

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

ESCUELA DE FORMACIÓN DE TECNÓLOGOS

DISEÑO DE UN SISTEMA DE ELECTRODEPOSICIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE CROMO DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA GALVÁNICA

**TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO REQUISITO
PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE TECNÓLOGO SUPERIOR EN AGUA Y
SANEAMIENTO AMBIENTAL**

ANDRÉS SEBASTIÁN ROJAS NARANJO

DIRECTOR: Ing. SANTIAGO GUERRA, MSc.

DMQ, febrero 2022

CERTIFICACIONES

Yo, ANDRES SEBASTIÁN ROJAS NARANJO declaro que el trabajo de integración curricular aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

ANDRES SEBASTIÁN ROJAS NARANJO

andres.rojas@epn.edu.ec

rojasnaranjo@gmail.com

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por NOMBRE_ESTUDIANTE, bajo mi supervisión.

Santiago Guerra Salcedo

DIRECTOR

santiago.guerra@epn.edu.ec

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

A través de la presente declaración, afirmamos que el trabajo de integración curricular aquí descrito, así como el (los) producto(s) resultante(s) del mismo, son públicos y estarán a disposición de la comunidad a través del repositorio institucional de la Escuela Politécnica Nacional; sin embargo, la titularidad de los derechos patrimoniales nos corresponde a los autores que hemos contribuido en el desarrollo del presente trabajo; observando para el efecto las disposiciones establecidas por el órgano competente en propiedad intelectual, la normativa interna y demás normas.

ANDRÉS SEBASTIÁN ROJAS NARANJO

DEDICATORIA

A mis amados padres Jennice y Victor, por todo el amor y sacrificio a pesar de la distancia, por siempre apoyarme en cada **una** de mis decisiones, por siempre darme la fuerza necesaria para continuar, los amo con todo mi ser.

A mis abuelitos, Bayardo y Edith, por siempre estar a mi lado, cuidarme, brindarme su amor y compañía durante estos difíciles años.

A mis hermanas, Martina y Fiorella, por su amor y cariño incondicional.

AGRADECIMIENTO

A la Facultad de Tecnólogos de la EPN y a los profesores, quienes han compartido sus conocimientos y aptitudes a lo largo de la carrera.

Al Ingeniero Santiago Guerra por su ayuda y colaboración durante la carrera y el proceso de titulación.

A los ingenieros Paola Cando y Paul Ordóñez quienes más allá de compartir sus enseñanzas y conocimientos, me brindaron su confianza, amistad y apoyo en el desarrollo de este proyecto.

A mi familia, por todo el apoyo brindado desde el inicio y durante todo mi proceso universitario. Ellos han sido el motor que ha impulsado este propósito.

A mis amigos, quienes han sido como mi segunda familia y han creído siempre en mí y en mi capacidad para mejorar y seguir adelante pese a las adversidades.

ÍNDICE

CERTIFICACIONES	I
DECLARACIÓN DE AUTORÍA	II
DEDICATORIA.....	III
AGRADECIMIENTO	IV
RESUMEN	II
ABSTRACT	III
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	2
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
1.3 ALCANCE	2
1.4 MARCO TEÓRICO.....	2
<i>Agua residual de industrias de galvanizado</i>	<i>2</i>
<i>Proceso de cromado en la industria</i>	<i>3</i>
<i>Esquema del proceso de cromado</i>	<i>3</i>
<i>Tipos de cromado</i>	<i>3</i>
<i>Otras aplicaciones del cromo.....</i>	<i>4</i>
<i>Riesgos del cromo hexavalente.....</i>	<i>4</i>
<i>Caracterización del agua</i>	<i>5</i>
<i>Cromo.....</i>	<i>5</i>
<i>DQO</i>	<i>5</i>
<i>Hierro.....</i>	<i>6</i>
<i>Color.....</i>	<i>6</i>
<i>Electroquímica y electrodeposición</i>	<i>6</i>
<i>Características de la electroquímica.....</i>	<i>6</i>
<i>Reactor electroquímico</i>	<i>7</i>
<i>Determinación de la velocidad de reacción</i>	<i>8</i>
2. METODOLOGÍA	10
2.1. SELECCIÓN DE MATERIALES	10
2.2. DISEÑO DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA	10
2.3. CINÉTICA DE LA REACCIÓN QUÍMICA.....	13
2.4. REACCIONES QUÍMICAS	15
2.5. ENSAYO INICIAL.....	15
<i>Especificaciones del sistema</i>	<i>15</i>
<i>Caracterización del agua residual.....</i>	<i>16</i>
<i>Materiales y equipos</i>	<i>16</i>
2.6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	17
<i>Determinación y análisis de la concentración de cromo hexavalente.</i>	<i>17</i>

<i>Determinación y análisis de la concentración de hierro total</i>	18
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	19
3.1. RESULTADOS.....	19
<i>Velocidad de reacción con 2 electrodos</i>	21
<i>Velocidad de la reacción con 4 electrodos</i>	21
<i>Velocidad de la reacción con 8 electrodos</i>	22
<i>Consumo eléctrico</i>	23
<i>Resultados de la caracterización del agua tratada</i>	24
<i>Eficiencia del tratamiento electroquímico</i>	25
<i>Selección de la muestra más eficiente del reactor electroquímico</i>	26
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	29
4.1. CONCLUSIONES	29
4.2. RECOMENDACIONES.....	30
5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31
6. ANEXOS	33
<i>ANEXO I. Cálculos de la velocidad de reacción</i>	33
<i>ANEXO II. Concentración de cromo hexavalente en función del logaritmo de la concentración.</i>	38
<i>ANEXO III. Datos obtenidos en el pesaje de los electrodos.</i>	39
<i>ANEXO IV. Reactor electroquímico</i>	41
<i>ANEXO V. Material y equipo utilizado</i>	42
<i>ANEXO VI. Muestra del agua residual tratada</i>	43
<i>ANEXO VII. Filtración del lodo generado</i>	44
<i>ANEXO VIII. Electrodos usados</i>	45

INDICE DE LAS TABLAS

Tabla 1.1. Aplicaciones del cromo	4
Tabla 2.1. Especificaciones de la celda electroquímica	11
Tabla 2.2. Especificaciones del sistema	16
Tabla 2.3. Caracterización del agua residual	16
Tabla 6.1. Remoción de cromo hexavalente con 2 electrodos y 8 voltios	38
Tabla 6.2. Remoción de cromo hexavalente con 2 electrodos y 16 voltios.	38
Tabla 6.3. Remoción de cromo hexavalente con 4 electrodos y 8 voltios	38
Tabla 6.4. Remoción de cromo hexavalente con 4 electrodos y 16 voltios.....	38
Tabla 6.5. Valores de cromo hexavalente con 8 electrodos y 8 voltios.	39
Tabla 6.6. Valores de cromo hexavalente con 8 electrodos y 16 voltios.....	39
Tabla 7.7. Masa de cada electrodo cuando se aplican 2 electrodos al sistema.....	39
Tabla 7.8. Masa de cada electrodo cuando se aplican 4 electrodos al sistema.....	39
Tabla 7.9. Masa de cada electrodo cuando se aplican 8 electrodos al sistema.....	40
Tabla 7.10. Concentración de cromo hexavalente con 2 electrodos.	40
Tabla 7.11. Concentración de cromo hexavalente con 4 electrodos.	41
Tabla 7.12. Concentración de cromo hexavalente con 8 electrodos.	41

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama de flujo del proceso de cromado.....	3
Figura 1.2. Esquema de una celda galvánica.....	7
Figura 1.3. Esquema de una celda electrolítica.....	8
Figura 2.1. Placas de acrílico para construcción de la celda electroquímica.....	11
Figura 2.2. Vistas de la celda electroquímica.....	12
Figura 2.3. Construcción de la celda electrolítica.....	12
Figura 2.4. Soportes de plástico dispuestos dentro de la celda.....	13
Figura 1.1. Análisis de dependencia lineal y orden de reacción para 2 electrodos.....	19
Figura 1.2. Análisis de dependencia lineal y orden de reacción para 4 electrodos.....	20
Figura 1.2. Análisis de la dependencia lineal y orden de reacción para 8 electrodos.....	20
Figura 1.4. Concentración en función del tiempo para 2 electrodos.....	21
Figura 1.5. Concentración en función de tiempo para el caso con 4 electrodos.....	22
Figura 1.6. Concentración en función de tiempo para el caso con 8 electrodos.....	23
Figura 3.7. Eficiencia de remoción en el tratamiento electroquímica.....	26

RESUMEN

En el presente proyecto se diseñó una celda electroquímica, la cual es un recipiente donde fueron colocadas unas placas llamadas electrodos, donde, mediante corriente eléctrica se produjo la remoción de cromo hexavalente contenido en aguas residuales que provienen de una empresa de galvanoplastia denominada MetalGalvano.

El agua fue tratada dentro de un reactor electroquímico tipo batch y estático. El diseño se compuso de diferentes combinaciones de electrodos, voltaje y tiempo, donde el número de electrodos varió entre 2, 4 y 8; el voltaje de la celda de 8 o 16 voltios; y los tiempos de 20 y 40 minutos. La caracterización y análisis de las muestras de agua residual tratada luego de cada proceso electroquímico indicaron la eficiencia en cada combinación pudiendo determinar que parámetros se ajustan más a su tratamiento.

En este contexto y luego de finalizado el trabajo, las condiciones y parámetros que se ajustan más a la remoción de cromo hexavalente fueron: 8 electrodos ($0,018 \text{ m}^2$), 40 minutos de tiempo de tratamiento y 8 voltios. Con esto se logró una eficiencia de remoción de cromo hexavalente de 88,99 %, desde una concentración de cromo hexavalente de 124 a una de 13,65 mg/L.

PALABRAS CLAVE: cromo hexavalente, agua residual, contaminación del agua, reactor electroquímico, galvanoplastia, caracterización.

ABSTRACT

In the present project, an electrochemical cell was designed, which is a container where plates called electrodes were placed, where, by means of electric current, it was accomplished the removal of hexavalent chromium in wastewater that comes from an electroplating company called MetalGalvano.

The water was treated in a batch and static electrochemical reactor. The design was made up of different combinations of electrodes, voltage, and time, where the number of electrodes varied between 2, 4 and 8; the cell voltage of 8 or 16 volts; and times of 20 and 40 minutes. The characterization and analysis of the treated wastewater samples after each electrochemical process indicated the efficiency in each combination, being able to determine which parameters best fit their treatment.

In this context and after finishing the work, the conditions and parameters that best fit the removal of hexavalent chromium were: 8 electrodes (0.018 m²), 40 minutes of treatment time and 8 volts; achieving a hexavalent chromium removal efficiency of 88.99% from a hexavalent chromium concentration of 124 to 13.65 mg/L.

KEYWORDS: HEXAVALENT CHROME, WASTEWATER, WATER POLLUTION, ELECTOCHEMICAL REACTOR, ELECTROPLATING, CHARACTERIZATION.

1. INTRODUCCIÓN

Las actividades antropogénicas realizadas por el hombre durante el pasar de los años han sido los principales actores de las más grandes contaminaciones a nivel mundial, con un impacto dentro y fuera de su entorno. Con la alteración del equilibrio biológico y ecológico de muchas especies se produce la mortandad de gran cantidad de ellas. En este contexto, la recuperación de aguas residuales que provienen de grandes sectores industriales se ha intensificado de manera considerable debido al gran impacto que sus efluentes provocan en el ambiente, por la aplicación de numerosos tipos de compuestos utilizados en sus procesos de producción. Cada vez más industrias usan más sustancias químicas y agentes potencialmente contaminantes con el fin de mejorar la calidad de sus productos y procesos, además de sustancias que se utilizan en la desinfección y limpieza de equipos. En particular, la industria de la galvanoplastia es una de las fuentes de contaminación más extensa en el sector industrial, ya que involucra la adición de sales de recubrimiento, sulfatos, ácido clorhídrico y sulfúrico, óxidos y metales pesados en la mayoría de sus procesos. [1]

Dentro de la industria galvánica, y como efecto de sus mecanismos de trabajo, se ha identificado un gran potencial contaminante procedente de los compuestos de cromo que se utilizan en diferentes etapas de proceso. En caso de incumplimiento de la normativa ambiental, se contempla un plan de acción para amortiguar las afectaciones de las descargas, que incluye sanciones administrativas y económicas de acuerdo con el nivel y el tiempo de incumplimiento de lo estipulado por la Autoridad Ambiental. [2]

Los procesos de tratamiento de superficies, modificación de superficies, deposición metálica por medio de galvanoplastia o electrodeposición, son algunas de las fuentes de contaminación que utilizan metales pesados en sus procesos. La galvanoplastia es una tecnología que mediante procesos electroquímicos logra adherir una capa metálica, protectora contra la corrosión, de alta resistencia mecánica y como producto de diseño decorativo, en piezas tanto metálicas como no metálicas. [1]

La base de los procesos electroquímicos es la electrólisis, el cual es un proceso donde se pueden romper moléculas pequeñas por medio de descargas eléctricas reguladas por una fuente externa. El proceso opuesto a la electrólisis es la electrodeposición, donde mediante la intensidad de corriente se logra recuperar y adherir un metal o compuesto iónico en una placa catódica de material de acuerdo al uso. La utilidad de estos procesos es extenso en el sector industrial de la galvanoplastia usado para el recubrimiento metálico de superficies

metálicas o no metálicas, se produce mediante un electrolito el cual contiene iones del metal que se desee depositar. [3]

1.1 Objetivo general

Diseño de un sistema de electrodeposición para la eliminación de cromo hexavalente de aguas residuales de la industria galvánica.

1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar las aguas residuales procedentes de efluentes de la industria de cromado plástico.
- Diseñar los parámetros óptimos de una celda electrolítica para la recuperación de cromo (VI) de las aguas residuales.
- Determinar la efectividad de remoción de cromo hexavalente por electrodeposición.

1.3 Alcance

Los procesos de tratamiento y modificación de superficies, deposición metálica por medio de galvanoplastia o electrodeposición, son algunas de las fuentes de contaminación que utilizan metales pesados en sus procesos. La galvanoplastia es una tecnología que mediante procesos electroquímicos logra adherir una capa metálica, protectora contra la corrosión, de alta resistencia mecánica y como producto de diseño decorativo, en piezas tanto metálicas como no metálicas.

1.4 Marco teórico

Agua residual de industrias de galvanizado

La industria de galvanoplastia genera cantidades significativas de cromo hexavalente residual en sus procesos, que ocasionan graves problemas a los sistemas terrestres, cuerpos hídricos, y al desarrollo de la salud humana, debido al incumplimiento de las normas de vertido en el ambiente. Existen numerosas empresas dedicadas a la industria de la Galvanoplastia y el cromado de piezas, que en sus procesos utilizan 250 g/L de ácido crómico. [4]

Por ende, los procesos de galvanoplastia generan aguas residuales que sobrepasan por mucho los límites permisibles establecidos por el Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente del Ecuador (TULSMA) cuya última actualización en el campo de la calidad del agua es de noviembre del 2015. [5].

En este contexto, durante los últimos años se han propuesto algunas alternativas y tecnologías para el tratamiento de aguas residuales con el fin de reducir los graves impactos

generados por la actividad de galvanoplastia, en especial para la reducción de compuestos tóxicos como el Cr (VI). [4]

Proceso de cromado en la industria

El proceso de cromado es un proceso electroquímico que permite fijar y/o adherir cromo a superficies plásticas o metálicas, con el fin de mejorar la durabilidad y resistencia de las piezas y a su vez otorgarles una mejor apariencia debido a las propiedades estéticas excelentes del cromo. [6]

Esquema del proceso de cromado

El proceso de cromado en la industria galvánica se ejecuta de acuerdo con el siguiente diagrama de flujo donde se aprecian las entradas y salidas de cada proceso unitario:

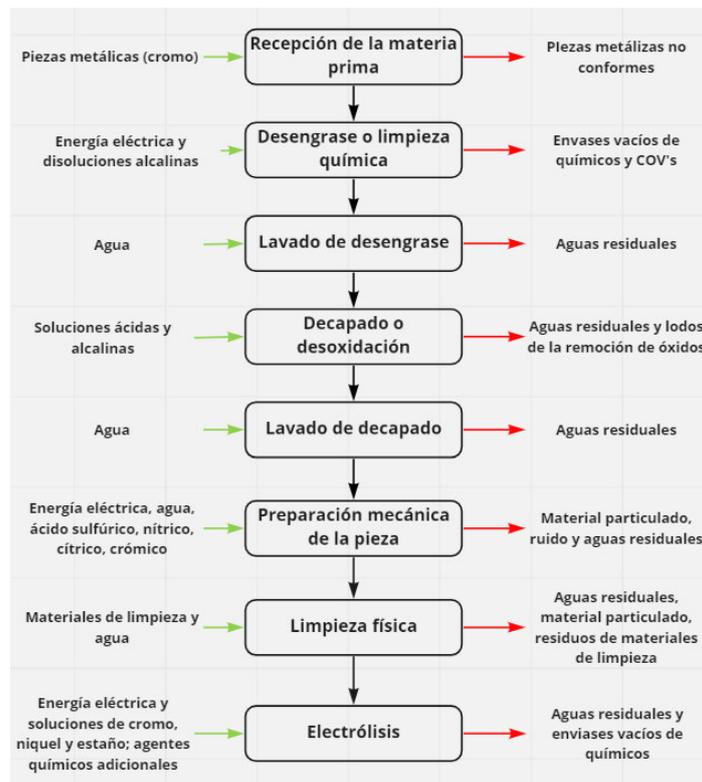


Figura 1.1. Diagrama de flujo del proceso de cromado [6]

Tipos de cromado

Dentro del proceso de cromado existen dos tipos de aplicación que se consideran importantes dentro de la industria [6]:

- **Cromado duro:** Este proceso se realiza cuando las piezas que se van a cubrir con cromo deben soportar grandes desgastes o corrosión.
- **Cromado decorativo:** Este proceso sirve para dar una utilidad estética a la pieza a recubrir. Las piezas a recubrir pueden ser de plástico o metal.

Otras aplicaciones del cromo

Los compuestos que contienen Cr^{+6} tienen numerosas aplicaciones en el sector industrial y abarcan grandes sectores como los siguientes (tabla 1.1.):

Tabla 1.1. Aplicaciones del cromo [7]

Área de aplicación	Utilidad
Insumos de alimentación	Protección de envases y empaques de alimentos y bebidas.
Sector mecánico y automotriz	Recubrimiento de piezas de corte, de motores y piezas móviles.
Sector doméstico y sanitario	Recubrimiento para estructura de vidrios en la construcción y edificación.
Sector de la construcción	Recubrimiento de tuberías y accesorios.
Sector electrónico y de computación	Recubrimiento de componentes.
Sector del ocio y bisutería	Recubrimiento de materiales decorativos y para protección.

Riesgos del cromo hexavalente

El cromo en estado de oxidación +6 es un compuesto altamente tóxico que puede conducir a problemas de salud graves como: cáncer de pulmón o mutaciones genéticas. Las autoridades ambientales alrededor del mundo han determinado medidas estrictas con respecto a la presencia y exposición de cromo (VI) en el ambiente. [4]

Entre las principales afectaciones que puede tener el cromo hexavalente son:

- Efectos en las vías respiratorias.
- Problemas estomacales e intestinales.
- Infertilidad en género masculino.
- Cáncer o enfermedades terminales.

Caracterización del agua

La caracterización del agua es fundamental para permitir a las personas conocer las propiedades físicas, químicas y biológicas de ríos, lagos, pozos y demás depósitos donde exista agua. La alteración y el desequilibrio de la calidad del agua es provocada principalmente por la actividad humana y por efectos de la naturaleza, es por eso que la determinación de parámetros fisicoquímicos y biológicos conforman la integridad ecológica de todo sistema acuático. Cada parámetro brinda gran información acerca del origen de especies químicas que se encuentran en el agua. [9]

Existe gran variedad de contaminantes en el agua y se pueden clasificar de acuerdo a su tamaño y forma: pueden ser partículas disueltas partículas en suspensión o microorganismos como bacterias o virus. Muchos de estos contaminantes deben ser tratados correctamente ya que de ello dependen muchos procesos industriales y el desarrollo humano. [9]

Depende del uso que se le vaya a dar al agua se aplicarán distintos métodos de acuerdo con los requisitos de calidad específicos de cada proceso.

Cromo

El cromo es un elemento químico de número atómico 24 y peso atómico 51.996, su nombre deriva del griego "chroma" debido a los distintos colores que presentan sus compuestos. Es un metal blanco agrisado y brillante, que pertenece al denominado grupo de los metales de transición, y debido a sus propiedades se utiliza principalmente en metalurgia para aportar resistencia a la corrosión de elementos metálicos. [10]

El cromo en estado de oxidación VI (Cr^{+6}) tiene numerosas aplicaciones en la industria debido a sus propiedades ácidas y oxidantes las cuales hacen que tengan la capacidad de formar sales insolubles y muy coloreadas. Sin embargo, el cromo hexavalente contenido en el agua residual puede causar gran contaminación que afecta a la salud humana. [4]

DQO

La demanda química de oxígeno es un parámetro de gran importancia para determinar la contaminación orgánica del agua. Se mide a partir de la cantidad de oxígeno disuelto necesario para la degradación química de los contaminantes orgánicos que contiene el agua residual. Es decir, su función es la determinación de la materia oxidable en relación al oxígeno equivalente presente en el agua, ya sea de origen orgánico o mineral. [9]

Hierro

El elemento hierro se distingue por el símbolo Fe y su número atómico es 26. Se encuentra presente en las aguas freáticas y en la hemoglobina roja de la sangre. También se encuentra presente en alimentos de carácter carnívoro. El hierro es un metal maleable, resistente y magnético, el cual soporta una fuerza considerable y no se quiebra fácilmente, lo que significa que se debe aplicar grandes cantidades de fuerza para lograr romper su estructura. El hierro disuelto en el agua generalmente causa problemas en equipos e instalaciones, al corroer tuberías y otros elementos metálicos. Sin embargo, no es perjudicial para la salud humana a bajas concentraciones, aunque cabe recalcar que, cuando el hierro se junta con el manganeso, afecta a la calidad del agua potable, con un efecto considerable a las características organolépticas del líquido vital. [11]

Color

El color se debe a la presencia de sustancias en solución. El color verdadero o real hace referencia a las sustancias que se encuentran en suspensión, mientras que el color aparente hace referencia a la materia coloidal y los residuos que tienen color y que se presentan en las industrias. El color en el agua doméstica puede manchar los accesorios sanitarios y opacar la ropa. [9]

Electroquímica y electrodeposición

Uno de los mayores desafíos en la actualidad es evitar la disminución de recursos hídricos necesarios para el desarrollo de la humanidad. Es por ello que el ser humano se ha visto en la necesidad de desarrollar técnicas eficientes y económicas con el fin garantizar un impacto mínimo en el ambiente. La electroquímica estudia las reacciones químicas que se producen entre un conductor eléctrico y un elemento conductor iónico, al ser el electrolito (agua residual) el conductor iónico en solución o sólido. [12]

Características de la electroquímica

La electroquímica hace uso de electrodos llamados: cátodo y ánodo. El cátodo es el electrodo en el cual se produce la reacción de reducción, es decir, los elementos ganan electrones. El ánodo es el elemento que se oxida, por lo tanto, se produce una pérdida de electrones. [3]

Para el proceso electroquímico se requiere de una fuente de energía que provea la corriente eléctrica o el flujo de cargas y, un conductor eléctrico, el cual es el medio para el desplazamiento de electrones a través de él. [3]

Principios de la electroquímica:

- Principio de electroneutralidad.
- Los elementos son átomos cargados.
- Reacción de oxidación.
- Reacción de reducción.
- Las reacciones de corrosión electroquímica involucran tanto las reacciones de oxidación como las reacciones de reducción.

Reactor electroquímico

Un reactor electroquímico es un montaje o celda donde se realiza el proceso electroquímico. Dentro del diseño del reactor electroquímico se pueden distinguir dos tipos de celdas electroquímicas: las galvánicas (Figura 1.4.1) donde la reacción electroquímica sucede de manera espontánea gracias a la diferencia de voltaje de las reacciones que ocurren en los electrodos negativos. [9]

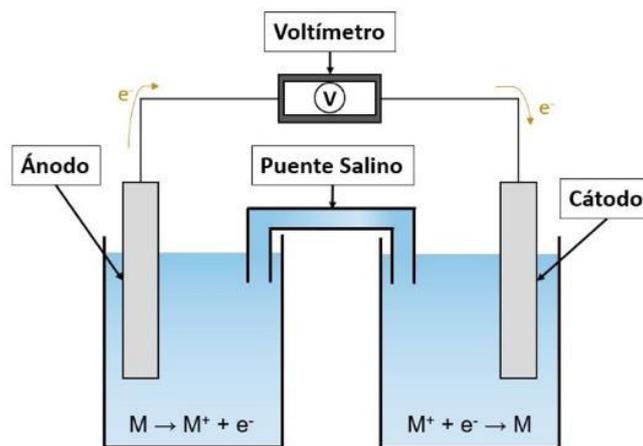


Figura 1.2. Esquema de una celda galvánica

En el caso de las celdas electrolíticas (Figura 1.4.2), para llevar a cabo la reacción deseada es necesario proveer al sistema de energía (corriente eléctrica) mediante el uso de una fuente de energía externa. El movimiento de los electrones a través del sistema se da por medio de un diferencial de potencial entre el ánodo y el cátodo. [9]

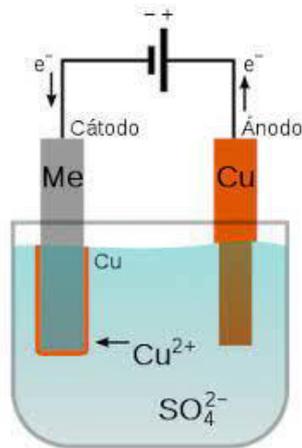


Figura 1.3. Esquema de una celda electrolítica

Determinación de la velocidad de reacción

La ecuación cinética relaciona la velocidad de reacción con factores que influyen dentro del sistema. Entre los factores a considerar se encuentran el área de contacto, el voltaje, la temperatura, el tiempo entre otros. La ecuación cinética (ecuación 1.1.) se determina mediante la obtención de datos experimentales realizados por medio del diseño experimental del reactor electroquímico. [12]



Los datos de velocidad de reacción se basan en la variación de la concentración en un tiempo determinado dentro del reactor. Es importante conocer el movimiento de las moléculas dentro del reactor: [3]

- a. Reactores discontinuos o tipo Batch: Los reactores Batch son los más usados, generalmente trabajan con temperatura y volumen constante.
- b. Reactores continuos: Este tipo de reactor es alimentado continuamente por el fluido que se desea tratar, y pueden ser de dos tipos: reactores continuos de mezcla perfecta y reactores de flujo en pistón.

Para efectos del presente trabajo se hará énfasis en los sistemas tipo Batch. Según el libro Cinética de las reacciones químicas de José Felipe Izquierdo existen dos métodos diferentes para obtener la velocidad de reacción en un sistema de estas características [12]:

- a. Métodos diferenciales: consisten en calcular la velocidad de reacción en cada instante, a partir de la pendiente de la curva concentración-tiempo en base a la ecuación (1.2.):

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad (1.2)$$

- b. Métodos integrales: Estos métodos realizan una comparación entre los datos experimentales de concentración-tiempo obtenidos, y está determinado mediante un volumen constante dentro del reactor (ecuación 1.3.):

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \quad (1.3)$$

2. METODOLOGÍA

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Tecnología Industrial – Área Agua y Saneamiento Ambiental perteneciente a la Escuela de Formación de Tecnólogos de la Escuela Politécnica Nacional, con el fin de obtener los resultados esperados a partir de la aplicación del sistema de electrodeposición. Durante la investigación y desarrollo del proyecto experimental se utilizó agua residual obtenida de una industria de galvanoplastia “Industrias Galvano” ubicada en el sector industrial de Quito.

2.1. Selección de materiales

Los sistemas electroquímicos son muy sensibles a ciertos elementos, por ende, es necesario una selección adecuada de los materiales que van a interactuar química y físicamente en el proceso:

- **El reactor:** Dado que es un proceso electroquímico que involucra reacciones químicas exotérmicas, se ha determinado el uso de una plancha de material acrílico de 1.5 mm de espesor para la elaboración de la celda electroquímica. Es decir, un recipiente donde estarán albergados los electrodos y el agua a tratar.
- **Los electrodos:** Para efectos del proyecto se utilizaron placas de acero al carbón de dimensiones: 12 x 15 centímetros, las cuales se componen mayoritariamente de hierro. El funcionamiento de los electrodos radica en liberar iones de Fe (II) hacia el agua residual. Esto se da por medio de la polarización anódica de los electrodos.

2.2. Diseño de la celda electroquímica

La corrosión es un factor muy importante a tener en cuenta a la hora de la fabricación de sistemas que, mediante corriente eléctrica logren la remoción de metales pesados y otros contaminantes. El escalado industrial de sistemas electroquímicos de laboratorios también es un factor importante, ya que permite garantizar la reproducibilidad del sistema.

Para la selección del material de la celda electroquímica hay que tener en cuenta el medio en el que se va a realizar el tratamiento, para ello se consideraron ciertas características:

- Resistencia a la corrosión
- Resistencia a las sales, bases y ácidos

- Replicación sencilla

Para el diseño de la celda contenedora del agua residual y electrodos se seleccionó una plancha de acrílico de 1.5 mm de espesor (Figura 2.1.) debido a su elevada eficiencia frente a la corrosión y a la temperatura.



Figura 2.1. Placas de acrílico para construcción de la celda electroquímica

La plancha de acrílico fue preparada mediante calor para poder realizar el doblaje (Figura 2.3.) de las caras laterales y la base de la celda. Una vez se consiguió el doblaje de las piezas se procedió a pegar con silicona industrial las caras laterales de la celda electrolítica para el total sellado de la celda y evitar fugas de agua residual. A continuación, se detalla la especificación de las dimensiones de la celda electroquímica (tabla 2.1):

Tabla 2.1. Especificaciones de la celda electroquímica

Especificación	Dimensión (cm)
Altura	15
Largo	20
Ancho	12
Mango de agarre	5 x 12

Fuente: Información propia.

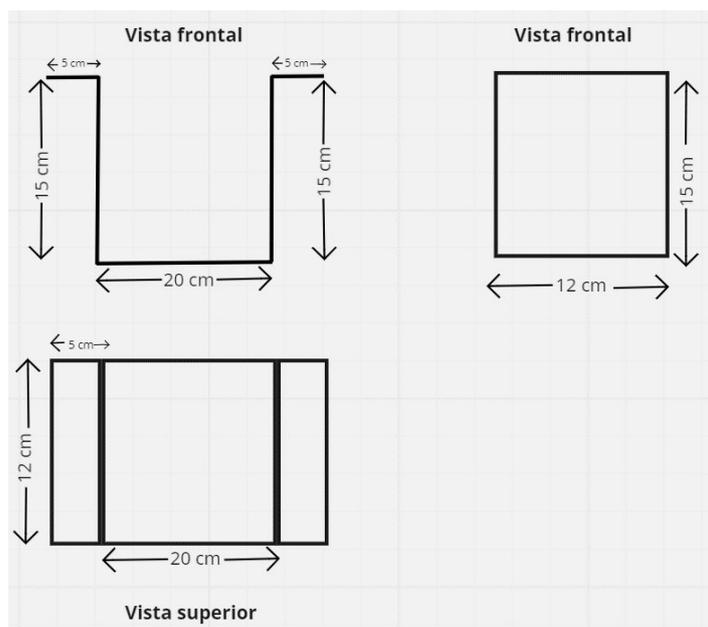


Figura 2.2. Vistas de la celda electroquímica

Dentro del recipiente se dispuso de un soporte de plástico de polietileno resistente (Figura 2.4.) donde serán colocados los electrodos uniformemente a lo largo de toda la celda. El soporte está compuesto de 8 ranuras para un máximo de 8 electrodos dispuestos paralelamente.

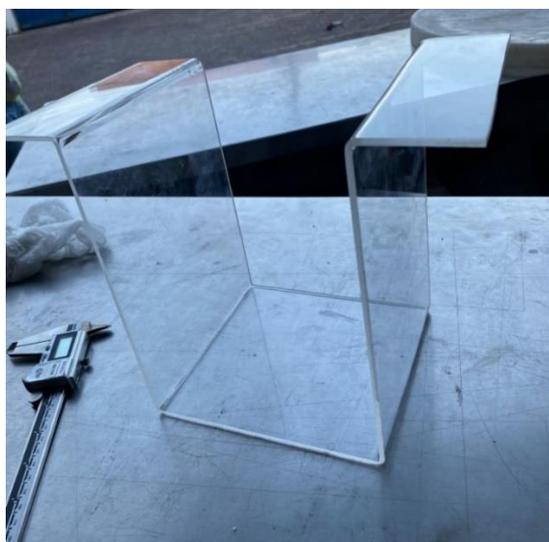


Figura 2.3. Construcción de la celda electrolítica



Figura 2.4. Soportes de plástico dispuestos dentro de la celda

Debido a que es un proyecto experimental, la separación entre los electrodos y las ranuras se consideró de 1 cm. De esta manera los electrodos se encuentran lo suficientemente juntos, para que se produzca una transferencia de electrones dentro del reactor electroquímico.

2.3. Cinética de la reacción química

Para poder determinar la eficiencia en la velocidad de reacción del sistema se toma la expresión de la ecuación 3 en función de k y n , donde el reactor es de volumen constante (ecuación 2.1.):

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \quad (2.1.)$$

Donde:

C_A = Concentración de cromo hexavalente

k = Constante de velocidad de reacción

n = Orden de reacción

$\frac{dC_A}{dt}$ = **variación de la concentración en función del tiempo**

En primer lugar, se debe determinar el orden de reacción y la constante de velocidad de reacción, para determinar si la reacción química es orden 0, primer orden o de segundo orden. Para ello se hará uso de la fórmula anterior y se la integrará para obtener la ecuación de reacción en función de la velocidad de reacción y la concentración:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \quad (2.1.)$$

Al acomodar la ecuación se obtiene, para $n = 0$:

$$-\int_{C_A^0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^0} = k \int_0^t dt \quad (2.2.)$$

Al integrar la ecuación se obtiene:

$$-\int_{C_A^0}^{C_A} dC_A = k \int_0^t dt \quad (2.3.)$$

Por lo tanto, la ecuación cuando es de orden 0:

$$C_A = C_{A0} - k(t) \quad (2.4.)$$

Cuando $n = 1$:

$$-\int_{C_A^0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^1} = k \int_0^t dt \quad (2.5.)$$

Con la obtención de una ecuación de orden 1 igual a:

$$\ln(C_A) = \ln(C_{A0}) - kt \quad (2.6.)$$

Cuando $n = 2$:

$$-\int_{C_A^0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = k \int_0^t dt \quad (2.7.)$$

Se obtiene una ecuación de orden 2 igual a:

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + kt \quad (2.8.)$$

2.4. Reacciones químicas

Cuando el proceso electroquímico se encuentra en marcha, existen dos reacciones que la caracterizan. La primera se produce en el ánodo de la siguiente manera (ecuación 2.9.):



De esta manera al aplicar corriente eléctrica al sistema se logra que los electrodos de sacrificio, en este caso los ánodos, desprendan hierro en forma de iones divalentes.

La siguiente ecuación de reacción que se debe considerar de gran importancia es la que ocurre en el cátodo, que es donde se produce la electrodeposición de cromo hexavalente contenido en el agua residual (ecuación 2.10.):



2.5. Ensayo inicial

Especificaciones del sistema

La celda electroquímica diseñada para el proceso de remoción de cromo hexavalente constó de las siguientes especificaciones técnicas para alcanzar la meta propuesta para el presente proyecto (Tabla 2.2.):

Tabla 2.2. Especificaciones del sistema

Propiedad	Valor o medida
Dimensión del electrodo (largo, ancho, alto)	20 x 12 x 15
Área de un electrodo	12 x 15
Número mínimo de electrodos	2
Número máximo de electrodos	8
Capacidad máxima del reactor	3.5 L
Capacidad en el proceso experimental	2 L
Conexión eléctrica de los electrodos	Conexión monopolar

Caracterización del agua residual

Se tomó una muestra de agua residual de la industria galvánica equivalente a 25 L. A esta muestra se le realizó el análisis de color debido a la coloración amarillenta que presenta el agua residual. Adicionalmente, la DQO se analizó para ver la demanda química del oxígeno y posteriormente se analizó el hierro para determinar la generación de hidróxido de hierro solubilizado dentro de la celda electroquímica. (Tabla 2.3.):

Tabla 2.3. Caracterización del agua residual

Parámetro analizado	Unidades	Método	
		Espectrofotómetro Hach DR900	Medida
Cromo hexavalente	mg/L	Hach 8023	124
Color	Unidades de Pt-Co	Hach 8025	1330
DQO	mg/L	Hach 8000	< 3 mg/L
Hierro	mg/L	Hach 8147	0,02
pH	-	pH metro Hach	6,36

Materiales y equipos

Los equipos y materiales utilizados durante el proceso experimental fueron los siguientes:

- Reactor electroquímico
Capacidad máxima: 3.5 L
Capacidad en el proceso experimental: 2 L
- Fuente de poder de 30 V en DC y 5 A.
- Balanza sencilla para el peso de los electrodos.

- Balón de aforo de 100 y 200 mL.
- Pipeta y pera de 1 mL
- Papel filtro.
- Espectrofotómetro HACH DR900.

2.6. Procedimiento experimental

Para el funcionamiento del reactor electroquímico diseñado se determinaron varias instrucciones simples, que facilitaron su procedimiento. Todo empezó con el pesaje de los electrodos que se usaron en el proceso electroquímico antes y después de haberlo realizado. Después se colocaron paralelamente los electrodos en las ranuras dispuestas para su fin. Dado que los electrodos son de acero al carbón, solo es posible diferenciarlos al momento de conectar el cableado de acuerdo con la configuración experimental. Una vez conectados los cables en sus respectivos polos (negativo – cátodo y positivo - ánodo) se procedió al llenado de la celda con la muestra de agua residual (Anexo VII) (2 litros de agua residual) recolectada y a encender la fuente de poder se reguló el voltaje requerido para el procedimiento experimental. El tiempo de remoción dio comienzo una vez el voltaje fue regulado y se respetaron los tiempos determinados para el proceso. Debido a las bajas concentraciones medidas por el espectrofotómetro HACH DR900 para la medición de cromo hexavalente fue necesario realizar una serie de diluciones 1:100 y 1:200 para obtener un valor dentro del límite de detección 0,1 -0,7 mg/L Cr⁺⁶. Además, se realizó un proceso de filtración con papel filtro para poder introducir la muestra en la celda de análisis y evitar cualquier tipo de interferencia en la medición.

Determinación y análisis de la concentración de cromo hexavalente.

Terminado el proceso electroquímico se procedió a tomar la muestra de agua residual tratada (Anexo V) para determinar el valor de la concentración de cromo hexavalente que fue removido de la celda. Para este efecto, se hizo uso de un espectrofotómetro Hach DR900, en particular el método Hach 8023 para determinar la concentración de Cr⁺⁶.

El primer paso fue realizar la filtración (Anexo VI) para retirar el hidróxido de hierro formado dentro del reactor, seguido de una dilución 1:200 debido al bajo rango de medición del espectrofotómetro. Con el DR900 encendido se seleccionó el programa adecuado para la medición de cromo hexavalente.

El acondicionamiento consiste en la preparación del blanco de la muestra con 10 ml de agua destilada medidos con una pipeta, después se vierte el reactivo ChromaVer3 dentro de la celda de 10 ml y se agita lentamente durante 5 minutos. Posterior se llena una celda de 10 ml con el agua residual tratada y diluida, se vierte el reactivo ChromaVer3 y si se observa una coloración rosada/fucsia indica la presencia de cromo hexavalente.

Para obtener el valor de la concentración se introduce el blanco dentro del DR900 y se cubre con la tapa sin permitir que entre la luz exterior. Se presiona el botón ZERO y se espera alrededor de 3 segundos hasta que aparezca 0.00 mg/L Cr⁺⁶, se retira el blanco de la muestra y se introduce la celda con el agua residual; se presiona leer y se espera hasta que se arroje el valor de la concentración de cromo hexavalente.

Para conocer el valor real de la concentración se multiplicará 200 por la concentración arrojada por el espectrofotómetro. El presente procedimiento fue realizado para cada una de las muestras tratadas.

Determinación y análisis de la concentración de hierro total

Otro de los parámetros de importancia a determinar es el hierro, ya que se generan lodos de hidróxido de hierro dentro de la celda durante el proceso y parte de este puede estar solubilizado y formar parte del agua tratada. La razón para esta formación de compuestos es debido a que los ánodos los cuales están conectados a los polos positivos son electrodos de sacrificio. Para cumplir con este objetivo, se hizo uso de un espectrofotómetro Hach DR900, en particular el método Hach 8008 para determinar la concentración de hierro total.

El primer paso **es** el acondicionamiento que consiste en la preparación del blanco de la muestra con 10 ml de agua destilada medidos con una pipeta, después se vierte el reactivo FerroVer3 dentro de la celda de 10 ml y se agita lentamente durante 5 minutos. Posterior se llena una celda de 10 ml con el agua residual tratada y diluida, se vierte el reactivo FerroVer3 y si se **observa** una coloración rojo ladrillo indica la presencia de cromo hexavalente.

Para obtener el valor de la concentración se **introduce** el blanco dentro del DR900 y se **cubre** con la tapa sin permitir que entre la luz exterior. Se presiona el botón ZERO y se espera alrededor de 3 segundos hasta que aparezca 0.00 mg/L Fe, se retira el blanco de la muestra y se introduce la celda con el agua residual; se presiona leer y se espera hasta que se arroje el valor de la concentración de cromo hexavalente.

Para este parámetro no es de importancia diluir la muestra ya que el hierro generado se encuentra en forma sólida y desaparece del efluente luego de la filtración

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado del presente proyecto de titulación se recogen todos los cálculos realizados; además del procedimiento de análisis de la eficiencia del reactor electroquímico tipo Batch para la remoción de cromo hexavalente residual.

1.1. Resultados

Con la aplicación de la ecuación integrada (ecuación 2.6.) se obtuvo una expresión linealizada para determinar si el orden de reacción se adaptaba a la linealidad del sistema y a su vez, observó la dependencia lineal entre la concentración de cromo hexavalente y el tiempo de remoción (Figura 3.1.).

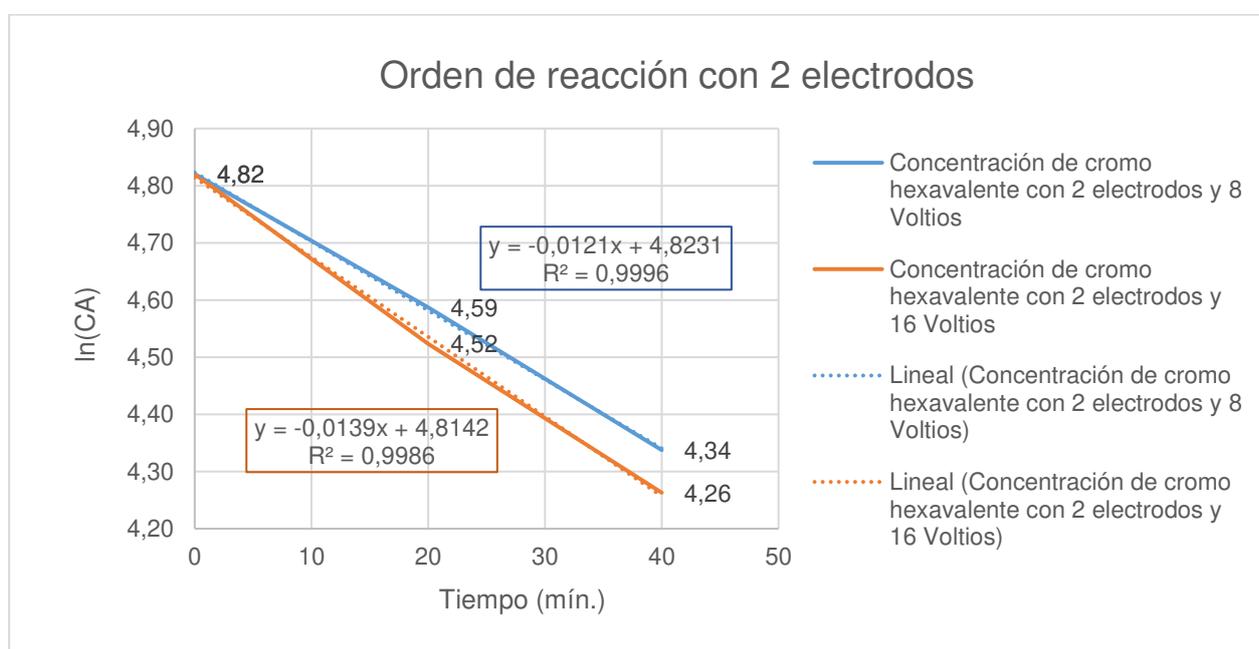


Figura 3.1. Análisis de dependencia lineal y orden de reacción para 2 electrodos

En la figura 3.1. se aprecia una pendiente pronunciada en la remoción de cromo hexavalente, sin embargo, este valor resulta desalentador debido al bajo rango de remoción. Si bien su velocidad de reacción es elevada en el tiempo determinado, la remoción de cromo hexavalente es mínima.

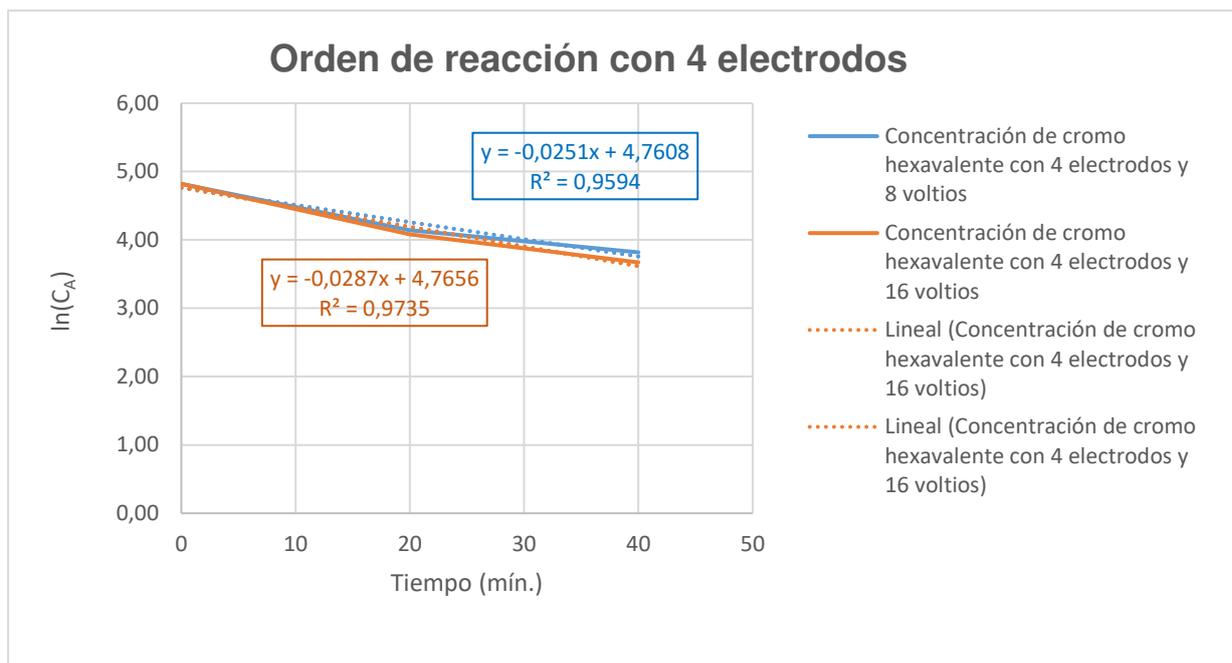


Figura 3.2. Análisis de la dependencia lineal y orden de reacción para 4 electrodos

En la Figura 3.2. la pendiente no es tan pronunciada, sin embargo, el tiempo de retención determinado aumenta la eficiencia en el reactor, con lo que se produce una mayor remoción de cromo hexavalente.

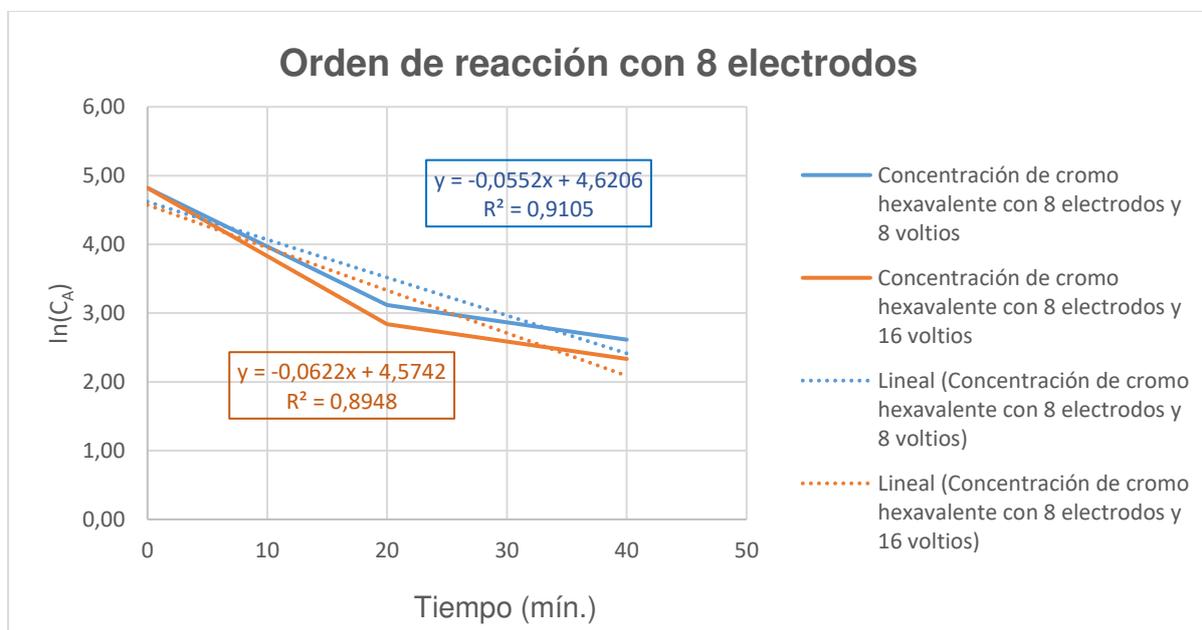


Figura 3.3. Análisis de la dependencia lineal y orden de reacción para 8 electrodos

Como se aprecia en las 3 figuras el valor promedio del coeficiente de correlación (R^2) es un aproximado de 1, por ende, es posible afirmar que el orden de reacción para el proceso

electroquímico llevado a cabo es de primer orden, lo cual se verifica con la dependencia lineal del tiempo y la disminución de la concentración de cromo hexavalente. Conocer el orden de reacción es de gran relevancia debido a que, a partir de este parámetro puede obtenerse información sobre cómo se comportan las moléculas de cromo hexavalente dentro del proceso electroquímico y lo más importante, si se da una reacción química. [13]

Velocidad de reacción con 2 electrodos

Se presenta la figura 3.4., donde se obtuvo el análisis gráfico que representa los datos obtenidos de la concentración en función del tiempo cuando se aplican dos electrodos:

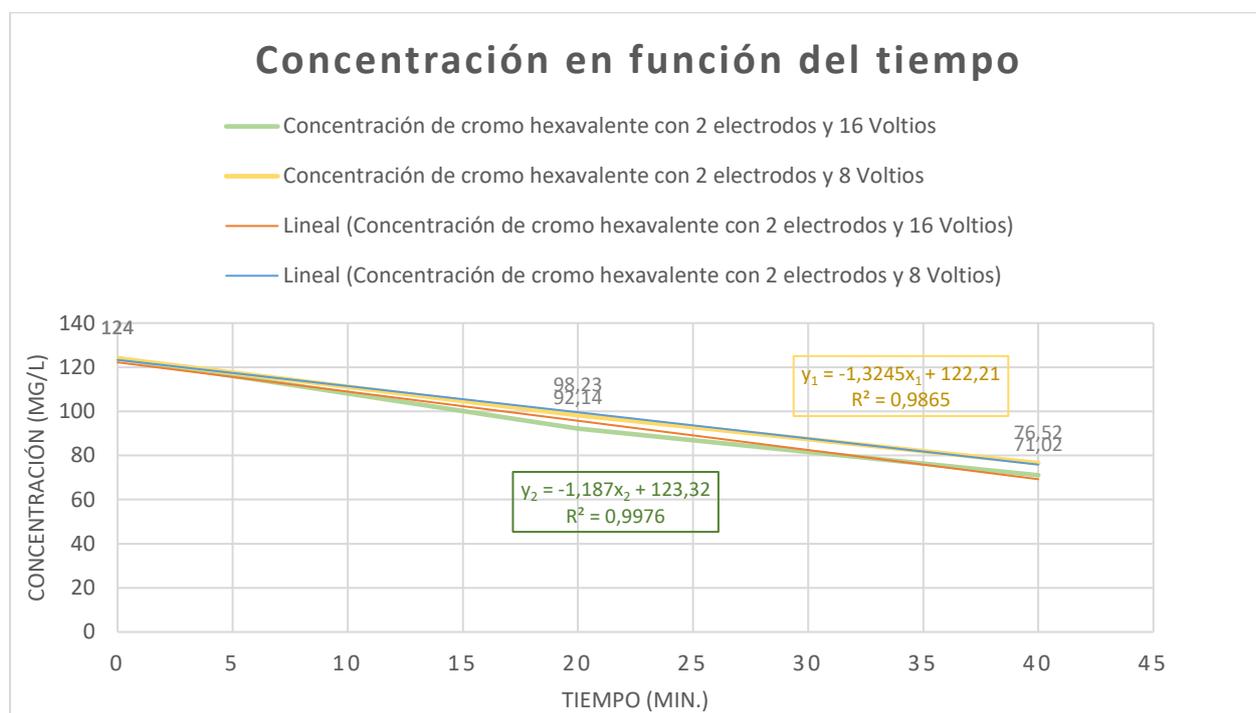


Figura 3.4. Concentración en función del tiempo para 2 electrodos

Velocidad de la reacción con 4 electrodos

Se presentan los datos obtenidos mediante el análisis gráfico de la velocidad de reacción; además de los cálculos propios de la ecuación de la velocidad de reacción (Figura 3.5.):

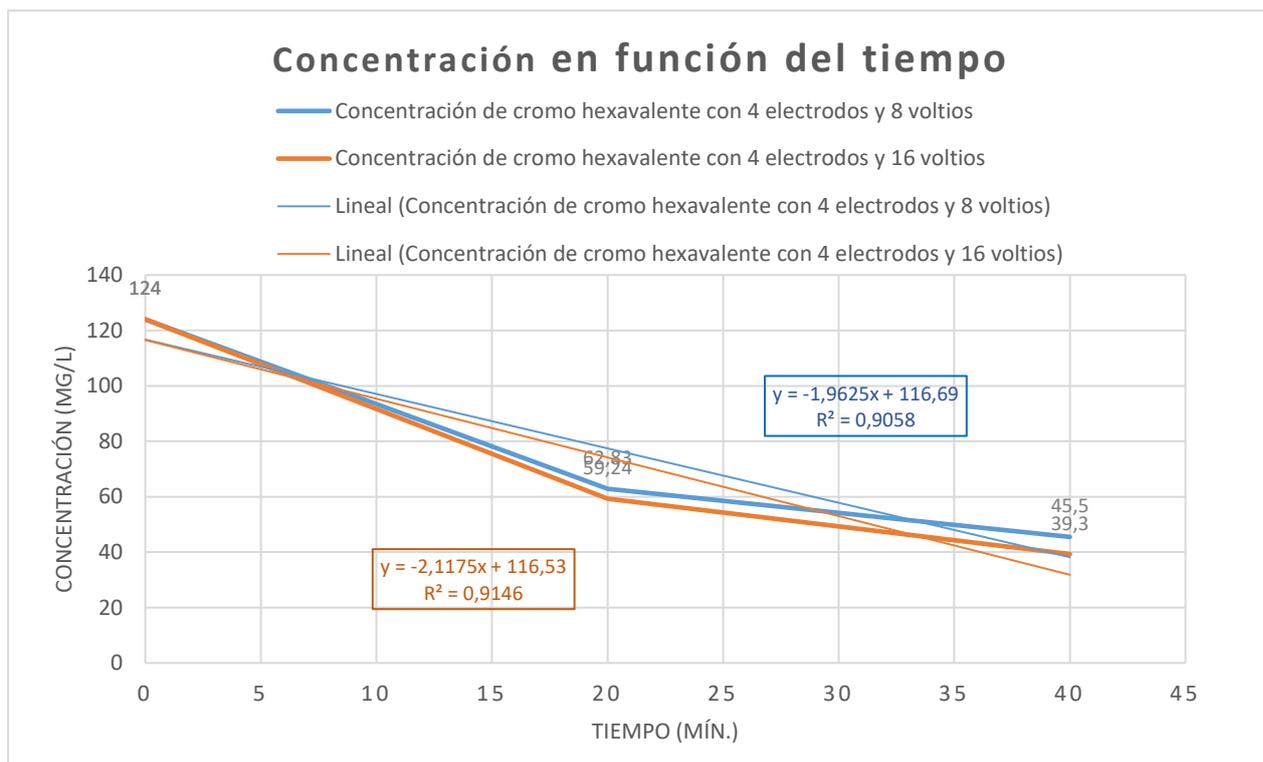


Figura 3.5. Concentración en función de tiempo para el caso con 4 electrodos.

A partir de la figura 3.5. se deduce que a medida que se insertan más electrodos dentro del reactor electroquímico la eficiencia de remoción de cromo hexavalente aumenta, sin embargo, hay que considerar la energía que se invierte en el sistema, debido a que no en todos los casos el valor más elevado de remoción es el de mejor rendimiento. Existen factores a considerar, por ejemplo, el consumo eléctrico que se representa en costos económicos. En esta sección se realizó un cálculo simple para determinar el valor económico que representa el tratamiento en la muestra más eficiente.

Velocidad de la reacción con 8 electrodos

Debido a que se determinó el orden de la reacción como 1, es decir las ecuaciones presentadas en las figuras 3.4, 3.5 y 3.6, el tiempo de tratamiento dependerá netamente de la concentración de cromo hexavalente en el agua residual, por ende, el valor de la velocidad de reacción depende de la constante de velocidad k .

Se presentan los datos obtenidos mediante el análisis gráfico de la velocidad de reacción; además de los cálculos propios de la ecuación de la velocidad de reacción (Figura 3.6.):

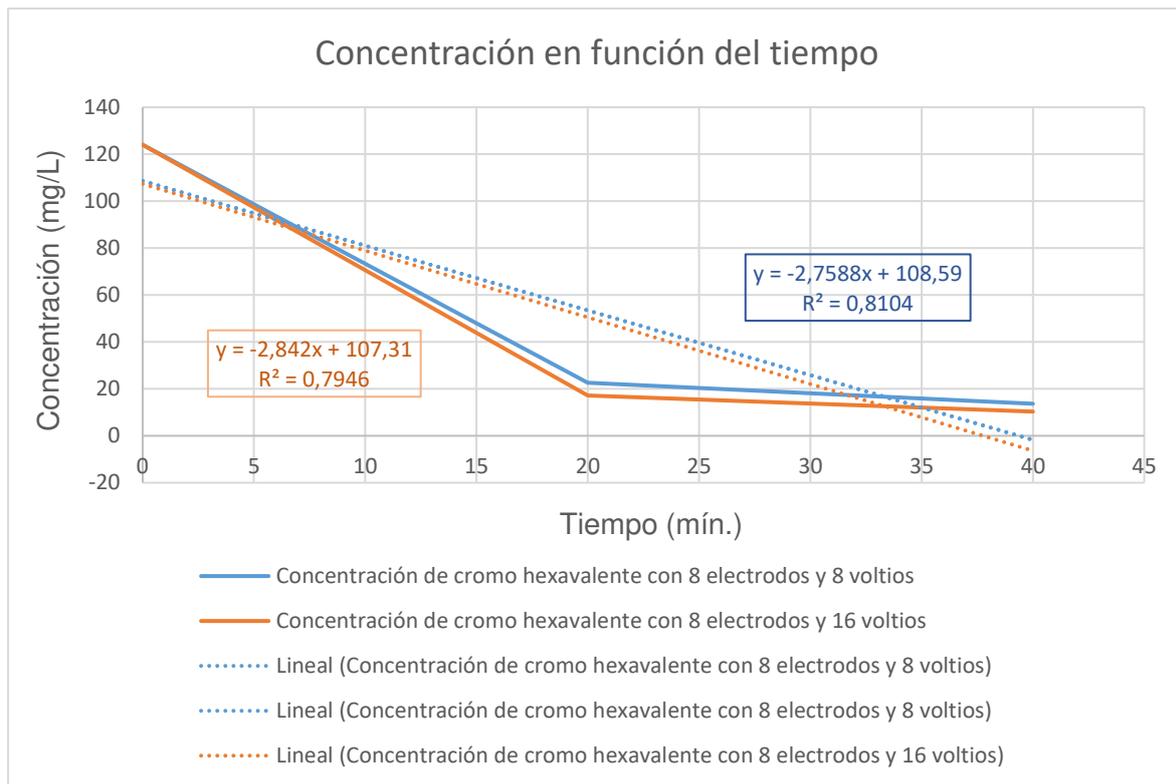


Figura 3.6. Concentración en función del tiempo para el caso con 8 electrodos.

En cada una de las figuras se demuestra una remoción significativa de cromo hexavalente, Con un énfasis en la disposición de 8 electrodos en la celda, ya que la remoción de cromo hexavalente se torna muy eficiente.

Consumo eléctrico

Para el cálculo del consumo producido por el proceso electroquímico (Figura. Anexo) para la muestra definida como eficiente, se tiene:

- Cálculo de la potencia gastada en el reactor electroquímico

$$P = V * I \quad (3.1.)$$

$$P = 8 \text{ v} * 1,88 \text{ A} \quad (3.2.)$$

$$P = 15,04 \text{ Watts} \quad (3.3.)$$

- Cálculo de la energía eléctrica según el ARCONEL, Agencia de Regulación y Control de Electricidad con un precio promedio por kw-h de 0.105 centavos:

$$E. \text{ Eléctrica} = \text{Potencia} * \text{Tiempo de tratamiento} \quad (3.4.)$$

$$\text{Energía eléctrica} = 15,04 \text{ W} * 40 \text{ min} * \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}} * \frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ W}} \quad (3.5.)$$

$$\text{Energía eléctrica} = 0,010026 \text{ kW} - \text{h} \quad (3.6.)$$

Por tanto,

$$\text{Consumo eléctrico} = 0,010026 \text{ kW} - \text{h} * \frac{0,105 \$}{1 \text{ kW} - \text{h}} \quad (3.7.)$$

$$\text{Consumo eléctrico} = 0,00105 \$ \quad (3.8.)$$

Como se aprecia en el cálculo, el consumo eléctrico para un reactor eléctrico de laboratorio no representa un costo elevado. Sin embargo, resultaría interesante escalar a un sistema electroquímico industrial, con el fin de realizar los pertinentes análisis de remoción y su consumo eléctrico para determinar si es una tecnología viable para el tratamiento de aguas residuales de industrias de galvanizado.

Resultados de la caracterización del agua tratada

A continuación, se presenta una tabla donde se presentan los resultados de la caracterización del agua residual realizado para diferentes muestras tratadas (tabla 3.1):

Tabla 3.1. Resultados de la caracterización del agua tratada.

Parámetro analizado	Muestra 0	Muestra 1	Muestra 6	Muestra 10
Color (unidades de Pt-Co)	1330	720	283	25
DQO (mg/L)	< 3 mg/L	< 3 mg/L	< 3 mg/L	< 3 mg/L
Hierro (mg/L)	0,02	0,07	0,07	0,04

Las muestras analizadas presentan una remoción significativa con respecto a su configuración. Como se aprecia en la tabla 3.1. la muestra 10 presenta una elevada remoción de color en el agua residual tratada. Por otro lado, la generación de hierro dentro del reactor electroquímico es mínima, tanto en el agua residual sin tratar, como luego del tratamiento. Se destaca la muestra 10 debido a que la generación de hierro es menor en comparación con

las muestras 1 y 6. Los parámetros de la muestra 10 son 8 electrodos a 8 voltios con un tiempo de remoción de 40 minutos.

Eficiencia del tratamiento electroquímico

El siguiente paso del proceso para determinar la configuración del sistema más eficiente fue obtener el valor de la velocidad de reacción (Anexo 1) en relación con la eficiencia de remoción de cromo hexavalente. A continuación, se detalla una tabla donde se recogen los valores obtenidos de la velocidad de reacción (tabla 3.2):

Tabla 3.2. Datos de eficiencia en relación con la velocidad de reacción

Muestra	Concentración (mg/L)	Velocidad de reacción (mg/L*min)	% Eficiencia
0	124	-	-
1	98,23	1,44	20,78
2	76,52	1,496	38,29
3	92,14	1,841	25,69
4	71,02	1,727	42,73
5	62,83	4,41	49,33
6	45,5	3,108	63,31
7	59,24	4,57	52,23
8	39,3	3,56	68,31
9	22,6	10,55	81,77
10	13,65	6,84	88,99
11	17,1	12,28	86,21
12	10,32	7,707	91,68

Durante las pruebas experimentales realizadas con 2, 4 y 8 electrodos, se evidenció una disminución en la concentración del cromo hexavalente presente en el agua residual para los diferentes voltajes y tiempos de tratamiento. El volumen de tratamiento se mantiene durante todo el proceso, aunque no se consideró la variación de volumen al introducir los electrodos, por lo cual se pueden haber presentado leves variaciones de volumen dentro del reactor.

Se presenta una figura que demuestra la eficiencia de remoción de cromo hexavalente en función de la muestra:



Figura 3.7. Eficiencia de remoción en el tratamiento electroquímico.

La cinética de reacción calculada en el procedimiento teórico se encuentra en función de la concentración de cromo hexavalente, que fue determinada experimentalmente a partir de las diferentes muestras del proyecto. Durante el proceso no se consideró la cantidad de hidróxido de hierro generado por la interacción entre los iones Fe^{2+} debidos a la oxidación de los ánodos y los iones de Cromo⁶⁺ presentes en el agua residual. Sin embargo, resultó importante demostrar (tabla 3.1.) que la generación de hierro como contaminante diluido en el agua residual es mínimo y no supondrá un problema de contaminación en el tratamiento del agua residual tratada. Tampoco se hizo énfasis en la concentración de Cr^{+6} que fue electrodepositada en la placa catódica o atrapada en el lodo generado, ya que el principal objetivo era la determinación de cromo hexavalente que fue removido mediante el proceso electroquímico.

Selección de la muestra más eficiente del reactor electroquímico

A continuación, se presenta una tabla que determina los parámetros de diseño del reactor electroquímico más eficientes en función de la remoción de cromo hexavalente. A partir de

esta tabla, es posible determinar cuáles fueron los parámetros más relevantes en el tratamiento. Los datos presentados para el proceso electroquímico son los siguientes (Tabla 3.3.):

Tabla 3.3. Parámetros de eficiencia en las muestras tratadas.

Parámetros				Resultados		
Muestra	N.º Electroodos	Voltaje (v)	Tiempo (mín.)	Concentración (mg/L)	Velocidad	Eficiencia %
					de reacción (mg/L*min)	
1	2	8	20	98,23	1,44	20,78
2	2	8	40	76,52	1,496	38,29
3	2	16	20	92,14	1,841	25,69
4	2	16	40	71,02	1,727	42,73
5	4	8	20	62,83	4,41	49,33
6	4	8	40	45,5	3,108	63,31
7	4	16	20	59,24	4,57	52,23
8	4	16	40	39,3	3,56	68,31
9	8	8	20	22,6	10,55	81,77
10	8	8	40	13,65	6,84	88,99
11	8	16	20	17,1	12,28	86,21
12	8	16	40	10,32	7,707	91,68

Para el análisis de la muestra más eficiente se tomó como consideración principal la remoción de cromo hexavalente, sin embargo, con el fin de reducir gastos en el consumo eléctrico, se tomó en cuenta el voltaje introducido en el proceso electroquímico. A partir de estos datos se deduce que la muestra 10 presenta el mejor cuadro de eficiencia en cuanto a la remoción de cromo hexavalente que se encuentra en efluentes de industrias galvánicas. La concentración de cromo hexavalente en el agua residual es muy elevada por lo que la remoción de está supone un gran logro en el objetivo de reducir la contaminación y el vertido de este tipo de aguas residuales. Las industrias deben considerar la posibilidad de implementar un sistema electroquímico como proceso de tratamiento de sus efluentes, debido al gran impacto que el vertido de estas aguas residuales puede provocar en el ambiente. Cabe recalcar que, si bien el tratamiento electroquímico es eficiente en términos de remoción de contaminantes, para su implementación es necesario considerar los mantenimientos que se deben llevar a cabo

con el fin de no permitir la disminución en la eficiencia. Los electrodos deben ser cambiados de acuerdo con el uso que se les dé, lo que puede repercutir en gastos económicos extras.

Es importante recalcar que no se toma a la muestra 12, con una remoción del 91,68%, como la prueba más eficiente debido a que la diferencia de remoción respecto a la muestra 10 de 88,99% es baja, aunque haya una diferencia en más de 3 unidades con respecto a la velocidad de reacción. Además, la diferencia de potencial inducida en el tratamiento es el doble que el utilizado en la muestra 10. Esto da un indicio de que la remoción con la utilización de 16 voltios puede resultar en una pérdida grande de energía.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. Conclusiones

El reactor electroquímico tipo batch diseñado de manera experimental, permitió la reducción de la concentración de cromo hexavalente del agua residual de un proceso de cromado de industrias de galvanoplastia desde 124 mg/L a un valor de 13.32 mg/L de Cr^{+6} . Lo cual representa una remoción del 88,99%.

Los reactores electroquímicos tienen aplicaciones de gran relevancia, en función del fin para que se usen. Esto resulta en una gran eficiencia para remover sólidos disueltos que componen el agua residual de gran parte de empresas que generan residuos sólidos, líquidos y también gaseosos.

En las figuras, respecto a la concentración de cromo hexavalente versus el tiempo del proceso, se evidencia una caída de rendimiento. Se ve, por la pendiente a partir de $t = 20$ min. Lo cual puede significar que hay que considerar un ajuste en el tiempo y voltaje con tal de obtener mejores valores en la eficiencia.

Las condiciones de operación ideales para la remoción del cromo hexavalente presentes en el agua residual se realizaron cuando el efluente tenía un pH de 6,35; y están definidas por la aplicación de 8 electrodos a un diferencial de potencia igual a 8 voltios y un tiempo de tratamiento de 40 minutos.

El área de contacto entre los electrodos debe tener una distancia máxima de 1 cm, esto es debido a la transferencia de iones dentro de la celda electrolítica. Para obtener una eficiencia máxima es necesario cubrir todo el volumen de agua residual con los electrodos, de esta manera se logrará mejor remoción de cromo hexavalente.

Los electrodos de acero al carbón usados en el proyecto, en el momento que reaccionan con el agua residual en las condiciones establecidas de tiempo y voltaje, sufren modificaciones en la superficie, esto sucede por la electrodeposición de una cantidad de cromo hexavalente, que generan un cambio de color en la cara superficial de los cátodos. Como consecuencia de esto también existió la generación de un lodo color rojizo formado por el desprendimiento de Fe^{+2} . Se destacó la poca generación de iones de hierro en el agua residual, los cuales tenían una concentración inicial de 0,02 mg/L y en la tratada fue de 0,07 mg/L.

En el proceso electroquímico se determinó que la transferencia de masa dentro del reactor produce una especie de turbulencia en la superficie interna del electrodo, lo cual indica que en estas zonas se produce una mayor electrodeposición de cromo hexavalente.

Debido a la configuración de la celda electrolítica, la cual presenta una estructura rectangular, se tomó la decisión de adaptar los electrodos a la forma de la celda con el fin de abarcar gran parte del área de contacto con el agua residual.

Una vez terminado el proceso electroquímico y realizado el filtrado para el análisis de cromo hexavalente para los parámetros determinados como eficientes; se determinó que el color de la muestra residual fue removido, lo que resulto en la obtención de agua residual cristalina. Este proceso supone un gran beneficio a la hora de realizar el tratamiento mediante una celda electroquímica.

4.2. Recomendaciones

Es recomendable que una vez terminado el proceso electroquímico se haga un análisis completo de la composición de los lodos, ya que pueden resultar altamente tóxicos debido a que el cromo hexavalente removido puede quedar atrapado en los lodos. De esta manera se puede determinar una manera más eficiente de recuperar el cromo del agua residual.

Para próximos procesos se recomienda el ensamblaje de diferentes geometrías de los electrodos con el fin de analizar la influencia en el reactor y verificar su eficiencia. Además, es necesario realizar el tratamiento a diferentes valores de pH y observar su eficiencia.

Para mejorar la eficiencia del reactor electroquímico hay que considerar la idea de diseñar un agitador con recirculación para aumentar el flujo de intercambio de electrones dentro del reactor.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] V. M. Gallegos. Minimización del riesgo ambiental en la industria de galvanoplastía. Tesis Doctoral. Secretaría de Investigación y Posgrado. Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura U. Z. Ciudad de México, México. 2011.
- [2] MAE. 2017, Marzo 07. Las descargas de agua residuales son controladas. Dirección de comunicación [Online] Available: <https://www.ambiente.gob.ec/las-descargas-de-aguas-residuales-son-controladas-por-el-ministerio-del-ambiente/>.
- [3] F. Coeuret. *Ingeniería Electroquímica*. Rennes: Universidad de Rennes 1, 1992.
- [4] A. C. Porras, D. C, Montenegro & E. O. Granados. *Una alternativa limpia para el tratamiento de las aguas residuales galvánicas: revisión bibliográfica*. Revista Ingenierías Universidad de Medellín. vol. 8, pp 39-50. 2009. [Online], Available: <https://revistas.udem.edu.co/index.php/ingenierias/article/view/37/26>
- [5] TULSMA, Ministerio de Ambiente. Texto Unificado Legislación Secundaria Ministerio de Ambiente [PDF], Quito, 2015.
- [6] Centro de Economía Verde, de *Investigación sobre el sector productivo Galvanoplastias*, Buenos Aires, 2009 [Online], Available: https://www.buenosaires.gob.ar/sites/gcaba/files/informe_sectorial_-_galvanoplastias.pdf.
- [7] C. G. González, A. T. Japón, K. Burgos Dias, Cristhian Zambrano. *Técnicas y Métodos Electroquímicos: Galvanoplastía y Potencimetría*, Ecuador, 2017. [Online], Available: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=7028333>
- [8] C. B. Díaz, *Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales*, Barcelona: Editorial Reverté, 2014.
- [9] S. Katz , *The Biological and Environmental Chemistry of Chromium*, New Jersey, U.S.A., 1994. [Online], Available: https://www.researchgate.net/publication/230683381_The_Biological_and_Environmental_Chemistry_of_Chromium

- [10] S. N. Martínez, *El Hierro y el Manganeso en el Agua*. Graduate School, Polytechnic University of Puerto Rico. 2014. [Online], Available: <https://prcrepository.org/xmlui/handle/20.500.12475/727?show=full&locale-attribute=de>
- [11] J. F. Izquierdo, *Cinética de las reacciones químicas*, Barcelona: Edicions Universitat Barcelona, 2004.
- [12] O. E. R. Aguirre, *Actividad antioxidante de los extractos de hojas de *Bocconia frutescens* L. (Papaveraceae)*. [Art]. Universidad El Bosque, 2015. [Online], Available: <https://revistas.unbosque.edu.co/index.php/RevTec/article/view/1868>
- [13] L. Carvajal, *Metodología de la Investigación Científica*. Curso general y aplicado, 28 ed., p. 139. Santiago de Cali: U.S.C. 2006. [Online] Available: <https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=adUqEAAQBAJ&oi=fnd&pg=PT9&ots=EZqQBWkoF2&sig=SsT6zx6kdyiOBksxFnZI0su9J7Y#v=onepage&q&f=false>
- [14] R. Loíacono, O. Vuanello, B. Solorza, M. E. Millán & J. Tejada. *Eliminación de metales pesados de efluentes industriales por método electroquímico*, Dpto, Ing. Química, Perú, 2005. [Online] Available: http://www.ciiq.org/varios/peru_2005/Trabajos/III/3/3.3.03.pdf
- [15] G. Nordberg, *Metales: Propiedades físicas y químicas*, 3ª Edición: Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. 2011. [Online], Available: <https://www.insst.es/documents/94886/162520/Cap%C3%ADtulo+63.+Metales+propiedades+qu%C3%ADmicas+y+toxicidad>

6. ANEXOS

ANEXO I. Cálculos de la velocidad de reacción

Velocidad de reacción para dos electrodos

Ecuación base para el cálculo de la velocidad de reacción (ecuación 6.1.):

$$y_1 = m * x_1 + b \quad (6.1.)$$

De donde se tiene que:

$$y = \ln(C_A)$$

$$x = t$$

Con el reemplazo de los datos obtenidos de concentración se tiene el valor de la constante de velocidad para cada tiempo determinado (ecuación 6.2):

$$\ln(C_A) = \ln(C_{A0}) - kt \quad (6.2.)$$

Con el uso de la ecuación 2 para un tiempo de 20 minutos cuando se trabaja con 2 electrodos a 8 voltios, la constante de velocidad es (ecuación 6.3):

$$\ln(98,23) = \ln(124) - 20(k) \quad (6.3.)$$

$$k = 0,01166 \quad (6.4.)$$

Al aplicar la ecuación de la velocidad de reacción:

$$Vr = 0,01166 * (124) \quad (6.5.)$$

$$Vr = 1,44 \frac{mg}{L * min} \quad (6.6.)$$

Para un t = 40

$$\ln(76,52) = \ln(124) - 40(k) \quad (6.7.)$$

$$k = 0,01206 \quad (6.8.)$$

Al aplicar la ecuación de la velocidad de reacción:

$$Vr = 0,01206 * 124 \quad (6.9.)$$

$$Vr = 1,496 \frac{mg}{L * min} \quad (6.10.)$$

Con el reemplazo de los datos obtenidos en la tabla 13, se tiene que cuando se aplican 16 voltios a las mismas condiciones:

Para un t = 20

$$\ln(92,14) = \ln(124) - 20(k) \quad (6.11.)$$

$$k = 0,0148 \quad (6.12.)$$

Al usar la ecuación de la velocidad de reacción:

$$Vr = 0,0148 * (124) \quad (6.13.)$$

$$Vr = 1,841 \frac{mg}{L * min} \quad (6.14.)$$

Para un t = 40

$$\ln(71,02) = \ln(124) - 40(k) \quad (6.15.)$$

$$k = 0,01206 \quad (6.16.)$$

Al utilizar la ecuación de la velocidad de reacción:

$$Vr = 0,0139 * 124 \quad (6.17.)$$

$$Vr = 1,727 \frac{mg}{L * min} \quad (6.18.)$$

Velocidad de reacción para cuatro electrodos

Ecuación a partir de la figura 3:

$$y_1 = m * x_1 + b \quad (6.19.)$$

De donde se tiene que:

$$y = \ln(C_A)$$

$$x = t$$

Con el reemplazo de los datos obtenidos en la tabla 14, se obtiene el valor de la constante de velocidad para cada tiempo determinado:

$$\ln(C_A) = \ln(C_{A0}) - kt \quad (6.20.)$$

Con el uso de la ecuación 2 para un tiempo de 20 minutos, cuando se trabaja con 4 electrodos a 8 voltios, la constante de velocidad es:

$$\ln(62,83) = \ln(124) - 20(k) \quad (6.21.)$$

$$k = 0,03399 \quad (6.22.)$$

Al usar la ecuación de la velocidad de reacción:

$$Vr = 0,03399 * (124) \quad (6.23.)$$

$$Vr = 4,41 \frac{mg}{L * min} \quad (6.24.)$$

Para un t = 40

$$\ln(45,5) = \ln(124) - 40(k) \quad (6.25.)$$

$$k = 0,025 \quad (6.26.)$$

Con la aplicación de la ecuación de la velocidad de reacción:

$$Vr = 0,025 * 124 \quad (6.27.)$$

$$Vr = 3,108 \frac{mg}{L * min} \quad (6.28.)$$

Al reemplazar los datos obtenidos en la tabla 15, se tiene que cuando se aplican 16 voltios a las mismas condiciones:

Para un t = 20

$$\ln(59,24) = \ln(124) - 20(k) \quad (6.29.)$$

$$k = 0,03693 \quad (6.30.)$$

La aplicación de la ecuación de la velocidad de reacción:

$$Vr = 0,03693 * (124) \quad (6.31.)$$

$$Vr = 4,57 \frac{mg}{L * min} \quad (6.32.)$$

Para un $t = 40$

$$\ln(39.3) = \ln(124) - 40(k) \quad (6.33.)$$

$$k = 0,02872 \quad (6.34.)$$

Al aplicar la ecuación de la velocidad de reacción:

$$Vr = 0,02872 * 124 \quad (6.35.)$$

$$Vr = 3,56 \frac{mg}{L * min} \quad (6.36.)$$

Velocidad de reacción para ocho electrodos

Se parte de la ecuación base:

$$y_1 = m * x_1 + b \quad (6.37.)$$

De donde se tiene que:

$$y = \ln(C_A)$$

$$x = t$$

Con el reemplazo de los datos obtenidos en la tabla 16, se obtiene el valor de la constante de velocidad para cada tiempo determinado:

$$\ln(C_A) = \ln(C_{A0}) - kt \quad (6.38.)$$

Con la ecuación 2 para un tiempo de 20 minutos, cuando se trabaja con 8 electrodos a 8 voltios, la constante de velocidad es:

$$\ln(22,6) = \ln(124) - 20(k) \quad (6.39.)$$

$$k = 0,08511 \quad (6.40.)$$

Con la ecuación de la velocidad de reacción:

$$Vr = 0,08511 * (124) \quad (6.41.)$$

$$Vr = 10,55 \frac{mg}{L * min} \quad (6.42.)$$

Para un t = 40

$$\ln(13,65) = \ln(124) - 40(k) \quad (6.43.)$$

$$k = 0,0551 \quad (6.44.)$$

Con la aplicación de la ecuación de la velocidad de reacción:

$$Vr = 0,0551 * 124 \quad (6.45.)$$

$$Vr = 6,84 \frac{mg}{L * min} \quad (6.46.)$$

Con el reemplazo los datos obtenidos en la tabla 17, cuando se aplican 16 voltios a las mismas condiciones se obtiene:

Para un t = 20

$$\ln(17,1) = \ln(124) - 20(k) \quad (6.47.)$$

$$k = 0,099 \quad (6.48.)$$

Con el uso de la ecuación de la velocidad de reacción:

$$Vr = 0,03693 * (124) \quad (6.49.)$$

$$Vr = 12,28 \frac{mg}{L * min} \quad (6.50.)$$

Para un t = 40

$$\ln(10,32) = \ln(124) - 40(k) \quad (6.51.)$$

$$k = 0,06215 \quad (6.52.)$$

Con la ecuación de la velocidad de reacción:

$$Vr = 0,06215 * 124 \quad (6.53.)$$

$$Vr = 7,707 \frac{mg}{L * min} \quad (6.54.)$$

ANEXO II. Concentración de cromo hexavalente en función del logaritmo de la concentración.

Tabla 6.1. Remoción de cromo hexavalente con 2 electrodos y 8 voltios

Tiempo (min)	Concentración C_A (mg/L)	$\ln(C_A)$
0	124	4,82
20	98,23	4,59
40	76,52	4,34

Tabla 6.2. Remoción de cromo hexavalente con 2 electrodos y 16 voltios.

Tiempo (min)	Concentración CA (mg/L)	$\ln(CA)$
0	124	4,82
20	92,14	4,52
40	71,02	4,26

Tabla 6.3. Remoción de cromo hexavalente con 4 electrodos y 8 voltios

Tiempo (min)	Concentración CA (mg/L)	$\ln(CA)$
0	124	4,82
20	62,83	4,14
40	45,5	3,82

Tabla 6.4. Remoción de cromo hexavalente con 4 electrodos y 16 voltios

Tiempo (min)	Concentración CA (mg/L)	$\ln(CA)$
0	124	4,82
20	59,24	4,08

40	39,3	3,67
----	------	------

Tabla 6.5. Valores de cromo hexavalente con 8 electrodos y 8 voltios.

Tiempo (min)	Concentración CA (mg/L)	Ln(CA)
0	124	4,82
20	22,6	3,12
40	13,65	2,61

Tabla 6.6. Valores de cromo hexavalente con 8 electrodos y 16 voltios.

Tiempo (min)	Concentración CA (mg/L)	Ln(CA)
0	124	4,82
20	17,1	2,84
40	10,32	2,33

ANEXO III. Datos obtenidos en el pesaje de los electrodos

Esta sección del presente proyecto recopila los datos obtenidos después de realizar procedimiento experimental. Recopila la masa de los electrodos antes y después del proceso; y recopila la variación en la concentración de cromo hexavalente en el proceso electroquímico:

Tabla 6.7. Masa de cada electrodo cuando se aplican 2 electrodos al sistema.

Electrodo	8 voltios		16 voltios	
	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Masa inicial (g)	Masa final (g)
Ánodo 1	147,27	147,22	148,87	148,34
Cátodo 1	148,68	149,13	148,74	149,06

Tabla 6.8. Masa de cada electrodo cuando se aplican 4 electrodos al sistema.

Electrodo	8 voltios		16 voltios	
	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Masa inicial (g)	Masa final (g)
Ánodo 1	148,92	148,87	148,88	148,43
Cátodo 1	148,9	149,25	148,92	148,26
Ánodo 2	148,88	148,83	148,75	148,36
Cátodo 2	148,91	149,24	148,63	148,89

Tabla 6.9. Masa de cada electrodo cuando se aplican 8 electrodos al sistema

Electrodo	8 voltios		16 voltios	
	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Masa inicial (g)	Masa final (g)
Ánodo 1	148,91	148,86	148,85	148,35
Cátodo 1	148,93	149,15	148,91	149,16
Ánodo 2	148,9	148,85	148,88	148,42
Cátodo 2	148,74	149,12	148,93	149,21
Ánodo 3	148,52	148,47	148,87	148,41
Cátodo 3	148,89	149,23	147,26	147,63
Ánodo 4	148,9	148,86	147,89	147,52
Cátodo 4	148,91	149,32	148,86	149,11

A continuación, se presentan las Tablas 6.10, 6.11 y 6.12 en donde se puede observar la concentración obtenida en cada muestra del proceso electroquímico:

Tabla 6.10. Concentración de cromo hexavalente con 2 electrodos.

Muestra	Condiciones			Concentración (mg/L)
	Nº electrodos	Voltaje (V)	Tiempo (min)	
1	2	8	20	98,23
2	2	8	40	76,52
3	2	16	20	92,14
4	2	16	40	71,02

Tabla 6.11. Concentración de cromo hexavalente con 4 electrodos.

Muestra	Condiciones			Concentración
	Nº electrodos	Voltaje	Tiempo	
5	4	8	20	62,83
6	4	8	40	45,5
7	4	16	20	59,24
8	4	16	40	39,3

Tabla 6.12. Concentración de cromo hexavalente con 8 electrodos.

Muestra	Condiciones			Concentración
	Nº electrodos	Voltaje	Tiempo	
9	8	8	20	22,6
10	8	8	40	13,65
11	8	16	20	17,1
12	8	16	40	10,32

ANEXO IV. Reactor electroquímico

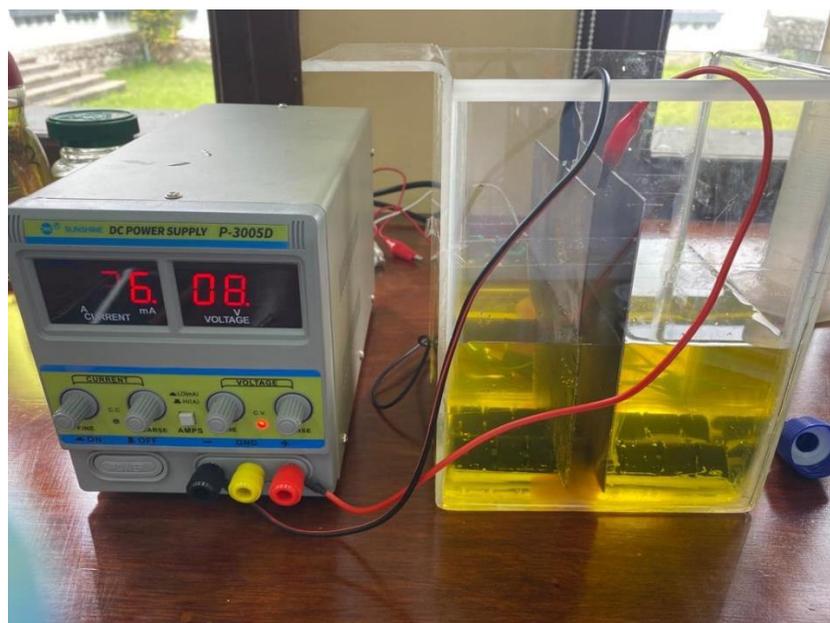


Figura 6.1. Reactor electroquímico

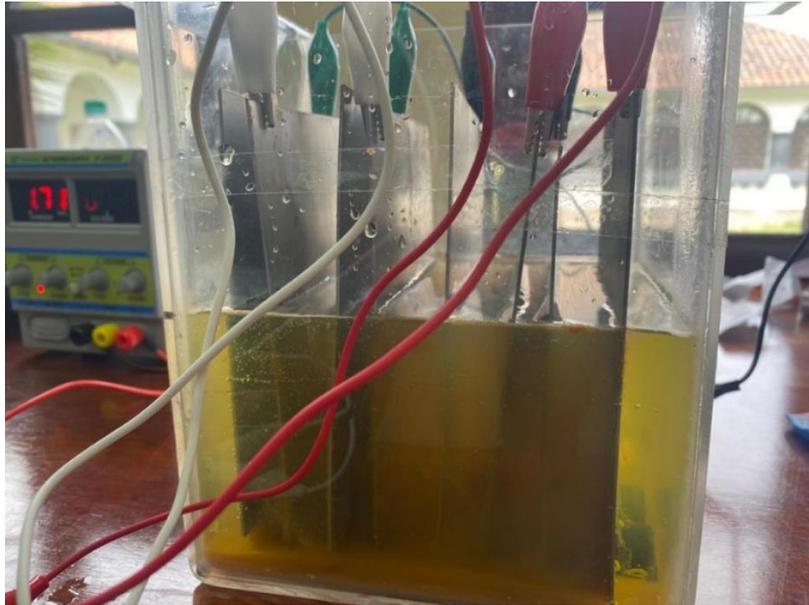


Figura 6.2. Celda electroquímica

ANEXO V. Material y equipo utilizado



Figura 6.3. Equipo Hach para determinar DQO



Figura 6.4. Espectrofotómetro Hach DR900



Figura 6.5. Fuente de poder 30V



Figura 6.6. Determinación de cromo hexavalente

ANEXO VI. Muestra del agua residual tratada



Figura 6.7. Tratamiento de agua residual con 2 electrodos



Figura 6.8. Tratamiento de agua residual con 4 y 8 electrodos

ANEXO VII. Filtración del lodo generado



Figura 6.9. Filtrado del agua residual tratada



Figura 6.10. Filtrado de lodo generado en el reactor

ANEXO VIII. Electrodo usados

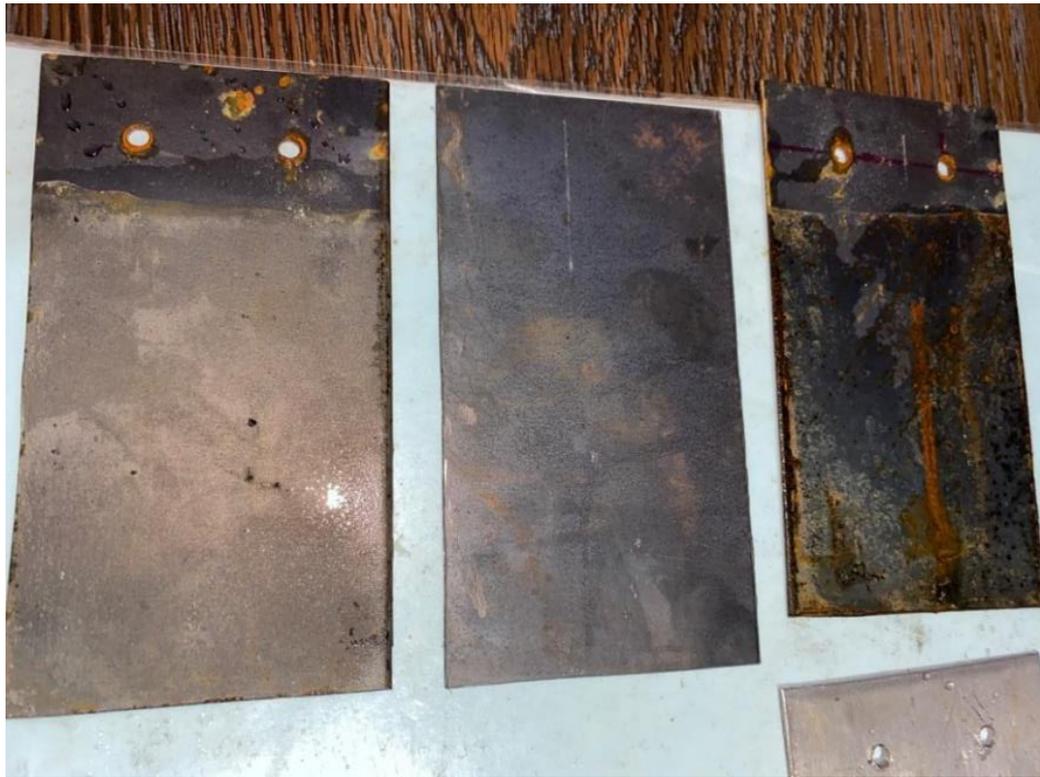


Figura 6.11. Electrodo usados