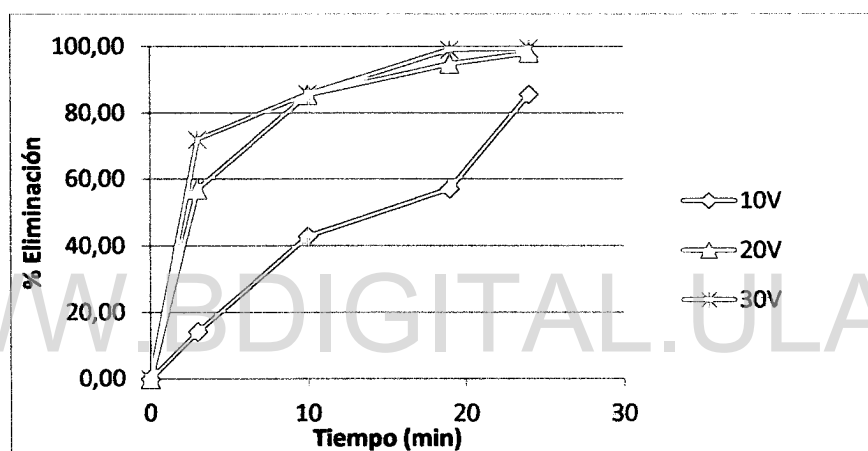


Figura 30: Porcentaje de eliminación de Cromo durante el proceso de electrodiálisis (Muestra Cr(III) y Cr(VI), 100 L/h, 10V,20V, 30V).

Haciendo una comparación del porcentaje de eliminación de cromo para los diferentes voltajes aplicados se evidencia que, al aumentar el voltaje se incrementa el porcentaje de extracción, alcanzando, en algunos casos, valores de concentración inferiores a los indicados por el Decreto 883 de la Ley Penal del ambiente. Al aumentar el voltaje del sistema produce un aumento del flujo de carga eléctrica lo que hace que el transporte de los iones a través de las membranas se lleva a cabo a una mayor velocidad, removiendo mayor cantidad de iones en un menor tiempo de tratamiento. Por ésta razón, para hacer más eficiente el proceso de electrodiálisis, en

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

cuanto a la velocidad de separación, se sugiere emplear el mayor voltaje. Sin embargo, considerando que el porcentaje de extracción a 20V y 30V no difiere considerablemente para ninguna de las especies en el tiempo estudiado, la decisión de cual voltaje es el óptimo para el análisis de las muestras industriales se basará en el consumo de energía requerido para cada uno de los casos y su traducción en términos de costos.

### 2.5.1.2 VARIACIÓN DEL FLUJO (PRUEBAS A 100 L/h y 200 L/h)

Las Figuras de la 31 a la 33 muestran la variación de la conductividad durante cada corrida para cada una de las muestras sintéticas analizadas. Como puede observarse, al igual que en el caso de la variación del voltaje, al graficar la conductividad de las muestras de Cr(III), Cr(VI) y la mezcla de Cr(III) y Cr(VI) en función del tiempo se puede apreciar una disminución en la señal de las muestras tomadas del tanque TD y un aumento en la señal de las muestras tomadas del tanque TC debido a la disminución de la concentración de los iones totales en la solución diluida gracias a su transporte hacia el tanque de la solución concentrada.

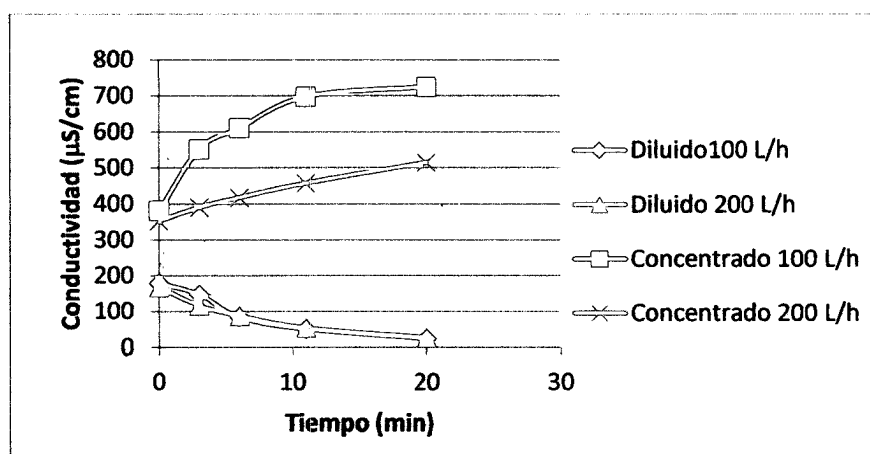


Figura 31: Variación de la conductividad en función del tiempo (Muestra: Cr(III), 10V, 100 l/h, 200 L/h).

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

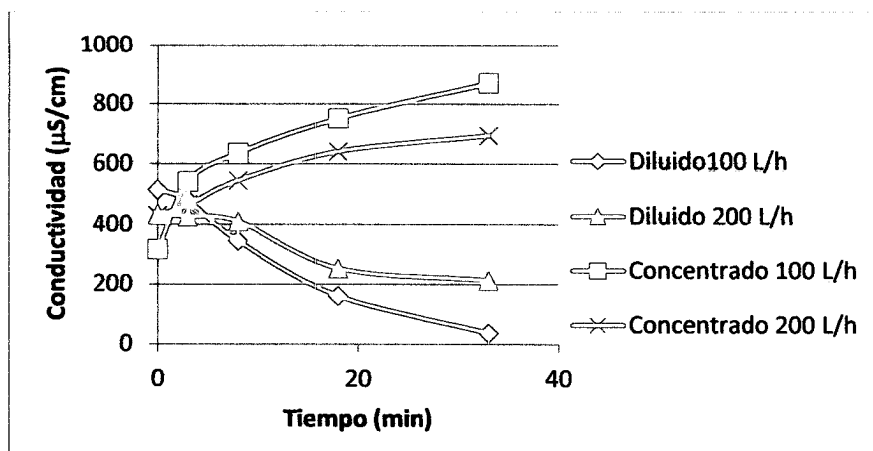


Figura 32: Variación de la conductividad en función del tiempo (Muestra: Cr(VI), 10V, 100 l/h, 200 L/h).

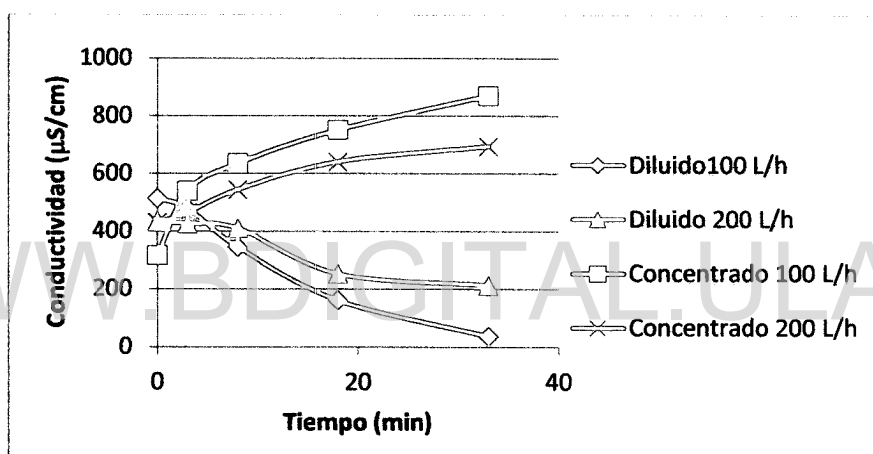


Figura 33: Variación de la conductividad en función del tiempo (Muestra: Cr(III) y Cr(VI), 10V, 100 l/h, 200 L/h).

Igualmente, al graficar el pH de las muestras de cromo tomadas durante la electrodiálisis en función del tiempo (ver Figuras de la 34 a la 36) no se observan cambios importantes en el análisis de muestras de Cr(III) y en las muestras de Cr(VI) se evidencia una disminución del pH en la solución concentrada en los primeros minutos de la electrodiálisis debido a la disociación del ion bicromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ) y a la transferencia de los iones hidronios liberados, desde el tanque de diluido hacia el tanque de concentrado.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

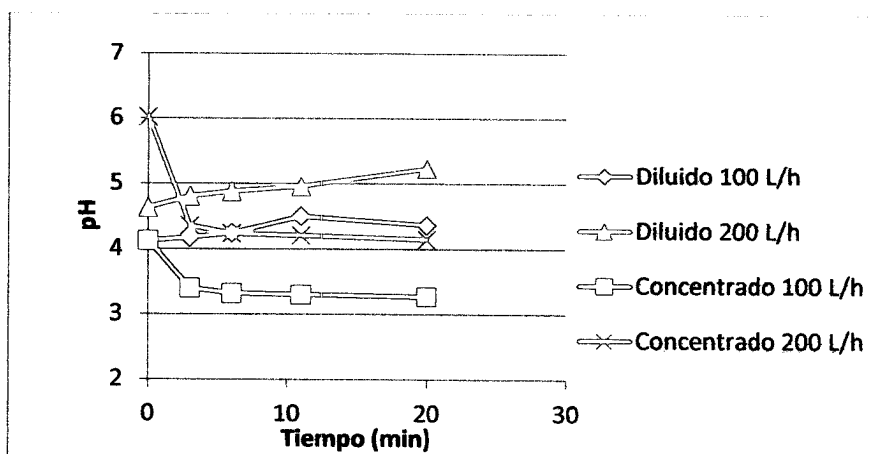


Figura 34: Variación del pH durante el proceso de electrodiálisis (Muestra Cr(III), 10V, 100 l/h, 200 L/h).

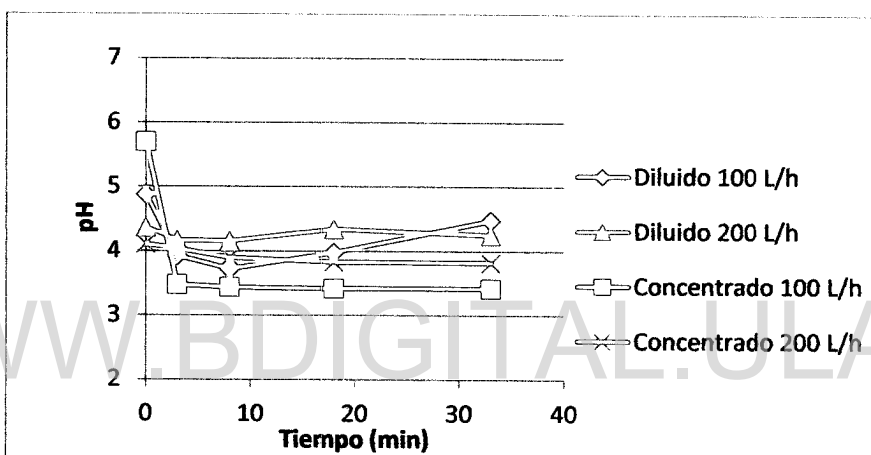


Figura 35: Variación del pH durante el proceso de electrodiálisis (Muestra Cr(VI), 10V, 100 l/h, 200 L/h).

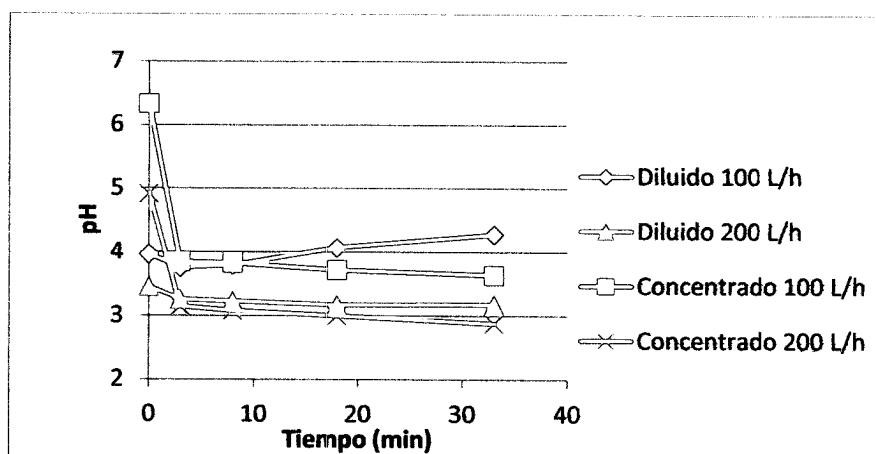


Figura 36: Variación del pH durante el proceso de electrodiálisis (Muestra Cr(III) y Cr(VI), 10V, 100 l/h, 200 L/h).

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

A partir de los datos de las curvas de calibración (ver Tabla N°6) se determinó la concentración de cromo en cada una de las muestras tomadas en cada corrida durante la electrodiálisis, con el fin de determinar el porcentaje de extracción de cromo y, en consecuencia la efectividad de cada velocidad de flujo en el mismo

Las Figuras de la 37 a la 39 muestran el porcentaje de eliminación obtenido para cada muestra en cada corrida.

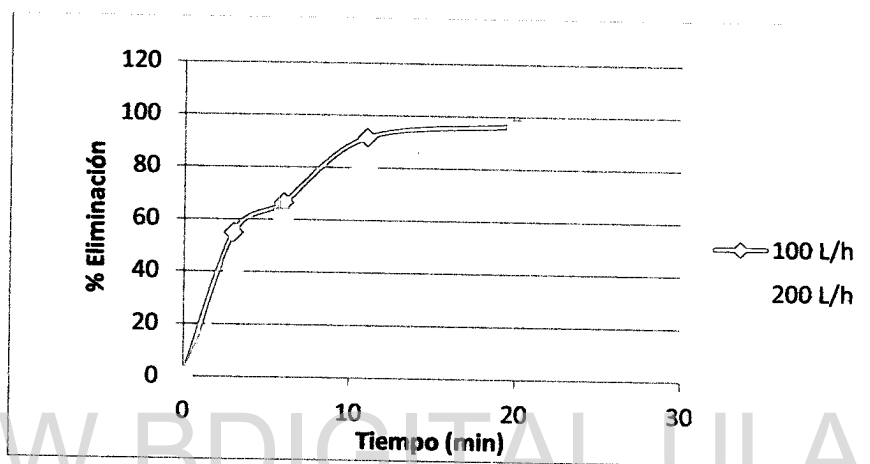


Figura 37: Porcentaje de eliminación de Cromo durante el proceso de electrodiálisis (Muestra Cr(III), 10V, 100 l/h, 200 L/h).

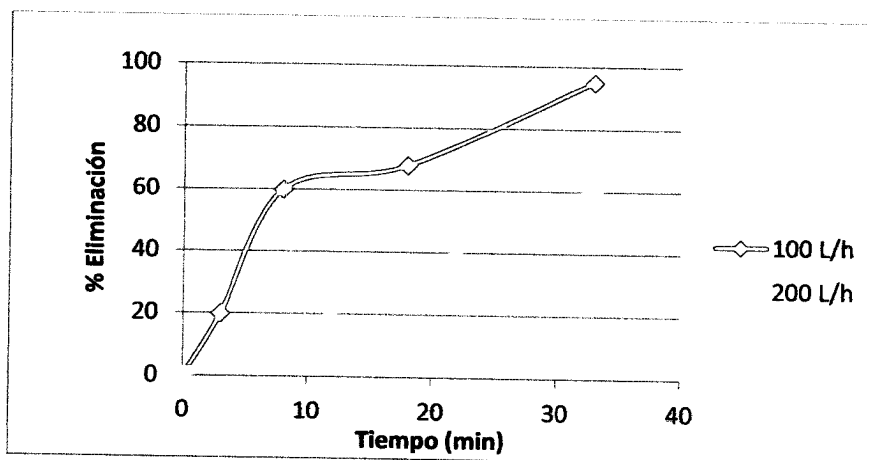


Figura 38: Porcentaje de eliminación de Cromo durante el proceso de electrodiálisis (Muestra Cr(VI), 10V, 100 l/h, 200 L/h).

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

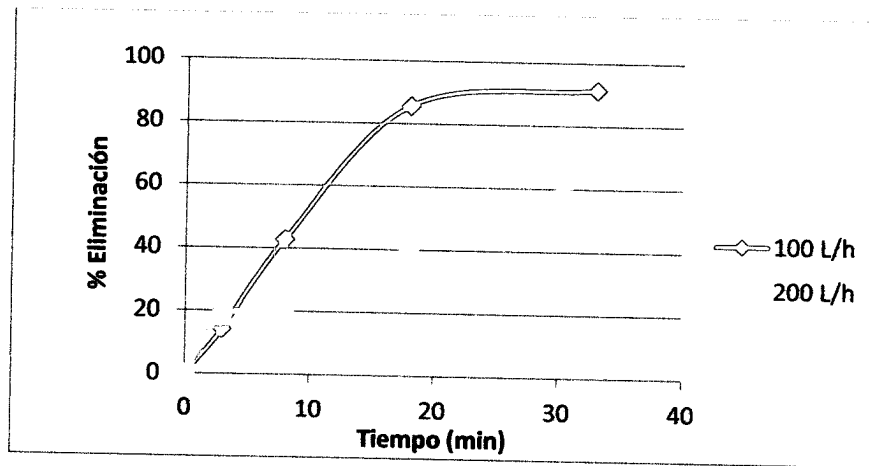


Figura 39: Porcentaje de eliminación de Cromo durante el proceso de electrodiálisis (Muestra Cr(III) y Cr(VI), 10V, 100 l/h, 200 L/h).

Haciendo una comparación del porcentaje de eliminación de cromo para las diferentes velocidades de flujo aplicadas se observa que al aumentar la velocidad de flujo disminuye el porcentaje de extracción de cromo en las muestras en el tiempo estudiado. Al incrementar la velocidad a través del sistema, el flujo dispondrá de un menor tiempo de residencia entre las membranas lo que se traduce en un menor tiempo efectivo para la transferencia de los iones a través de las mismas.

Adicionalmente en estas graficas se puede notar que la diferencia al aplicar las dos velocidades del flujo es más pronunciada para el caso de las muestras de Cr(VI) que en el caso de las muestras de Cr(III). En agua, el Cr(III) se encuentra mayoritariamente en forma de iones libres  $\text{Cr}^{3+}$ , caso contrario a lo que ocurre con el Cr(VI) el cual no se encuentra en forma de ión libre sino en forma de diferentes iones estables como:  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ . La forma iónica predominante en una solución depende de la concentración de cromo en la muestra y del pH de la solución (ver Figura 27). El anión  $\text{CrO}_4^{2-}$  predomina en soluciones básicas o ligeramente ácidas mientras que el anión  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  y el  $\text{HCrO}_4^-$  predominan en soluciones ácidas. Cuando la solución presenta una elevada concentración de cromo ocurre la polimerización del ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  formando oxo-aniones de formula  $\text{Cr}_n\text{O}_{2-3n+1}$ . Este tipo de aniones, bien sea

Licencia Creative Commons:

en forma de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  o cualquiera de los oxoaniones poseen un tamaño mayor a la de los iones  $\text{Cr}^{3+}$ , lo que dificulta su paso a través de las membranas del electrodiálizador. Esto explica los diferentes comportamientos observados para ambos tipos de iones ya que al ser los iones de  $\text{Cr(III)}$  más pequeños, su desplazamiento a través de las membranas ocurre rápidamente sin interferir considerablemente la velocidad de flujo que se aplique, por otro lado, en el caso del  $\text{Cr(VI)}$ , como ya se mencionó, su paso a través de las membranas es más lento y si a esto se le suma el hecho de reducir el tiempo de residencia al aumentar la velocidad de flujo se requerirá de mucho más tiempo de tratamiento para lograr disminuir la concentración de cromo hasta los niveles deseados. La explicación antes descrita puede soportarse calculando la pendiente de una tangente trazada en las curvas de conductividad en función del tiempo de cada ion a concentraciones de  $\text{Cr(III)}$  y  $\text{Cr(VI)}$  similares. Estas pendientes representan la velocidad de difusión de cada ion (ver Anexo C, Figuras C-1 y C-2). Al comparar ambas pendientes se hace notorio que la velocidad de difusión del  $\text{Cr(III)}$  ( $m = 29 \mu\text{S}/(\text{cm}\cdot\text{min})$ ) es mayor a la velocidad del  $\text{Cr(VI)}$  ( $m = 13,44 \mu\text{S}/(\text{cm}\cdot\text{min})$ ) por lo que el paso de éste último ion a través de las membranas se hace más lento, por ésta razón la velocidad flujo es una variable que tiene una mayor influencia en el porcentaje de eliminación de  $\text{Cr(VI)}$  en la muestra acuosa.

Considerando que los efluentes de agua de la industria de cromado está compuestos principalmente por  $\text{Cr(VI)}$ , la velocidad de flujo óptima para su tratamiento a través de electrodiálisis será de 100 L/h.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

### 2.5.1.3 CONSUMO DE ENERGÍA DEL PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS APLICANDO 20V Y 30V

Con la finalidad de calcular los requerimientos de energía eléctrica necesarios para el transporte de las especies iónicas a través de las membranas selectivas, se hizo uso de la Ecuación N° 4.

$$EC = \frac{E \int_0^t I dt}{V_D} \quad (30) \quad \dots Ec(4)$$

Donde E es el potencial, I es la corriente,  $V_D$  es el volumen de la solución diluida y t es el tiempo. Para el cálculo de la energía se graficó la variación del amperaje en función del tiempo requerido para reducir la concentración de Cromo hasta 2 mg/L, el cual es el valor máximo establecido por la Ley Penal de Ambiente. Posteriormente se determinó el área bajo esta curva. Los cálculos se realizaron sólo para 20V y 30V debido a sus similitudes en el porcentaje de extracción de cromo. El análisis a 10V fue descartado debido al bajo porcentaje de extracción obtenido en el tiempo estipulado.

Como puede observarse en las Figuras 40, 41 y 42 estas muestras un comportamiento descendiente, debido a que a medida que transcurre el proceso de electrodiálisis la solución se va empobreciendo en iones debido a su transferencia al tanque de concentrado. Este empobrecimiento se traduce en un aumento en la resistencia y por lo tanto en una disminución en la corriente.

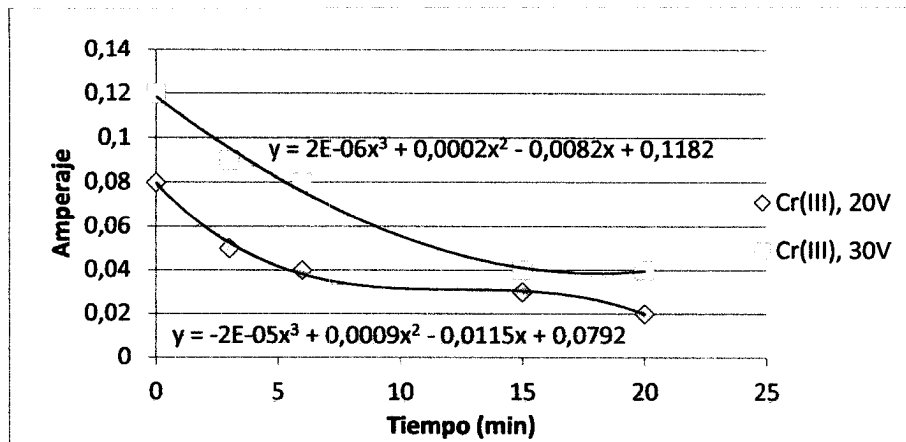


Figura 40: Variación del Amperaje durante el proceso de electrodiálisis. Muestra: Cr(III).

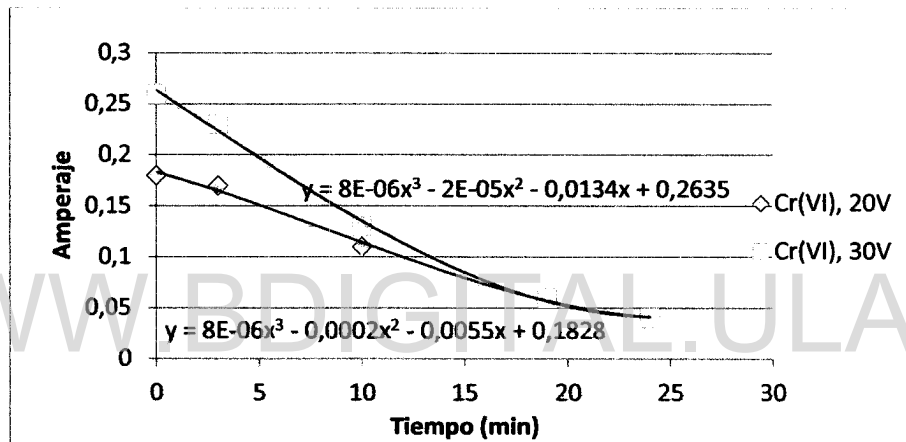


Figura 41: Variación del Amperaje durante el proceso de electrodiálisis. Muestra: Cr(VI).

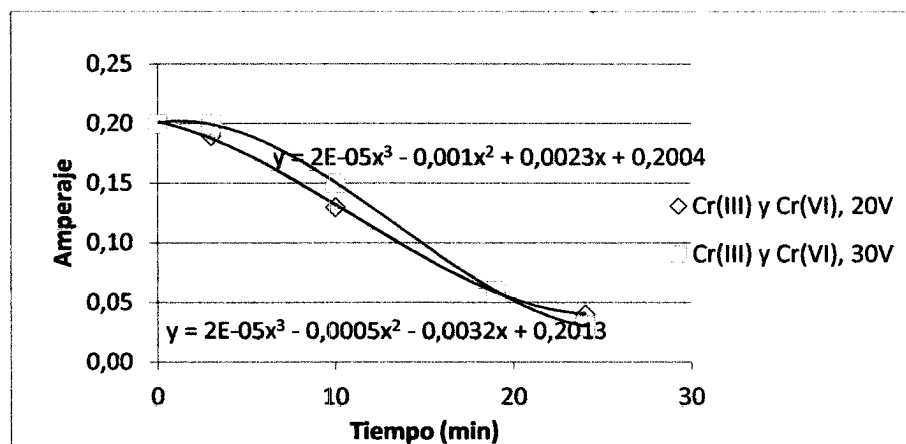


Figura 42: Variación del Amperaje durante el proceso de electrodiálisis. Muestra: Cr(III) y Cr(VI).

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Tabla 7: Consumo de energía en función del voltaje aplicado.

MUESTRA	VOLT.	$\int_0^t I dt$	ÁREA (amp.min)	V <sub>D</sub> (L)	EC (W.H/ L)
Cr(III)	20	$\int_0^{10.5} -2E - 05x^3 + 0,0009x^2 - 0,0115x + 0,0792$	0,4842	2	4.842
	30	$\int_0^{9.8} 2E - 06x^3 + 0,0002x^2 - 0,0082x + 0,1182$	0.8319	2	12.479
Cr(VI)	20	$\int_0^{24} 8E - 06x^3 - 0,0002x^2 - 0,0055x + 0,1828$	2,5451	2	25.451
	30	$\int_0^{22.5} 8E - 06x^3 - 2E - 05x^2 - 0,0134x + 0,2635$	2.9736	2	44.604
Cr(III) y Cr(VI)	20	$\int_0^{29.5} 2E - 05x^3 - 0,001x^2 + 0,0023x + 0,2004$	2,1418	2	21.418
	30	$\int_0^{19.3} 2E - 05x^3 - 0,0005x^2 - 0,0032x + 0,2013$	3.4785	2	52.178

Como puede observarse en la Tabla N°7, al aumentar el voltaje en el sistema de electrodiálisis, el consumo de energía se incrementa llegando a ser casi dos veces más el requerido al aplicar 30V en comparación con la energía requerida cuando se aplican 20V al proceso, lo que implica que los costos asociados al proceso aplicando 30V será del doble de los costos asociados al proceso aplicando 20V. Considerando que con la aplicación de ambos voltajes se obtuvieron altos porcentajes de extracción de cromo de las muestras en un período de tiempo corto, se sugiere la utilización de 20V en el tratamiento de las aguas industriales.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

## 2.5.2 ANÁLISIS DEL EFLUENTE DE AGUA DE LA INDUSTRIA DE CROMADO

**2.5.2.1 CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE INDUSTRIAL:** la muestra de agua fue tomada de la empresa **Cromados Miranda** la cuál es una empresa de galvanoplastia encargada del cromado de piezas, tanto con fines decorativos como con fines funcionales. La muestra de agua fue analizada con el fin de determinar algunas de sus propiedades físico-químicas más importantes (ver Tabla 8).

**Tabla 8:** Propiedades físico-químicos del efluente de la industria de cromado.

<b>Color</b>	Anaranjado Oscuro
<b>pH</b>	1,92
<b>Conductividad (mS/cm)</b>	15050
<b>Densidad (g/ml)</b>	1,02
<b>Cr<sub>total</sub>(mg/L)</b>	4327,59
<b>Cr(VI) (mg/L)</b>	4147,35
<b>Cr(III) (mg/L)</b>	180,24
<b>Fe (mg/L)</b>	392,73
<b>Ni (mg/L)</b>	220,63

**2.5.2.2 ELECTRODIÁLISIS DEL EFLUENTE INDUSTRIAL:** la muestra de agua fue sometida al proceso de electrodiálisis empleando las variables de operación óptimas (20V y 100 L/h) establecidas en el análisis de las aguas sintéticas.

El comportamiento de la muestras de agua residual durante el tratamiento se muestra en las Figuras 43 a la 45.

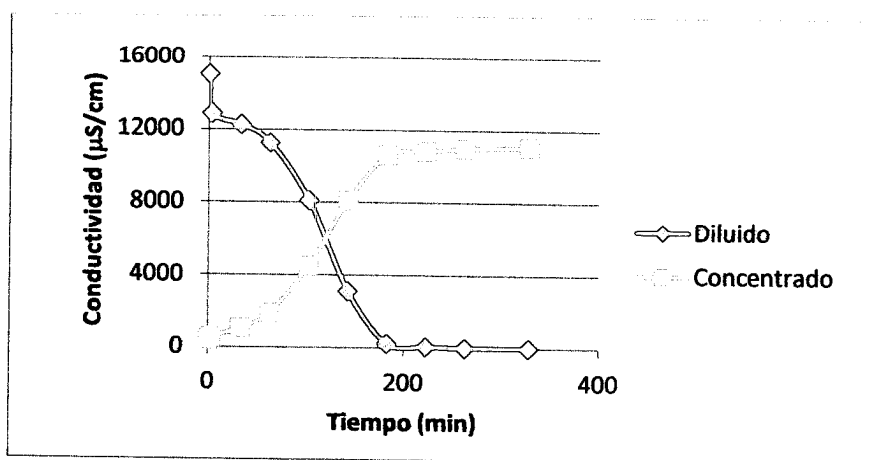


Figura 43: Variación de la conductividad en función del tiempo (Muestra: Agua Industrial, 100L/h, 20V).

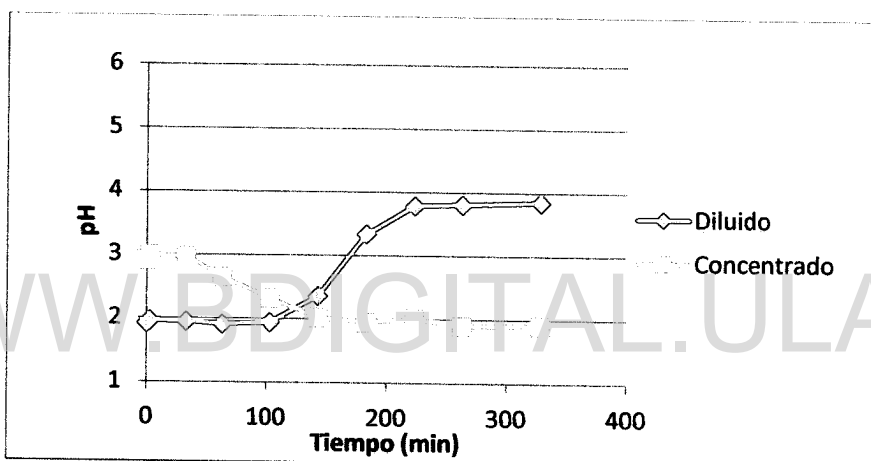


Figura 44: Variación del pH durante el proceso de electrodiálisis (Muestra: Agua Industrial, 100 L/h, 20V).

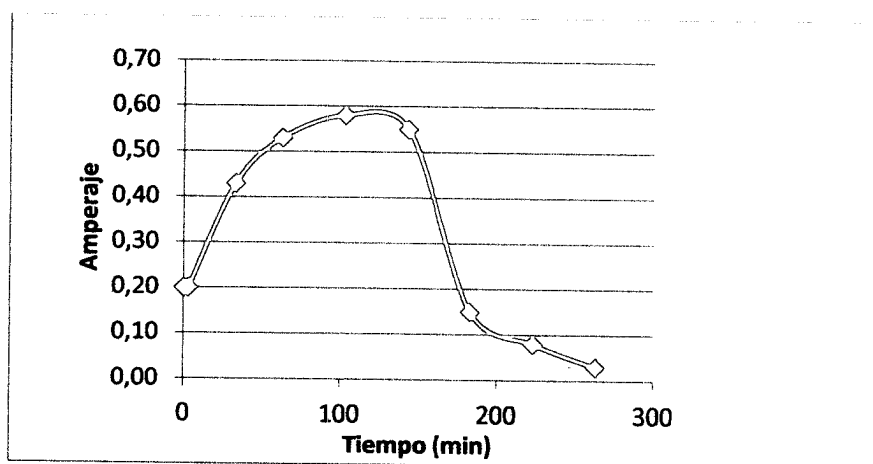


Figura 45: Variación del Amperaje durante el proceso de electrodiálisis  
(Muestra Agua Industrial, 100 L/h, 20V).

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

La Figura 43 muestra la variación de la conductividad durante el experimento. Como puede observarse la concentración total de iones en el tanque de diluido va disminuyendo a medida que transcurre el proceso de electrodiálisis lo que se traduce en una disminución de la conductividad. Estos iones son transportados hacia la solución en el tanque TC haciendo que su conductividad aumente en función del tiempo de tratamiento.

La Figura 44 muestra el comportamiento del pH durante el experimento. Como puede observarse en la figura, no hay cambios considerables del pH durante el tratamiento, sin embargo, al igual que con las aguas sintéticas, se observa una disminución del pH en la solución del tanque TC y un aumento del pH en el tanque TD pudiéndose deber este comportamiento a los dos factores mencionados en las aguas sintéticas: la disociación del ion bicromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ) y a la transferencia de los iones hidronios liberados desde el tanque de diluido hacia el tanque de concentrado y a la migración de los iones hidronios generados debido a la oxidación del agua en el ánodo. Sin embargo, en el caso de las aguas industriales, se suma un tercer factor que puede ser causante del comportamiento observado en el pH. Se sabe que los baños de cromado contienen, además de la materia prima (ácido crómico), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) el cuál actúa como catalizador del proceso. Este catalizador al disociarse en agua promueve la producción de iones sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e iones hidronios ( $\text{H}^+$ ), por lo que la disminución del pH puede justificarse también por la migración de los hidronios del tanque TD hacia el tanque TC, disminuyendo el pH de éste último tanque y aumentando el pH de la solución contenida en el tanque TD.

En cuanto a la variación del amperaje durante el proceso de electrodiálisis (Figura 45) se puede observar un comportamiento distinto al observado durante el tratamiento de las aguas sintéticas con concentraciones en cromo inferiores a los 200 mg/L. En la Figura 45 se observa un aumento de la corriente durante los primeros 103

Licencia Creative Commons:

minutos de tratamiento, momento en el cual comienza a disminuir progresivamente. Este comportamiento se debe a las altas concentraciones de la disolución lo que hace que la permselectividad de la membrana disminuya. Las membranas de intercambio iónico selectivas están constituidas por cadenas de polímeros entrecruzados con cargas negativas o positivas fijas a éstas. Esta estructura permite la repulsión y exclusión de los co-iones que conforman la membrana pero permite que los contraiones permeen la misma. Una membrana "idealmente selectiva" tendrá una concentración de iones fijados tan elevada en comparación con la concentración de la solución externa, que los co-iones están completamente excluidos. A concentraciones externas suficientemente bajas cualquier membrana se comporta como una *membrana ideal*. Sin embargo, cuando la concentración de iones en la disolución externa es del mismo orden que la de las cargas fijadas a la membrana, la cantidad de co-iones en el interior de ésta puede ser significativa, por lo tanto, disminuye la resistencia eléctrica de la membrana disminuyendo su selectividad. Esto trae como consecuencia una disminución de la pureza del producto separado, una disminución de la eficacia de la corriente y un aumento del consumo específico de energía. Por ésta razón, al comienzo del tratamiento del efluente se observa un aumento de la corriente del proceso. Posteriormente, cuando se ha purificado considerablemente la solución del tanque de diluido, éste efecto se ve reducido por lo que la membrana comienza a comportarse idealmente y la corriente del sistema comienza a disminuir gracias al aumento de la resistencia eléctrica de la disolución.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

### 2.5.2.3 DETERMINACIÓN DE CROMO TOTAL EN LAS MUESTRAS TOMADAS DURANTE EL TRATAMIENTO CON ELECTRODIÁLISIS DEL EFLUENTE INDUSTRIAL

#### 2.5.2.3.1 EFECTOS DE MATRIZ

La concentración de cromo fue determinada en las muestras tomadas a lo largo del proceso de electrodiálisis mediante espectroscopia de absorción atómica en llama para establecer si la utilización de la electrodiálisis resulta efectiva de manera tal de reducir la concentración de éste ión para que cumpla con las normas ambientales. Considerando que durante la caracterización del efluente se determinó la presencia de otros iones como fueron hierro y níquel, se decidió aplicar una llama Oxido Nitroso/Acetileno para evitar las posibles interferencias que estos iones pudieran provocar en la determinación. Bajo condiciones óptimas se midió la curva de calibración. Adicionalmente, con el fin de establecer si existía interferencia de la matriz se preparó una curva de adición de estándar. La Tabla 9 muestra las características analíticas de las curvas obtenidas aplicando ambas técnicas.

Tabla 9: Características analíticas de la curva de calibrado del cromo aplicando FAAS.

Curva de Calibración	Regresión Lineal	Coefficiente de Correlación	Límite de Detección LOD (mg/L)	Límite de Cuantificación LOQ (mg/L)
Normal	$A=0,0029C+0,0009$	0,9985	0.1055	0.3517
Adición de Estándar	$A=0,0028C+0,0016$	0,9824	---	---

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Para determinar la existencia de interferencias de matriz en la determinación de cromo, se compararon estadísticamente las pendientes de la curva de calibración y la curva de adición de estándar aplicando la prueba t-Student cuyos cálculos se muestran en el Anexo F. Al realizar el análisis estadístico se observa que  $t_{exp} < t_{critico}$ , por lo tanto se retiene  $H_0$ , lo que indica que con un nivel de confianza del 99% la diferencia entre  $\bar{X}$  y  $\mu$  no es significativa y puede explicarse por errores aleatorios. Este resultado implica que, bajo las condiciones aplicadas (llama óxido nitroso/acetileno) no hay interferencias de matriz que afecten las mediciones, por lo tanto se puede aplicar la curva de calibración con patrones acuosos para la determinación de cromo en las muestras de aguas residuales de la industria de cromado analizada. Los mismos resultados se obtuvieron al realizar el análisis estadístico a la curva de calibración del análisis de las muestras sintéticas.

#### **2.5.2.3.2 CONCENTRACIÓN DE CROMO TOTAL:**

A partir de la curva de calibración obtenida aplicando la espectroscopia de absorción atómica de llama, cuyas características analíticas se muestra en la Tabla 9, se determinó la concentración de cromo total en cada una de las muestras tomadas durante la electrodiálisis. Dicha concentración y el porcentaje de eliminación de cromo se muestra en la tabla N° 10 y Figura 46. En ésta tabla puede notarse que, al igual como se logró con las aguas sintéticas, la electrodiálisis permite purificar la muestra de agua residual tratada disminuyendo su concentración a valores por debajo de lo establecido por la norma ambiental venezolana, lo que la hace una técnica efectiva para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria de cromado.

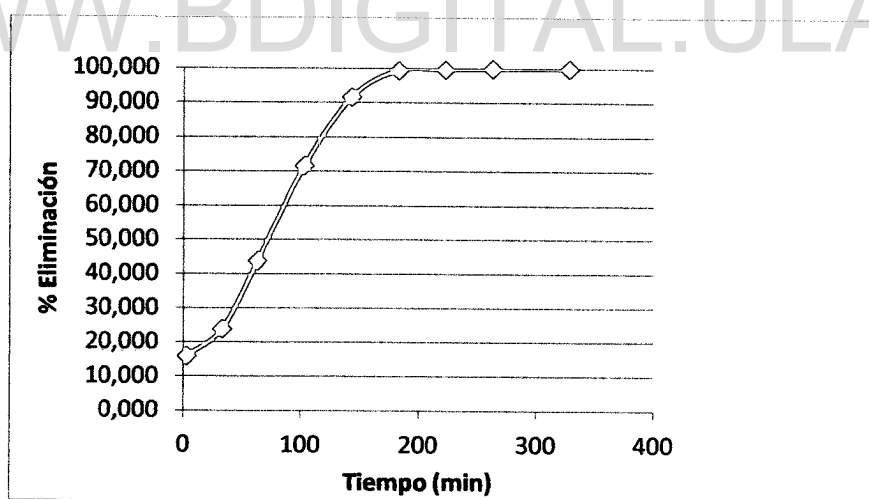
Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

**Tabla 10:** Concentración de cromo total de las muestras tomadas durante el proceso de electrodiálisis.

<i>Muestra</i>	<i>Tiempo (min)</i>	<i>A</i>	<i>Cr total (mg/L)</i>	<i>%E</i>
1	0	0,026	4327,59*	0,00
2	3	0,022	3637,93*	15,94
3	33	0,020	3293,10*	23,90
4	63	0,015	2431,03*	43,82
5	103	0,008	1224,14*	71,71
6	143	0,003	362,07**	91,63
7	183	0,003	24,14***	99,44
8	223	0,037	12,45	99,71
9	263	0,004	1,07	99,98
10	328	0,001	< LOD	---

\*Muestra diluida (0,5ml en 250ml) \*\*Muestra diluida (1ml en 500ml) \*\*\*Muestra diluida (3ml en 100ml)

**Figura 46:** Porcentaje de eliminación de cromo durante el proceso de electrodiálisis (Muestra: Agua Industrial).

Ésta misma técnica de calibrado se aplicó usando espectroscopia UV-Visible con el fin de determinar solo la concentración de Cr(VI) en la muestra de agua residual original, para ello se trató la muestra con difenilcarbazida (DFC) en medio ácido

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

con la finalidad de generar un complejo coloreado entre el Cr(VI) y la DFC. Las características analíticas de la curva de calibración aplicando UV-Visible muestran en la Tabla 11.

**Tabla 11:** Características analíticas de la curva de calibrado del cromo aplicando espectroscopía UV-Vis.

Regresión Lineal	Coefficiente de Correlación	Límite de Detección LOD (mg/L)	Límite de Cuantificación LOQ (mg/L)
$A=0.8026C+0.0088$	0,9997	0,0035	0,0118

A partir de los datos de la curva de calibración se determinó la concentración de Cr(VI) en la muestra de agua residual original, dando como resultado una concentración de 4147,35 mg/L. Por diferencia entre el cromo total (4327,59 mg/L) y el Cr(VI) de estableció el contenido de Cr(III) en la muestra, dando como resultado 180,24 mg/L.

**2.5.2.3.3 REUTILIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN CONCENTRADA DEL PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS A LOS BAÑOS DE CROMADO:** la aplicación de la electrodiálisis como una alternativa en el tratamiento de los efluentes de la industria de cromado por electrodiálisis trae como beneficio, no sólo la posibilidad de poder descargar las aguas de lavado del proceso directamente al ambiente sin perjudicarlo, sino que también brinda la posibilidad de recuperar el cromo que no quedó adherido en la superficie de las piezas tratadas, para ser reutilizado en el proceso.

Con el fin de analizar la solución concentrada que surge del proceso electrodiálisis para determinar si posee las características apropiadas para ser recirculada al tanque de cromado, la muestra del tanque TC fue caracterizada.

Los resultados se muestran en la Tabla N°12.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

**Tabla 12:** Propiedades físico-químicos de la solución concentrada del proceso de electrodiálisis.

<b>Color</b>	Anaranjado Oscuro
<b>pH</b>	2,01
<b>Conductividad (mS/cm)</b>	10,84
<b>Cr total (VI) (mg/L)</b>	3419.3
<b>Cr(III) (mg/L)</b>	218.63
<b>Fe (mg/L)</b>	287,92
<b>Ni (mg/L)</b>	163,01

Analizando los datos reportados en la Tabla N° 12 se puede notar que ésta solución contiene además de Cromo (VI), que es la materia prima que se desea recuperar para los baños de cromado, contiene cromo (III), hierro y níquel. La presencia de Cr(III) se debe fundamentalmente a que durante el proceso de cromado tiene lugar cierta reducción del Cr(VI) a Cr(III) que no termina de reducirse a cromo elemental para ser depositado en la pieza que se está tratando. Si el contenido de cromo trivalente supera los 7 g/l comienza a verse afectada la calidad del cromado, dando como resultado una pieza de color rojo ladrillo opaco, de aspecto rugoso. Adicionalmente, la presencia de este ion provoca una disminución considerable de la conductividad de la solución lo que implica la aplicación de voltajes más altos que los habituales. La formación de éste ión puede reducirse controlando el área de los ánodos utilizados durante el proceso electrolítico, en relación al aérea de cátodo (área de la pieza a cromar) y manteniendo la superficie de los mismos limpia y activa. Una relación ánodo-cátodo 1:1 o 1.5:1 es recomendable para cromo decorativo, y una relación 2:1 para cromo duro.

En cuanto a la presencia de hierro y níquel en la solución del tanque TC, el hierro es una de las impurezas más perjudiciales durante el proceso de cromado. Si el contenido de hierro supera los 20 g/l, se generan piezas de un color débilmente

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

mostrar un comportamiento atípico, aumentando y disminuyendo la corriente del sistema continuamente, esto debido seguramente al fenómeno de la *Retrodifusión* (ver Figura 47). Cuando la disolución centrada es muy superior a la de la diluida, las sustancias de la primera comienzan a migrar por difusión hacia el compartimiento de la segunda en contra del campo eléctrico, produciendo una disminución en la eficacia del proceso y, por tanto, un mayor consumo específico de energía.

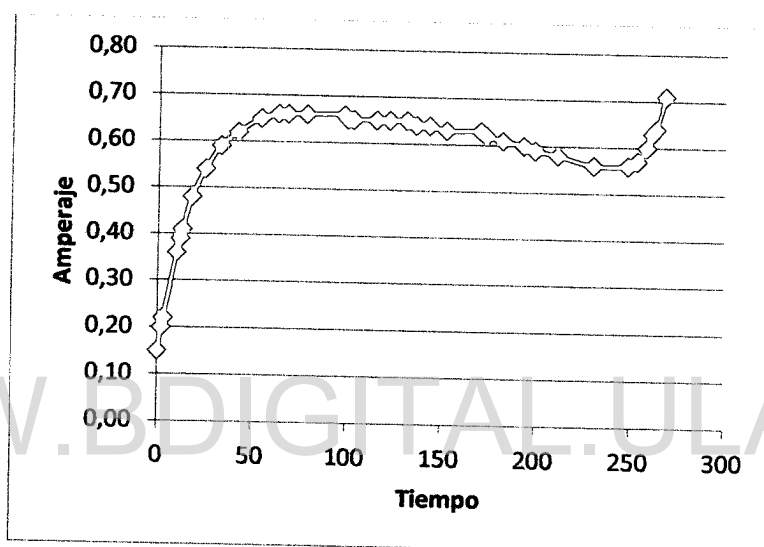


Figura 47: Variación del amperaje durante la tercera utilización de la solución del tanque TC en el tratamiento del efluente de la industria de cromado (100 L/h, 20V).

Considerando que los baños de cromo decorativo tienen concentraciones inferiores en cromo en comparación a la concentración de los baños de cromo duro, es posible deducir que la concentración del efluente será menor en el caso de cromo decorativo, lo que permite concluir que será mayor el número de veces que se puede concentrar la solución del tanque TC en el tratamiento de este tipo de efluentes, antes de recircularla a los baños de cromado. En este sentido se puede decir que la solución que queda en el tanque de concentrado, luego de someter el efluente de la industria de cromado a electrodiálisis, se podrá

Licencia Creative Commons:

concentrar en cromo, facilitando la manipulación de un efluente más concentrado en un menor volumen y luego podrá ser recirculado al sistema recuperando una parte importante del metal, lo que se traduce en una ahorro de materia prima.

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

## CONCLUSIONES

1. La electrodiálisis es una técnica efectiva en el tratamiento de aguas sintéticas compuestas por Cr(III) y Cr(VI). Con ésta técnica, aplicando los parámetros óptimos de operación, es posible reducir la concentración de este ión por debajo de la establecida en el Decreto 883 de la Ley Penal del Ambiente de la República Bolivariana de Venezuela. Esto se traduce en un beneficio para el ecosistema considerando los efectos que tienen el Cr(VI) sobre el mismo. Esta técnica es igual de efectiva en el tratamiento de las aguas residuales de los baños de cromado.
2. El voltaje óptimo de operación bajo las condiciones usadas en este estudio del electrodiálizador, para el tratamiento de las aguas sintéticas de cromo es de 20V. Con la aplicación de éste voltaje se logran alcanzar altos porcentajes de extracción en un corto período de tiempo con un menor consumo de energía.
3. La velocidad de flujo óptima de operación del electrodiálizador para el tratamiento de las aguas sintéticas de cromo es de 100 L/h. Una velocidad de flujo adecuada garantiza el tiempo de residencia necesario entre las membranas logrando la extracción de los iones de la solución tratada.
4. Es posible recuperar el cromo que se pierde en las aguas residuales de los baños de cromado, recirculándolo desde el tanque de concentrado del proceso de electrodiálisis hacia los baños de cromado. La técnica de tratamiento permite preconcentrar la solución antes de ser recirculada, por lo que se maneja menos volúmenes de recirculado con mayor concentración.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

## RECOMENDACIONES

- ❖ Se sugiere continuar las investigaciones con el fin de determinar la posibilidad de separar mediante la electrodiálisis los iones de cromo trivalente, hierro y níquel de los iones de cromo hexavalente, ya que los mismos, a partir de cierta concentración, afectan la calidad de los baños de cromado. Para ello se pudiera evaluar otro tipo de membranas que dejaran pasar o retenga selectivamente solo los iones de cromo hexavalente. Considerando que estos iones se encuentran generalmente en forma de ion bicromato (a pH ácidos) se pudiera evaluar la efectividad en la utilización de *membranas selectivas a iones monovalentes* lo que implica que, durante la electrodiálisis las membranas solo dejarán pasar los iones  $\text{HCrO}_4^-$  hacia la solución concentrada mientras que los iones de  $\text{Cr(III)}$ , Fe y Ni permanecerán en la solución diluida. Con la retención de estos últimos iones en la solución diluida, se pudiera recircular sin ningún problema la solución concentrada que surge de la electrodiálisis al tanque de electrodeposición, logrando que este baño pueda ser reutilizado infinitamente produciendo cromados de alta calidad.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

## BIBLIOGRAFÍA

1. **Lowenheim, Frederick.** *Modern Electroplating.* New York : Wiley Interscience, 1974, págs. 87-138.
2. **Centro Nacional de producción más limpia y tecnologías ambientales.** *Implementación de producción más limpia en el sector de la industria de recubrimiento metálico.* Universidad Pontificia Bolivariana : s.n., 1999.
3. **Enciclopedia Temática Sopena.** *Astronomía, Geografía, Química, Mineralogía.* Barcelona : Ramón Sopena S.A, 1995, págs. 184-185.
4. **Quiminet.** QuimiNet.com. [En línea] 14 de Diciembre de 2002. [Citado el: 15 de Enero de 2010.] [http://www.quiminet.com/ar1/ar\\_RsDFRsDFvcd-impacto-de-los-residuos-de-las-tenerias-sobre-el-ambiente.htm](http://www.quiminet.com/ar1/ar_RsDFRsDFvcd-impacto-de-los-residuos-de-las-tenerias-sobre-el-ambiente.htm).
5. **Noguerol, Joan.** *Tecnologías limpias para la reducción de contaminantes y la recuperación de solutos de fuentes hidrominerales mediante resinas de intercambio iónico.* Barcelona : s.n., 1996, págs. 46-57.
6. **Strathmann, Heiner.** *Ion-Exchange Membrane Separation Processes.* Amsterdam : Elsevier , 2004, págs. 147-218.
7. **Ochoa, José Ramón.** *Electrosíntesis y Electrodiálisis: fundamentos, aplicaciones tecnológicas y tendencias.* Madrid : Mc Graw Hill, 1996, págs. 199-239.
8. **Celal Duran, Mustafa Soylak, Volkan Numan Bulut.** *Speciation of Cr (III) and Cr (VI) in Environmental Samples after Solid Phase Extraction on Amberlite XAD-2000.* 2007, Journal of the Chinese Chemical Society, págs. 625-634.
9. **Comisión Nacional del Medio Ambiente.** *Guía para el control y prevención de la contaminación industrial.* Chile : s.n., 2000.
10. **Julve, Enrique.** *Perspectiva general del cromado industrial: Características físicas del recubrimiento y tipos de cromado.* Química e Industria, 2001, págs. 19-27.
11. **Occupational Health Clinics for Ontario Workers.** *Electroplating: A focus on Chrome Plating.* [En línea] [Citado el: 15 de Agosto de 2009.] <http://www.ohcow.on.ca/>.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

12. **Bettina Kerle, Mathias Opper, Sigrid Volk.** *Hexavalent Chromium Processes.* SurTec, 2000.
13. **Svenson, Eric.** *DuraChrome Hard Chromium Plating.* Florida, USA : s.n., 2006.
14. **Baker, Richard W.** *Membrane Technology and Applications.* California : Mac Graw Hill, 2000, págs. 393-415.
15. **Muñoz, A. Igual, Antón, J. García y Segura, J.L. Guiñón.** *Planta Piloto de Electrodialisis.* s.l. : Ingeniería Química, 1999, págs. 390-393.
16. **P. Susial, J. C. González-Bauza, I. C. Cabrera, F. Fernández-Hernández.** *Dimensionado y diseño de la Electrodialisis.* Ingeniería Química, 2001, págs. 291-298.
17. **W. S. Winston Ho, Kamalesh K. Sirkar.** *Membrane Handbook.* New York : Van Nostrand Reinhold, 1992.
18. **Gorrochotegui, Erluick L.** *Separación del Ácido Láctico del Lactosuero Mediante un Piloto de Electrodialisis de Asahi Glass CO.* Mérida, Venezuela : s.n., Junio de 2004.
19. **Welz, Bernhard y Sperling, Michael.** *Atomic Absorption Spectrometry .* Alemania : WILEY-VCH, 1999, págs. 496-498.
20. **Bringas, Eugenio.** *Contribución al Diseño de Procesos de Separación con Membranas Líquidas Selectivas. Tratamiento de Aguas Subterráneas Contaminadas con Cr(VI).* Universidad de Cantábrias, 2008.
21. **I. Frenzel, Et al.** *Chromic acid recovery by electro-electrodialysis II. Pilot scale process, development and optimization.* Separation Purification Technology, 2005, , Vol. 47, págs. 27-35.
22. **E. M. Elsayed, A. E. Saba.** *The Electrochemical Treatment of Toxic Hexavalent Chromium from Industrial Effluents using Rotating Cylinder Electrode Cell.* International Journal of Electrochemical Science, 2009, Vol. 4, págs. 627-639.
23. **Tor, Ali** *Simultaneous recovery of Cr III y Cr VI from the aqueous phase with ion-exchange membranes.* Desalination, 2004, Vol. 171, págs. 233-241.
24. **Alexis Pellón, Et al.** *Eliminación de cromo y cadmio mediante Scenedesmus obliquus en estado inmovilizado.* CENIC Ciencias Químicas, 2005, Vol. 36, págs. 175-180.

25. **Luciano Marder, Andrea Moura, Jane Zoppas.** *Cadmium Electroplating Wastewater treatment using a laboratory-scale electro dialysis system.* Separation and Purification Technology, 2003, Vol. 37, págs. 247-255.
26. **Juliette Lambert, et al.** *Treatment of solutions containing trivalent chromium by electro dialysis.* Desalination, 2005, Vol. 191, págs. 100-110.
27. **S.K. Nataraj, et al.** *Potencial application of an electro dialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal.* Desalination, 2007, Vol. 217, págs. 181-190.
28. **Shiao-Shing Chen, et al.** *Concentration and purification of chromate from electroplating wastewater by two-stage electro dialysis processes.* Journal of Hazardous Materials, s.n., 2008.
29. **Instituto Bolivariano de Ciencia y Tecnología Nuclear IBTEN.** *Método para medir el contenido de cromo en Wet Blue y en cuero semi acabado.* Bolivia : s.n., 2004.
31. **Roni Dalla, Claudia Klein, Andrea Bernardes, Jane Zoppas.** *Evaluation of the electro dialysis process for the treatment of metal finishing wastewater.* Journal of Brazilian Chemical Society, 2002, Vol. 13, págs. 540-547.
32. **R. Gayathri, P. Senthil Kumar.** *Recovery and reuse of hexavalent chromium from aqueous solutions by a hybrid technique of electro dialysis and ion exchange.* Journal of Brazilian Chemical Society, 2010, Vol. 27, págs. 71-78.
33. **H-W Sun, et al.** *Determination of Cr(III) y Cr(VI) in enviromental waters by derivative flame atomic absorption spectrometry using flow injection on-line preconcentration with double-microcolumn adsorption.* Journal of the Iranian Chemical Society, 2003, Vol. 1.
34. **Hayes, Tom.** *The electro dialysis alternative for produced water management.* Gas Technology Institute, 2004.
35. **Allison, Robert.** *Electro dialysis treatment of surface and waste waters.* General Electric Company, 2005.
36. **Yunus Cengeloglu, et al.** *Transport of hexavalent chromium through anion-exchange membranes.* Desalination, 2002, Vol. 154.
37. **Shoeman, Japie J.** *"Modelos de selectividad en electrodiálisis" en tratamiento del agua por procesos de membrana.* Pretoria : McGraw Hill, 1996.

38. Restrepo, Ana Patricia, et al. *La Electrocuagulación: retos y oportunidades en el tratamiento de aguas*. 2006, P+L.
39. **Ley Penal del Ambiente**. Normas para la clasificación y control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. Venezuela : s.n., 1995.
40. Zhihni Sui, Xin Zhao, Tao Huang, Xumei Song. *Determination of Trace Chromium (VI) in Tanning Wastewater by Flow Injection Spectrophotometry*. Journal of Instrumental Analysis.
41. Changsheng Peng, et al. *Elimination of Cr(VI) from electroplating wastewater by electro dialysis following chemical precipitation*. 2005, Vol. 39.
42. Olsen, Eugene D. *Métodos Ópticos de Análisis*. España : Reverté, 2003, págs. 120-147.
43. Muñoz, Jorge Pérez. Monografias.com. [En línea] [Citado el: 01 de Diciembre de 2009.] <http://www.monografias.com/trabajos6/croma/croma.shtml>.
44. Sofia Cavaco, Sandra Fernández, Margarida Quina, Licínio Ferreira. *Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins*. Journal of Hazardous Materials, 2007, Vol. 144.
45. Saba, E. M. Elsayed y A. E. *The electrochemical treatment of toxic hexavalent chromium from industrial effluents using rotating cylinder electrode cell*. 2009, International Journal of Electrochemical Science, págs. 627-639.
46. R. Steve, P. Gerald, S. Roger, G. Claude. *Electromembrane processes for waste stream treatment: electro dialysis applied to the demineralization of phenylalanine solutions*. Desalination, 1998, págs. 235-245.
47. Douglas Skoog, Donald West. *Análisis Instrumental*. Mexico : Interamericana, 1975, págs. 122-239.
48. Higson, Séamus P. J. *Química Analítica*. India : McGraw-Hill Interamericana, 2007, págs. 180-193.
49. Kenkel, John. *Analytical Chemistry for Technicians*. USA : Lewis Publishers, INC., 2003.
50. Richard Beaty, Jack Kerber. *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*. Norwalk, CT : Perkin Elmer , 1993.

51. **Toraj Mohammadi, et al.** *Modeling of metal ion removal from wastewater by electro dialysis.* Separation and Purification Technology, 2004, Vol. 41.
52. **Seyyed Hamid AHMADI, et al.** *On-line preconcentration and speciation of chromium by an 8-Hidroxiquinoline microcolumn immobilized on surfactant-coated alumina and flow injection atomic absorption spectrometry.* Turkish Journal of Chemistry, 2007, Vol. 31.

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:

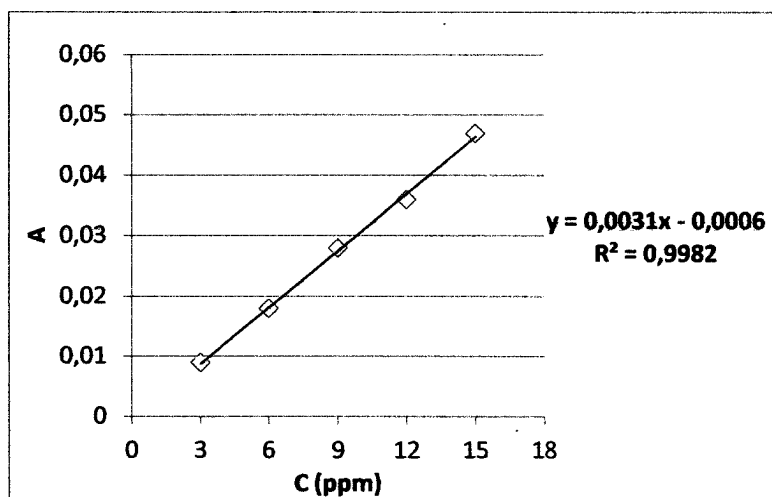
Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

# Anexos

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

**ANEXO A: CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA EL ANÁLISIS DE AGUAS SINTÉTICAS DE CROMO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.****Figura A-1: Curva de Calibración N°2.**

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

## ANEXO B: DATOS OBTENIDOS AL VARIAR EL VOLTAJE DEL SISTEMA DE ELECTRODIÁLISIS (PRUEBAS A 10V, 20V Y 30V)

**Tabla B-1:** Amperaje durante la electrodiálisis de las muestras de cromo aplicando 10V, 20V y 30V.

Corrida	Muestra	Tiempo (min)	Amperaje	
			Cr(III)	Cr(VI)
10V	1	0	0,07	0,12
	2	3	0,06	0,11
	3	6	0,04	0,08
	4	15	0,02	0,05
	5	20	0,02	0,04
20V	1	0	0,08	0,18
	2	3	0,05	0,17
	3	6	0,04	0,11
	4	15	0,03	0,06
	5	20	0,02	0,04
30V	1	0	0,12	0,26
	2	3	0,09	0,23
	3	6	0,08	0,13
	4	15	0,04	0,06
	5	20	0,04	0,04

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

**Tabla B-2:** Conductividad obtenida para cada muestra de cromo aplicando 10V, 20V y 30V. *D: muestras tomadas del tanque de diluido del electrodiализador; C: muestras tomadas del tanque de concentrado.*

Corrida	Muestra	Conductividad ( $\mu\text{S}$ )											
		Cr(III)				Cr(VI)				Cr(III) y Cr(VI)			
		D	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	C	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	D	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	C	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	D	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	C	T ( $^{\circ}\text{C}$ )
10V	1	180	20,0	382	19,7	515	20,7	317	20,7	611	18,7	392	18,1
	2	148,4	20,0	552	20,1	479	21,0	541	20,8	555	18,6	457	18,7
	3	85	20,3	611,5	20,1	259	21,3	680	21,0	394	18,6	574	18,7
	4	29,1	21,1	715	20,3	122,8	21,7	784	21,1	221	18,6	726	18,7
	5	24,3	20,8	725	20,5	83,3	21,9	808	21,3	127,4	18,6	817	18,7
20V	1	187,3	20,9	399	19,7	464	20,7	392	20,4	587	19,5	377	19,5
	2	128	21,2	486	21,3	303	20,7	595	20,7	330	19,8	571	19,8
	3	74,6	21,1	567	21,4	164,1	21,0	772	20,7	169,9	20,3	719	19,7
	4	43,9	21,2	659	21,4	59,4	21,0	893	20,9	57,8	20,7	852	20,0
	5	42,9	21,6	693	21,4	49,2	20,8	933	21,0	26,7	21,0	906	20,1
30V	1	180	21,2	371	21,5	479	18,7	458	18,6	591	21,2	405	21,2
	2	106,29	21,3	473	21,3	330	19,2	640	18,9	455	21,4	589	21,4
	3	71,3	21,8	537	21,8	119,7	19,7	721	19,1	253	21,6	870,8	19,1
	4	66,7	23,1	657	23,3	54	20,3	823	19,4	76,9	22,2	1016	22,0
	5	32,2	23,9	797	24,7	30	21,1	911	19,7	31,7	22,7	1057	22,2

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

**Tabla B-3:** pH obtenido para cada muestra de cromo aplicando 10V, 20V y 30V. *D:* muestras tomadas del tanque de diluido del electrodializador; *C:* muestras tomadas del tanque de concentrado.

Corrida	Muestra	pH					
		Cr(III)		Cr(VI)		Cr(III) y Cr(VI)	
		D	C	D	C	D	C
10V	1	4,13	4,13	4,88	5,70	3,97	6,34
	2	4,18	3,4	3,93	3,48	3,76	3,85
	3	4,25	3,32	3,80	3,41	3,85	3,80
	4	4,34	3,28	4,15	3,41	4,07	3,72
	5	4,37	3,27	4,25	3,41	4,28	3,64
		Cr(III)		Cr(VI)		Cr(III) y Cr(VI)	
20V	1	3,66	3,68	4,39	4,72	3,92	5,35
	2	3,7	3,22	3,76	3,72	3,91	3,89
	3	3,72	3,05	3,9	3,63	4,16	3,86
	4	3,84	2,92	4,23	3,56	4,48	3,77
	5	3,82	2,97	4,01	3,49	4,69	3,71
		Cr(III)		Cr(VI)		Cr(III) y Cr(VI)	
30V	1	3,47	4,06	3,46	4,53	3,56	5,23
	2	3,53	3,67	3,26	3,75	3,71	4,03
	3	3,69	3,08	3,23	3,66	3,77	3,87
	4	3,66	2,95	3,15	3,65	4,02	3,85
	5	3,88	2,92	3,12	3,55	4,22	3,66

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

**Tabla B-4:** Concentración de Cromo en las muestras tomadas durante el proceso de electrodiálisis (Muestra: Cr(III), Cr(VI) y una mezcla de ambos aplicando 10V,20V y 30V).

Corrida	Muestra	Cr(III)			Cr(VI)			Cr(III) y Cr(VI)		
		A	C(mg/L)	% E	A	C(mg/L)	% E	A	C(mg/L)	% E
10V	1	0,002	18,18*	0,00	0,004	151,51**	0,00	0,006	212,12**	0,00
	2	0,026	8,18	55,00	0,003	121,21**	20,00	0,005	181,82**	14,29
	3	0,019	6,06	66,67	0,002	90,91**	40,00	0,003	121,21**	42,86
	4	0,003	1,21	93,33	0,002	18,18*	88,00	0,002	90,91**	57,14
	5	0,001	< LOD	96,67	0,001	12,12*	92,00	0,004	30,30*	85,71
		Cr(III)			Cr(VI)			Cr(III) y Cr(VI)		
20V	1	0,002	16,77*	0,00	0,023	140,00*	0,00	0,035	212,73*	0,00
	2	0,023	7,61	54,62	0,008	49,09*	64,94	0,015	91,51*	56,98
	3	0,011	3,74	77,69	0,003	18,79*	86,58	0,005	30,91*	85,47
	4	0,001	0,52	96,92	0,028	8,51	93,92	0,036	10,94	94,86
	5	No detectable	0,0000	100,00	0,008	2,45	98,25	0,013	3,97	98,13
		Cr(III)			Cr(VI)			Cr(III) y Cr(VI)		
30V	1	0,003	23,23*	0,00	0,019	115,7576*	0,00	0,036	218,79*	0,00
	2	0,03	9,87	57,50	0,007	43,0303*	62,83	0,01	61,21*	72,02
	3	0,010	3,42	85,28	0,001	6,6667*	94,24	0,005	30,91*	85,87
	4	0,000	< LOD	99,17	0,016	4,8788	95,79	0,006	1,85	99,16
	5	No detectable	0,0000	100,00	0,003	< LOD	99,19	0,003	< LOD	99,57

\*Muestra diluida (5ml en 100ml). \*\* Muestra diluida (1 en 100ml).

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

### ANEXO C: DATOS OBTENIDOS AL VARIAR EL FLUJO DEL SISTEMA DE ELECTRODIÁLISIS (PRUEBAS A 100 Y 200 L/h)

Tabla C-1: Muestras tomadas durante el proceso de electrodiálisis aplicando 100 y 200 L/h.

Corrida	Muestra	Tiempo (min)	Amperaje	Amperaje		
			Cr(III)	Tiempo (min)	Cr(VI)	Cr(III) y Cr(VI)
100 L/h	1	0	0,06	0	0,12	0,11
	2	3	0,06	3	0,11	0,09
	3	6	0,04	8	0,09	0,09
	4	11	0,03	18	0,06	0,06
	5	20	0,02	33	0,02	0,03
200 L/h	1	0	0,04	0	0,05	0,05
	2	3	0,03	3	0,04	0,04
	3	6	0,03	8	0,04	0,04
	4	11	0,02	18	0,04	0,04
	5	20	0,02	33	0,04	0,04

Licencia Creative Commons:

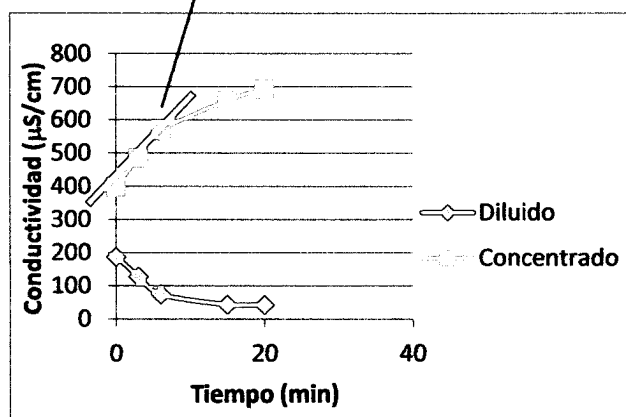
Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

**Tabla C-2:** Conductividad obtenida para cada muestra de cromo aplicando 100 Y 200 L/h. *D:* muestras tomadas del tanque de diluido del electrodiализador; *C:* muestras tomadas del tanque de concentrado.

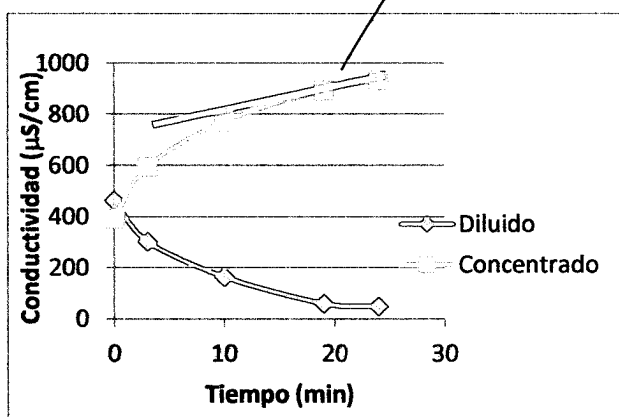
Corrida	Muestra	Conductividad ( $\mu\text{S}$ )											
		Cr(III)				Cr(VI)				Cr(III) y Cr(VI)			
		D	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	C	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	D	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	C	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	D	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	C	T ( $^{\circ}\text{C}$ )
100 L/h	1	180	20,0	382	19,7	515	20,7	317	20,7	611	18,7	392	18,1
	2	148,4	20,0	552	20,1	479	21,0	541	20,8	555	18,6	457	18,7
	3	85	20,3	611,5	20,1	346	21,2	636	20,9	472	18,6	513	18,7
	4	51,7	20,9	698	20,3	161,8	21,5	752	21,1	221	18,6	726	18,7
	5	24,3	20,8	725	20,5	37,8	22,7	871	21,6	127,4	18,6	817	18,7
200 L/h	1	168,3	21,1	353	20,9	437	21,2	431	21,8	582	19,9	353	19,9
	2	116,7	21,2	391	21,8	427	21,4	465	21,7	516	20,0	493	20,0
	3	88,2	21,3	418	21,4	411	22,2	545	21,6	505	20,2	586	20,1
	4	54,3	22,1	458	21,7	253	22,7	641	21,8	426	20,5	688	20,3
	5	26,5	22,8	515	21,7	213	22,9	695	23,2	339	21,2	885	20,7

Pendiente de la tangente = 29  $\mu\text{S}/\text{cm}$

Pendiente de la tangente = 13,44  $\mu\text{S}/\text{cm}$



**Figura C-1:** Variación de la conductividad en función del tiempo (Muestra: Cr(III), 20V, 100 L/h)



**Figura C-2:** Variación de la conductividad en función del tiempo (Muestra: Cr(VI), 20V, 100 L/h).

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela (CC BY-NC-SA 3.0 VE)

**Tabla C-3:** pH obtenido para cada muestra de cromo aplicando 100 Y 200 L/h. *D:* muestras tomadas del tanque de diluido del electrodializador; *C:* muestras tomadas del tanque de concentrado.

Corrida	Muestra	pH					
		Cr(III)		Cr(VI)		Cr(III) y Cr(VI)	
		D	C	D	C	D	C
100 L/h	1	4,13	4,13	4,88	5,70	3,97	6,34
	2	4,18	3,4	3,93	3,48	3,76	3,85
	3	4,25	3,32	3,72	3,44	3,80	3,83
	4	4,51	3,3	3,98	3,42	4,07	3,72
	5	4,37	3,27	4,48	3,42	4,28	3,64
		Cr(III)		Cr(VI)		Cr(III) y Cr(VI)	
200 L/h	1	4,64	6,02	4,37	4,11	3,46	4,92
	2	4,81	4,36	4,17	4,04	3,26	3,15
	3	4,88	4,24	4,16	3,9	3,23	3,08
	4	4,96	4,21	4,34	3,83	3,17	3,00
	5	5,24	4,15	4,25	3,82	3,18	2,88

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

**Tabla C-4:** Concentración de Cromo en las muestras tomadas durante el proceso de electrodiálisis (Muestra: Cr(III), Cr(VI) y una mezcla de ambos aplicando 100 y 200 L/h).

Corrida	Muestra	Cr(III)			Cr(VI)			Cr(III) y Cr(VI)		
		A	C(mg/L)	% E	A	C(mg/L)	% E	A	C(mg/L)	% E
100 L/h	1	0,002	18,18*	0,00	0,004	151,51**	0,00	0,006	212,12**	0,00
	2	0,026	8,18	55,00	0,003	121,21**	20,00	0,005	181,82**	14,29
	3	0,019	6,06	66,67	0,001	60,61**	60,00	0,003	121,21**	42,86
	4	0,004	1,51	91,67	0,007	48,48*	68,00	0,004	30,30*	85,71
	5	0,001	< LOD	96,67	0,024	7,58	95,00	0,002	18,18*	91,43
200 L/h	1	0,002	16,77*	0,00	0,024	158,7097*	0,00	0,032	210,32*	0,00
	2	0,001	10,32	38,46	0,023	152,2581*	4,07	0,026	171,61*	18,40
	3	0,020	6,64	60,38	0,021	139,3548*	12,20	0,025	165,16*	21,47
	4	0,009	3,10	81,54	0,016	107,0968*	32,52	0,019	126,45*	39,88
	5	0,002	< LOD	95,00	0,009	61,9355*	60,98	0,011	74,83*	64,42

\*Muestra diluida (5ml en 100ml). \*\* Muestra diluida (1 en 100ml).

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

## ANEXO D: DATOS OBTENIDOS AL ANALIZAR LA MUESTRA DE AGUA RESIDUAL (PRUEBAS A 20V Y 100 L/h)

**Tabla D-1:** Amperaje de las muestras durante la electrodiálisis del agua residual aplicando 20V y 100 L/h.

<i>Muestra</i>	<i>Tiempo (min)</i>	<i>Amperaje</i>
1	0	0,20
2	3	0,20
3	33	0,43
4	63	0,53
5	103	0,58
6	143	0,55
7	183	0,15
8	223	0,08
9	263	0,03
10	328	0,02

**Tabla D-2:** Conductividad y pH obtenidos para cada muestra obtenida del análisis de agua residual aplicando 20V y 100 L/h. *D:* muestras tomadas del tanque de diluido del electrodializador; *C:* muestras tomadas del tanque de concentrado.

<i>Muestra</i>	<b>Conductividad (<math>\mu\text{S/cm}</math>)</b>				<b>pH</b>	
	<i>D</i>	<i>T (°C)</i>	<i>C</i>	<i>T (°C)</i>	<i>D</i>	<i>C</i>
1	15050	18,5	436	18,2	1,92	2,91
2	12870	18,8	564	18,6	1,96	2,99
3	12270	20,6	1071	20,4	1,95	2,97
4	11270	21,9	1905	21,8	1,91	2,65
5	8110	23,1	4490	22,6	1,94	2,32
6	3120	24,1	8110	22,7	2,36	2,02
7	244	23,8	10610	23,9	3,34	1,95
8	85,8	24,8	10840	24,6	3,79	2,01
9	15,95	24,1	10990	24,2	3,81	1,90
10	7,44	24,1	11101	24,1	3,85	1,91

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

**Tabla D-3:** Concentración de Cromo en las muestras tomadas durante el proceso de electrodiálisis del agua residual aplicando 20V y 100 L/h.

<i>Muestra</i>	<i>A</i>	<i>C</i>	<i>%E</i>
1	0,026	4327,59*	0,000
2	0,022	3637,93*	15,94
3	0,020	3293,10*	23,90
4	0,015	2431,03*	43,83
5	0,008	1224,14*	71,71
6	0,003	362,07**	91,63
7	0,003	24,14	99,44
8	0,037	12,45	99,71
9	0,004	1,07	99,98
10	0,001	< LOD	99,99

\*Muestra diluida (0.5ml en 250ml).

\*\* Muestra diluida (1ml en 500ml).

\*\*\*Muestra diluida (3 ml en 100ml).

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

## ANEXO E: CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA EL ANÁLISIS DEL AGUA RESIDUAL MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA. ANÁLISIS DE EFECTOS DE MATRIZ

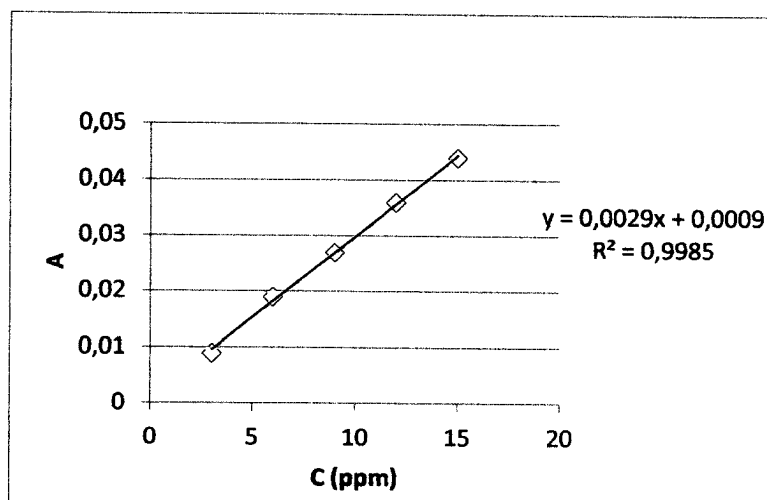


Figura E-1: Curva de Calibración para el análisis de Cromo.

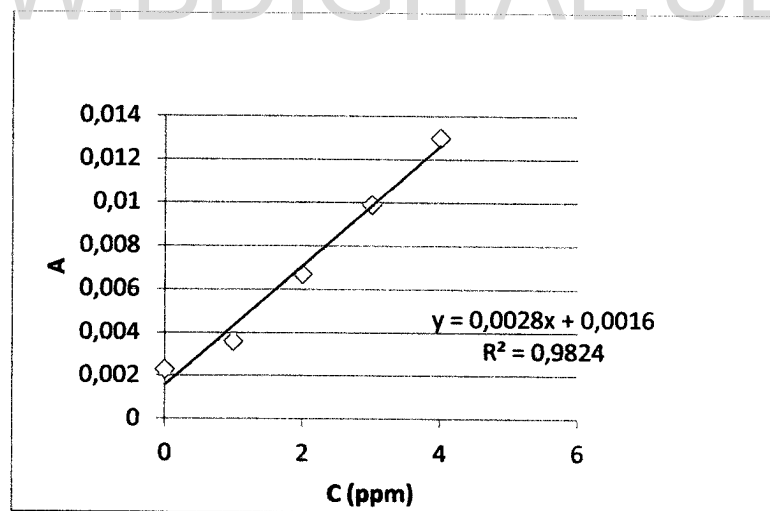


Figura E-2: Método de Adición Estándar para el análisis de Cromo.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

## ANEXO F: ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LAS PENDIENTES DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN Y LA CURVA DEL MÉTODO DE ADICIÓN DE ESTÁNDAR

### Prueba de Hipótesis (t-Student)

1. Se define el problema:

$$H_0: \bar{X} = \mu$$

$$H_A: \bar{X} \neq \mu$$

Donde,  $\bar{X}$ : valor de la pendiente de la curva de adición de estándar y  $\mu$ : valor de la pendiente de la curva de calibración.

2. Nivel de confianza 99% ( $\alpha=0,01$ ).

3. Valor del estadístico experimental:

$$t_{exp} = \frac{|\mu - \bar{X}| \times \sqrt{n}}{s}$$

Donde,  $n$  es el número de mediciones y  $S$  es la desviación estándar de la pendiente de la curva de adición estándar.

$$t_{exp} = \frac{(0,0029 - 0,0028) \times \sqrt{5}}{0,000214} = 1,37$$

4. Valor crítico del estadístico (Valor tabulado en función del nivel de confianza y los grados de libertad):

$$t_{critico} = t(\alpha, \sigma) = t(0,01, 4) = 4,6$$

5. Comparación entre  $t_{exp}$  y  $t_{critico}$ :

Como  $t_{exp} < t_{critico}$ , se retiene  $H_0$ , lo que indica que con un nivel del confianza del 99% la diferencia entre  $\bar{X}$  y  $\mu$  no es significativa y puede explicarse por errores aleatorios.

Este resultado implica que, bajo las condiciones aplicadas (llama óxido

Licencia Creative Commons:

nitroso/acetileno) no hay interferencias de matriz que afecten las mediciones, por lo tanto se puede aplicar la curva de calibración con patrones acuosos para la determinación de cromo en las muestras de aguas residuales de la industria de cromado analizada.

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

### ANEXO G: CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA EL ANÁLISIS DE Cr(VI) EN EL AGUA RESIDUAL MEDIANTE ESPECTROSCOPIA EN EL UV-Vis.

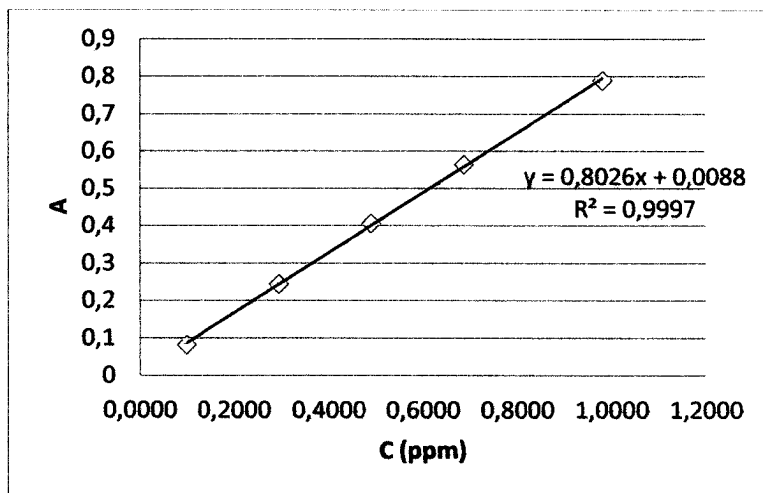


Figura G-1: Curva de Calibración para el análisis de Cr(VI) por espectroscopia en el UV-Vis.

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)