

01177  
13



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
CAMPUS MORELOS

APLICACIÓN DEL PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS  
REVERSIBLE PARA LA REMOCIÓN DE CROMO  
HEXAVALENTE

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

TESIS

para obtener el grado de

MAESTRO EN INGENIERÍA  
(AMBIENTAL)

presenta

HUGO MÉNDEZ HERNÁNDEZ



Jiutepec, Morelos, 2001



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## AGRADECIMIENTOS

- A Dios por su infinita bondad y permitir expresarme en este instante.
- A mis padres (Moy & Chepis) por su generosidad, apoyo y amor en todo momento, en verdad, que soy un ser privilegiado al tener unos padres como ustedes.
- A mi hermana Paty, por su amor y cariño y por tener a ese bebe maravilloso que es el "chiqui-chiquis" y a su esposo Beto.
- A mi madrina, que sin serlo, ha hecho por mí, lo que cual amorosa madre.
- A mis Tíos, Trini & Luz y por supuesto a mis dos queridos primos (que son como mis hermanos).
- A la familia Ramírez Salazar, por sus atenciones y cariño para conmigo y mi linda bebecita.
- A los grandes amigos, Heriberto & Claudia (mis compadres del alma), Ernesto & Lety, Juan Luis, Mauricio & Manuel.
- A la Sra. Marilú, por su constante apoyo en todos los aspectos, gente como usted le hace a uno la vida más agradable.
- Con especial afecto a mis cuernos de doble raya en la Maestría, Ivalú, Juan Gabriel y Maricarmen.
- A mi cuaderno especial y amigazo, Martín, por su nobleza y comprobada amistad.
- Y a un amigo que merece mención especial, Miguel Angel y familia, gracias por tu excelente amistad.
- A los cuates de la planta piloto, José y Bety.
- A los amigos de maestría, Felipe, Carmen, Paty, Los angelitos, Edith, Gissel, Martha, Marilú chica, Roberto & Andrés.
- En especial a la Dra. Petia Mijaylova Nacheva, por su apoyo, espíritu compartido y ese don de saber enseñar, gracias por permitirme trabajar con usted.
- A la Subcoordinación de Tratamiento de Aguas Residuales del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), por su apoyo en la elaboración de este trabajo.
- Y por supuesto a las dos razones esenciales de mi existencia y por las cuales me esfuerzo constantemente en ser mejor esposo y mejor padre, a mis dos lindas nenas (Mony y Maryfer).

AGRADECIMIENTO ESPECIAL:

- Este agradecimiento más que obligado es merecido, al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, ya que sin su apoyo no hubiera sido posible llevar a buen fin este trabajo. Gracias por su apoyo.

**CAPITULO 1****BASES TEÓRICAS DEL PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS**

1.1. Efecto del potencial en una solución iónica (electrólisis)	1
1.2. Efecto de las membranas (diálisis e intercambio iónico)	5
1.3. Membranas para electrodiálisis y principios del método	
1.3.1. Características físicas	7
1.3.2. Descripción de las membranas	8
1.3.2.1. Membrana catiónica	8
1.3.2.2. Membrana catiónica fuerte	9
1.3.2.3. Membrana aniónica	9
1.3.3. Espaciadores	9
1.3.4. Electroodos	11
1.3.4.1. Compartimentos de los electroodos	11
1.4. Sistemas de electrodiálisis	
1.4.1. Electrodiálisis en lote (tipo batch)	12
1.4.2. Electrodiálisis continua	13
1.4.2.1 Limitaciones de la electrodiálisis unidireccional	14
1.4.3. Electrodiálisis reversible	14
1.5. Limitaciones del método de electrodiálisis en el tratamiento de agua	16
1.6. Aplicaciones específicas del método de electrodiálisis para tratamiento de efluentes industriales	17
1.7. Presencia del cromo hexavalente en efluentes industriales	21
1.7.1. Origen y naturaleza de las aguas residuales de industrias que involucran tratamiento de superficies (metálicas o de materiales sintéticos)	21
1.7.2. Constituyentes de las descargas de los baños de platinado	22
1.7.3. Pretratamientos probables para la remoción de contaminantes en los efluentes de electroplatinado	23
1.7.4. Tecnología de recuperación de químicos	24
1.8. Toxicidad del cromo hexavalente, criterios de calidad del agua y normativa referente al cromo	
1.8.1. Aspectos biológicos e intoxicación por cromo	25
1.8.2. Criterios de calidad del agua y normativa referente al cromo	25

**CAPITULO 2****BASES TEÓRICAS DE UN DISEÑO EXPERIMENTAL**

2.1. Introducción	29
2.2. Aplicaciones del diseño experimental	29
2.3. Directrices para el diseño de experimentos	30
2.4. Introducción a los diseños factoriales	
2.4.1. Principios básicos y definiciones	32
2.4.2. Ventaja de los factoriales	32
2.4.3. Diseño factorial $3^k$	34

### **CAPITULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

3.1. Reactivos y soluciones	35
3.2. Instalación experimental	
3.2.1. Descripción	35
3.3. Diseño experimental	
3.3.1. Comprensión y planteamiento del problema	37
3.3.2. Elección de factores y niveles	38
3.3.3. Selección de la variable de respuesta	39
3.3.4. Elección del diseño experimental	39
3.3.5. Realización del experimento	40
3.3.6. Procesamiento de datos	41
3.4. Determinación de la eficiencia de corriente eléctrica a través de la torre de membranas	41
3.5. Método analítico	41
3.6. Equipos de medición y control	41

### **CAPITULO 4 RESULTADOS OBTENIDOS E INTERPRETACIÓN**

4.1. Aplicación del diseño experimental tipo factorial $2^3$ con interacciones entre factores y como variable dependiente la remoción	42
4.1.1. Análisis de las gráficas obtenidas	44
4.2. Aplicación del diseño experimental tipo factorial $3^3$	47
4.2.1. Análisis de las gráficas obtenidas	49
4.3. Análisis comparativo de las eficiencias de remoción predichas mediante el modelo factorial y las eficiencias obtenidas experimentalmente	51
4.4. Análisis comparativo de la conductividad de la solución blanco contra la conductividad del efluente de las soluciones sintéticas de cromo para cada nivel.	52
4.5. Correlaciones entre el pH, temperatura y remoción de cromo hexavalente.	
4.5.1. Relación de la remoción de cromo con respecto al pH, manteniendo ctes. El voltaje, la presión y la temperatura.	56
4.5.2. Relación de la remoción de cromo con respecto a la temperatura, manteniendo constantes el voltaje, la presión y el pH.	60
4.5.3. Análisis comparativo del efecto del pH, temperatura sobre la remoción de $Cr^{+6}$ para diferentes niveles de concentración.	62
4.6. Determinación de la eficiencia de corriente eléctrica a través de la torre de membranas	63

<b>CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES</b>	66
------------------------------------	----

<b>CAPÍTULO 6 BIBLIOGRAFÍA</b>	68
------------------------------------	----

## Indice de Tablas

	Pag.
1. Escala de Nernst de potenciales de equilibrio estándar	1
2. Concentración del cromo hexavalente en efluentes industriales.	21
3. Toxicidad aguda ( $LC_{50}$ , 96h) del $Cr^{+6}$ en $\mu g/L$ .	25
4. Criterios de calidad del agua para la toxicidad aguda y crónica de algunos metales (Adaptado de U.S. EPA, 1986; U.S. EPA, 1988)	26
5. Comparación de los valores de las concentraciones de metales alcanzables con la mejor tecnología disponible con los de toxicidad crónica en aguas frescas, con una dureza de 100 mg/L.	27
6. LMP de cromo total según las normas ecológicas de diferentes países versus las Concentraciones residuales de Cr obtenidas después de tratamientos de efluentes De industrias curtidoras por coagulación y precipitación (adaptado de Alves <i>et al.</i> , 1993).	28
7. Diseño factorial de 2 niveles.	32
8. Combinaciones de un diseño factorial de 2 factores con 2 niveles de variación.	32
9. Propiedades de las membranas.	37
10. Tabla codificada de tres niveles por factor.	39
11. Asignación de valores por niveles para cada factor.	40
12. Arreglo factorial $2^3$	42
13. Resultados obtenidos del arreglo factorial $2^3$	42
14. Análisis de efectos estimados del diseño factorial $2^3$ con interacciones entre los factores siendo la remoción la variable dependiente.	42
15. Coeficientes de regresión para el diseño factorial $2^3$ sin interacciones entre factores, siendo la remoción la variable dependiente.	43
16. Resultados obtenidos del arreglo factorial $3^3$	46
17. Análisis de efectos estimados del diseño experimental $3^3$ con interacciones entre factores, siendo la variable dependiente la remoción.	47
18. Coeficientes de regresión del diseño factorial $3^3$ con interacciones entre factores, Siendo la remoción la variable dependiente.	48
19. Análisis comparativo del efecto del pH sobre la remoción de $Cr^{+6}$	62
20. Análisis comparativo del efecto de la temperatura sobre la remoción de $Cr^{+6}$	62

## Índice de Figuras

	Pag.
1. Principio de electrodiálisis	2
2. Estructura de las membranas	6
3. Mecanismos de transferencia a través de la membrana.	6
4. Flujo a través de la torre de membranas.	7
5. Representación esquemática de una membrana catiónica selectiva	8
6. Representación esquemática de una membrana aniónica selectiva	9
7. Orientación desmineralizante de un espaciador	10
8. Orientación concentrante de un espaciador	10
9. Flujo de agua a través de un espaciador.	11
10. Diagrama de flujo típico de un sistema de ED en lote (tipo batch)	12
11. Diagrama de flujo típico de un sistema de ED continua.	13
12. Los efectos de la polaridad reversible en los iones.	14
13. Diagrama de flujo típico de un sistema de ED reversible (EDR).	15
14. Eficiencia relativa de un diseño factorial para un experimento de un factor a la vez (niveles de dos factores).	33
15. Combinaciones de tratamientos en un diseño $3^3$	34
16. Equipo de electrodiálisis reversible	35
17. Torre de membranas.	37
18. Gráfica de remoción de $Cr^{+6}$ en función de la concentración y del voltaje a presión constante = 17.5 psi, del diseño experimental $2^3$ (niveles de concentración de 42-121 mg/L)	44
19. Gráfica de remoción de $Cr^{+6}$ en función de la concentración y de la presión a voltaje constante = 116 volts del diseño experimental $2^3$ (niveles de concentración de 42-121 mg/L)	44
20. Gráfica de remoción de $Cr^{+6}$ en función de la presión y del voltaje a concentración constante = 121.75 mg/L, del diseño experimental $2^3$	45
21. Gráfica de remoción de $Cr^{+6}$ en función de la concentración y de la presión a voltaje constante = 116 volts, del diseño experimental $3^3$ (niveles de concentración de 42-203 mg/L)	49
22. Gráfica de remoción de $Cr^{+6}$ en función de la concentración y del voltaje a presión constante = 17.5 volts, del diseño experimental $3^3$ (niveles de concentración de 42-121 mg/L).	49
23. Gráfica de remoción de $Cr^{+6}$ en función de la presión y el voltaje a concentración constante = 121.75 mg/L, del diseño experimental $3^3$	50
24. Comparación de las conductividades en el producto obtenido aplicando electrodiálisis a las soluciones sintéticas de dicromato de 40.2-42.8 mg/L con las obtenidas en el tratamiento de la solución blanco de NaCl.	52
25. Comparación de las conductividades en el producto obtenido aplicando electrodiálisis a la solución sintética de dicromato de 121.75 mg/L con las obtenidas en el tratamiento de la solución blanco de NaCl de 310 $\mu$ S/cm.	53
26. Comparación de las conductividades en el producto obtenido aplicando electrodiálisis a la solución sintética de dicromato de 203 mg/L y conductividad de 609 $\mu$ S/cm con las obtenidas en el tratamiento de la solución blanco de NaCl de 536 $\mu$ S/cm.	54
27. Comparación de las conductividades en el producto obtenido aplicando electrodiálisis a la solución sintética de dicromato de 492 mg/L y 1460 $\mu$ S/cm con las obtenidas en el tratamiento de la solución blanco de NaCl de 1344 $\mu$ S/cm.	55
28. Correlación de amperaje & pH y representación de conductividad del efluente & pH para una solución de $Cr^{+6}$ de concentración de 37.96 mg/L, con un pH inicial de 4.1 y una conductividad inicial de 151 $\mu$ S/cm a una temperatura de 21.8°C.	56
29. Variación de la remoción con el pH para una solución de 37.96 mg/L, con pH inicial de 4.1 y una conductividad inicial de 151 $\mu$ S/cm a una temperatura de 21.8°C.	56
30. Correlación de amperaje & pH y representación de conductividad del efluente & pH para una solución de $Cr^{+6}$ de concentración de 100.23 mg/L, con un pH inicial de 5.37 y una conductividad inicial de 343 $\mu$ S/cm a una temperatura de 19.1°C.	57



31. Variación de la remoción con el pH para una solución de 100.23 mg/L, con pH inicial de 5.37 y una conductividad inicial de 343 $\mu$ S/cm a una temperatura de 19.1°C.	57
32. Correlación de amperaje & pH y representación de conductividad del efluente & pH para una solución de Cr <sup>+6</sup> de concentración de 210.13 mg/L, con un pH inicial de 4.74 y una conductividad inicial de 680 $\mu$ S/cm a una temperatura de 21.2°C.	58
33. Variación de la remoción con el pH para una solución de 210.13 mg/L, con pH inicial de 4.79 y una conductividad inicial de 680 $\mu$ S/cm a una temperatura de 21.2°C.	58
34. Correlación de amperaje & pH y representación de conductividad del efluente & pH para una solución de Cr <sup>+6</sup> de concentración de 493.558 mg/L, con un pH inicial de 4.47 y una conductividad inicial de 1390 $\mu$ S/cm a una temperatura de 21.1°C.	59
35. Variación de la remoción con el pH para una solución de 493.558 mg/L, con pH inicial de 4.47 y una conductividad inicial de 1390 $\mu$ S/cm a una temperatura de 21.1°C.	59
36. Variación de la remoción de cromo hexavalente con la variación de la temperatura de una solución de 50.48 mg/L de Cr <sup>+6</sup> inicial aplicando 116 volts a una presión de 17.5 psi.	60
37. Variación de la remoción de cromo hexavalente con la variación de la temperatura de una solución de 106.54 mg/L de Cr <sup>+6</sup> inicial aplicando 116 volts a una presión de 17.5 psi.	60
38. Variación de la remoción de cromo hexavalente con la variación de la temperatura de una solución de 205.94 mg/L de Cr <sup>+6</sup> inicial aplicando 116 volts a una presión de 17.5 psi.	61
39. Variación de la remoción de cromo hexavalente con la variación de la temperatura de una solución de 502.21 mg/L de Cr <sup>+6</sup> inicial aplicando 116 volts a una presión de 17.5 psi.	61
40. Eficiencias de corriente obtenidas versus nivel de concentración para cada voltaje Aplicado, manteniendo constante la presión.	62
41. Eficiencias de corriente obtenidas versus nivel de concentración para cada presión Entrada, manteniendo constante el voltaje.	63
42. Eficiencias de corriente para diferentes voltajes aplicados	64

## INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales de muchos giros industriales, tales como electrogalvanoplastia, industria del hierro y del acero, metalmecánica, producción de artefactos sanitarios, amortiguadores, radiadores de automóviles, inhibidores de la corrosión, rollos fotográficos, cintas magnéticas, y tintes de impresión, contienen Cromo Hexavalente en concentraciones desde 30 hasta 2000 mg/L. La presencia de  $\text{Cr}^{+6}$  en los efluentes industriales frecuentemente provoca problemas ambientales muy graves si no se remueve previa a la disposición de los residuos líquidos. Los compuestos de Cromo Hexavalente pueden reducir el crecimiento de las plantas y causar inflamaciones en la piel o edemas en peces, mamíferos, y humanos, y después de un período de exposición largo producen cáncer (Merian, 1991). Si los efluentes que contienen el  $\text{Cr}^{+6}$  se mezclan con otros efluentes de las plantas industriales, sometiéndolos después a un tratamiento biológico, el Cromo puede provocar la inhibición del proceso de tratamiento. Parte del Cromo también se absorbe en los bioflóculos, convirtiendo los biosólidos en un desecho no utilizable. Es por esto la necesidad de remover el  $\text{Cr}^{+6}$  mediante un sistema de pretratamiento en las plantas industriales. Por otro lado, en las industrias, el Cromo Hexavalente es un elemento utilizado en los procesos de producción al cual se asocia un costo de producción. De aquí la conveniencia de la recuperación del Cromo, tanto desde el punto de vista de ahorro de materiales, como desde el punto de vista económico.

## **OBJETIVO GENERAL**

**Determinar la Eficiencia de Remoción de Cromo Hexavalente ( $\text{Cr}^{+6}$ ) de Soluciones Sintéticas (50-500 ppm).  
Mediante el Proceso de Electrodiálisis.**

## **OBJETIVOS PARTICULARES**

1. Determinar cuáles variables del proceso influyen de manera importante en la remoción.
2. Caracterizar las variables de acuerdo a su modo y fuerza de influencia en la remoción.
3. Modelar mediante una ecuación el comportamiento del proceso, en función de los parámetros de operación óptimos.

## 1. BASES TEÓRICAS DEL PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS

**Electrodiálisis.** Es un proceso de separación electroquímica en el cual los iones son transferidos a través de membranas ionoselectivas de una solución menos concentrada a una más concentrada como resultado de la acción de un potencial eléctrico.

### 1.1 Efecto del potencial en una solución iónica (electrólisis).

Cuando dos electrodos se sumergen en una solución electrolítica sin aplicar corriente eléctrica entre ellos se forma un potencial eléctrico. Este potencial corresponde al equilibrio entre las especies de iones presentes en el electrolito y se denomina potencial de equilibrio,  $E_o$ . El potencial de equilibrio puede ser determinado de la ecuación de Nernst:

$$E_o = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_{ox}}{A_{red}} \quad \dots \text{Ecuación (1)}$$

Donde,

- $E_o$  - Potencial de equilibrio de los electrodos; volts
- $E^\circ$  - Potencial de equilibrio de los electrodos en condiciones estándar (actividades de las especies oxidantes y reductoras igual a uno); volts
- R - Constante de los gases ideales;
- F - Constante de Faraday; 96500 amperes. seg/ eq-gr
- T - Temperatura absoluta; °K
- n - Número de electrones involucrados en el proceso electroquímico;
- $A_{ox}$  - Actividad de las especies oxidantes;
- $A_{red}$  - Actividad de las especies reductoras.

En el caso de soluciones ideales, las actividades son iguales a las concentraciones de las especies. Los potenciales  $E_o$  y  $E^\circ$  se presentan con relación a electrodos de referencia, como es, por ejemplo, el electrodo estándar de hidrógeno. En la Tabla 1 se presentan los potenciales de equilibrio estándar para algunas parejas electroquímicas (a una temperatura de 25°C, medidos con electrodo de hidrógeno estándar).

Tabla 1. Escala de Nernst de potenciales de equilibrio estándar

Elemento	Reacciones en el electrodo	Potencial de equilibrio, V
Magnesio	$Mg = Mg^{2+} + 2e^-$	-2.34
Berilio	$Be = Be^{2+} + 2e^-$	-1.70
Aluminio	$Al = Al^{3+} + 3e^-$	-1.67
Manganeso	$Mn = Mn^{2+} + 2e^-$	-1.05
Cinc	$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$	-0.76
Cromo	$Cr = Cr^{3+} + 3e^-$	-0.71
Fierro	$Fe = Fe^{2+} + 2e^-$	-0.44
Níquel	$Ni = Ni^{2+} + 2e^-$	-0.25
Plomo	$Pb = Pb^{2+} + 2e^-$	-0.13
Hidrógeno	$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	-0.00 (por convención)
Cobre	$Cu = Cu^{2+} + 2e^-$	+0.34
Cobre	$Cu = Cu^+ + e^-$	+0.52
Plata	$Ag = Ag^+ + e^-$	+0.80
Platinio	$Pt = Pt^{2+} + 2e^-$	+1.20
Oro	$Au = Au^{3+} + 3e^-$	1.42

Aplicando una diferencia de potencial entre dos electrodos sumergidos en una solución que contiene iones positivos y negativos (baño electrolítico), se crea un campo eléctrico orientado en el cual los cationes se dirigen hacia el electrodo negativo (cátodo) y los aniones hacia el electrodo positivo (ánodo), como se indica en la Figura 1.

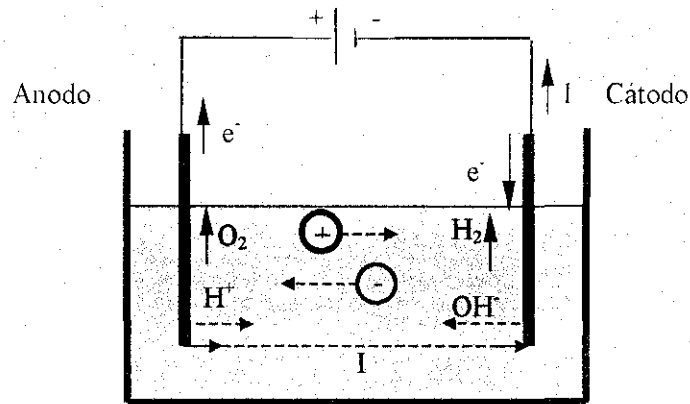


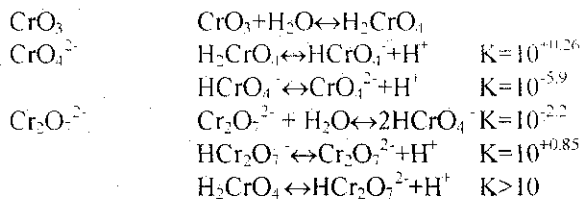
Figura 1. Principio de la electrodiálisis.

En la interfase electrodo-electrolito ocurren las siguientes reacciones:

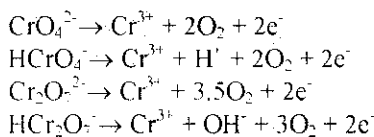
- en el ánodo, oxidación con pérdida de electrones.  $A^- \rightarrow A + e^-$ ;
- en el cátodo, reducción ganando electrones.  $C^+ + e^- \rightarrow C$ .

Si el anión es  $Cl^-$ , en el ánodo ocurre una reacción de oxidación, el ion entrega un electrón y combinándose con otro igual forma cloro gas ( $Cl_2$ ).

En la disociación de las diferentes formas de cromo hexavalente, se forman los siguientes iones:



Entonces en el electrolito podemos tener los siguientes aniones:  $CrO_4^{2-}$ ,  $HCrO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  y/o  $HCr_2O_7^-$  y las transformaciones posibles en el ánodo (+) serán:



La reacción de disociación de la molécula del agua involucra una reducción (recibe electrones) en el cátodo y una oxidación (pérdida de electrones) en el ánodo. En el cátodo dos moléculas de  $H_2O$  se disocian para obtener dos iones hidroxilos ( $OH^-$ ) e hidrógeno gas ( $H_2$ ). En el ánodo dos moléculas de agua se disocian para dar 4 iones de hidrógeno ( $H^+$ ) y oxígeno gas ( $O_2$ ) liberando 4 electrones.

En la operación normal de la celda electrolítica, el voltaje se puede obtener de la ley:

$$V = (E_o + \eta)_{\text{ánodo}} - (E_o + \eta)_{\text{cátodo}} + rI \quad \dots \text{Ecuación (2)}$$

Donde,

- $E_o$  - el potencial de equilibrio de los electrodos;
- $\eta$  - el sobrevoltaje de los electrodos;
- $rI$  - pérdidas de Ohm debidas a la resistencia del electrolito.

Otra ley relacionada con la electrólisis es la Primera Ley de Faraday, la cual establece que la cantidad de cambio químico que ocurre durante una electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de la celda electrolítica.

La unidad de cantidad de electricidad (Q) es el coulombio. La cantidad de electricidad no se mide directamente. Se deriva de la medida de la velocidad del flujo de electricidad o corriente, I, y el tiempo de flujo, t.  $Q = I t$ , donde I es la corriente eléctrica medida en amperios y t es el tiempo medido en segundos. Un coulombio es la cantidad de electricidad formada por una corriente eléctrica de 1A en un segundo.

$$I t = \frac{P n_{g-e} N_{\text{Avogadro}} e_o}{M E_{\text{corriente}}} \quad \dots \text{Ecuación (3)}$$

Donde,

- $I t$  - cantidad de electricidad que pasa a través de la celda, coulombio o A·s;
- $P$  - peso de las sustancias involucradas en la reacción, g;
- $M$  - peso molecular de las sustancias involucradas en la reacción, g;
- $n_{g-e}$  - cantidad de electrones-gramo intercambiados durante la reacción;
- $N_{\text{Avogadro}}$  - número de Avogadro =  $6.02 \times 10^{23}$  para un mol;
- $e_o$  - la carga del electrón =  $1.6 \times 10^{-19}$  coulombios;
- $E_{\text{corriente}}$  - eficiencia de la corriente, fracción.

Para flujos de electrolitos continuos que pasan por varias celdas electrolíticas, se obtiene:

$$I = \frac{F Q N R_o}{n_{\text{celdas}} E_{\text{corriente}}} \quad \dots \text{Ecuación (4a)}$$

Donde,

- $I$  - corriente, A
- $Q$  - caudal del flujo, l/s;
- $N$  - normalidad de la solución, g-eq/l;
- $F$  - constante de Faraday (96,500 A·s por eq-g removidos);
- $R$  - remoción de electrolito, fracción;
- $E_{\text{corriente}}$  - eficiencia de la corriente, fracción;
- $n_{\text{celdas}}$  - número de celdas.

Aplicaciones de la electrólisis: electrocloración (formación de hipoclorito de sodio *in situ* de una solución de NaCl, consumo de 4 kWh por kg de cloro equivalente producido); electro coagulación (liberación de iones de  $Fe^{3+}$  y  $Al^{3+}$  de uno de los electrodos aplicando un campo eléctrico, consumo de 2-4 kWh por  $m^3$  de agua tratada), electroflotación, electrodiálisis, electroplatinado.

La ley de Faraday aplicada a la electrodiálisis establece que al pasar una cantidad de electricidad de 96,500 A·s por una celda, se transfiere un equivalente-gramo de sales cuando la eficiencia de la corriente eléctrica es 100%. Un equivalente-gramo de cationes se transfiere hacia el cátodo y un equivalente-gramo de aniones hacia el ánodo.

En el proceso de la electrodiálisis, la ley de Faraday es la base para calcular la cantidad de corriente eléctrica necesaria en el sistema para transferir una cantidad determinada de sales. Para esta aplicación, la ley tiene la siguiente forma:

$$I = \frac{F Q \Delta N}{n_{\text{pares}} E_{\text{corriente}}} \quad \dots \text{Ecuación (4b)}$$

Donde,

- I - corriente eléctrica directa, A;
- Q - caudal del flujo del agua desmineralizada, l/s;
- N - normalidad de la solución influente al sistema, eq-g/l;
- $\Delta N$  - cambio en la normalidad del flujo desmineralizado, diferencia entre las normalidades del influente y el efluente desmineralizado, eq-g/l;
- F - constante de Faraday (96,500 A·s por eq-g removidos = 26.8 A·h por eq-g removidos);
- $R_o$  - remoción de sales, fracción;
- $E_{\text{corriente}}$  - eficiencia de la corriente, fracción;
- $n_{\text{pares}}$  - número de pares de celdas.

De aquí para las eficiencias de remoción y de la corriente eléctrica se obtiene:

$$R_o = \frac{I n_{\text{pares}} E_{\text{corriente}}}{F Q N} \quad \dots \text{Ecuación (4c)} \quad E_{\text{corriente}} = \frac{F Q N R_o}{n_{\text{pares}} I} \quad \dots \text{Ecuación (4d)}$$

Otra ley relacionada con los procesos de electrólisis y electrodiálisis es la ley de Ohm, según la cual el potencial (V) de un sistema eléctrico es igual al producto de la corriente (I) y la resistencia del sistema:

$$V = R I \quad \dots \text{Ecuación (5)}$$

Donde:

- V - potencial, V;
- I - corriente eléctrica, A;
- R - resistencia expresada en ohm.

Para determinar los requerimientos de voltaje para un sistema, la corriente se determina de la ley de Faraday y la resistencia se determina de la suma de las resistencias de los componentes del módulo (stack, torre) de membranas y de la solución sujeta a tratamiento.

Los componentes que contribuyen a la resistencia de un módulo de membranas se expresan con la siguiente ecuación:

$$R_{pc} = R_{mc} + R_{ma} + R_c + R_d \quad \dots \text{Ecuación (6)}$$

Donde,

- $R_{pc}$  - resistencia, por unidad de área de un par de celdas;
- $R_{mc}$  - resistencia por unidad de área de las membranas catiónicas;
- $R_{ma}$  - resistencia por unidad de área de las membranas aniónicas;
- $R_c$  - resistencia por unidad de área de la corriente del concentrado;
- $R_d$  - resistencia por unidad de área de la corriente del agua desmineralizada.

Las dimensiones de todas las resistencias son  $\text{ohm} \cdot \text{cm}$ .

Los factores que influyen sobre la resistencia de los módulos de electrodiálisis son: la temperatura, la especie de los iones y la concentración de la solución. Con el aumento de la temperatura y de la concentración, disminuye la resistencia de la solución y respectivamente del módulo. Generalmente por cada aumento de la temperatura en un  $0.55^\circ\text{C}$  (un grado F), la disminución de la resistencia es en 1.1%.

La conductividad eléctrica es el inverso de la resistencia. Expresa la habilidad de una solución iónica de transferir la corriente eléctrica. Se mide en siemens por cm (o mhos). Los sub-múltiplos de esta unidad son milisiemens por centímetro ( $\text{mS/cm}$ ) y microsiemens por centímetro ( $\text{microS/cm}$ ,  $\mu\text{S/cm}$ ). La última unidad es la más comúnmente usada.  $1\text{mS/cm}=10^6 \mu\text{S/cm}$ . Un  $\text{mS/cm}$  es igual a  $1/(\text{ohm} \cdot \text{cm})$ , respectivamente un  $\mu\text{S/cm}$  es igual a  $10^6/(\text{ohm} \cdot \text{cm})$ . La conductividad de una solución se determina por la composición iónica, la concentración de los iones y la temperatura. El incremento de la concentración en una solución aumenta la conductividad eléctrica. La composición de los iones de una solución afecta la conductividad porque algunos iones tienen más de una carga eléctrica y porque algunos iones se mueven a través de la solución más rápido que otros. El incremento de la temperatura de una solución aumenta la velocidad de los iones, lo cual provoca un incremento en la conductividad.

### 1.2 Efecto de las membranas (diálisis e intercambio iónico).

La membrana es un material en forma de una pared delgada (0.05 a 2mm) que es capaz de ejercer una resistencia selectiva para la transferencia de diferentes constituyentes del flujo, permitiendo la separación de algunos de estos elementos (suspensión, solventes).

Después de las primeras membranas de acetato de celulosa utilizadas para la ósmosis inversa, un gran número de membranas poliméricas han sido fabricadas. Existen también membranas inorgánicas, obtenidas mediante calentamiento de partículas de diferentes materiales, tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , carbón, óxido de circonio.

Dependiendo de su estructura, las membranas pueden ser clasificadas en tres grupos.

- ✓ Membranas homogéneas. Son membranas de perforaciones cilíndricas homogéneas, que se obtienen mediante un proceso de bombardeo seguido por un tratamiento químico. Se usan en micro-filtración (Figura 2 a).
- ✓ Membranas asimétricas. Se hacen de material polimérico, pero el grosor de la capa selectivamente permeable ha sido reducido significativamente ( $0.1$  a  $1\mu$ ) para reducir la resistencia de transferencia. Esta capa está soportada por otra más gruesa ( $50$  a  $200 \mu$ ) la cual tiene poros más grandes y tiene la función de proveer propiedades mecánicas a la membrana, sin impedimentos significativos al flujo del agua (Figura 2 b).
- ✓ Membranas compuestas. En este caso la fina membrana selectiva se soporta por un soporte poroso que en su caso puede ser una membrana asimétrica (Figura 2 c). Debido a que los dos materiales tienen generalmente diferentes propiedades, su combinación permite obtener un producto con propiedades especiales.



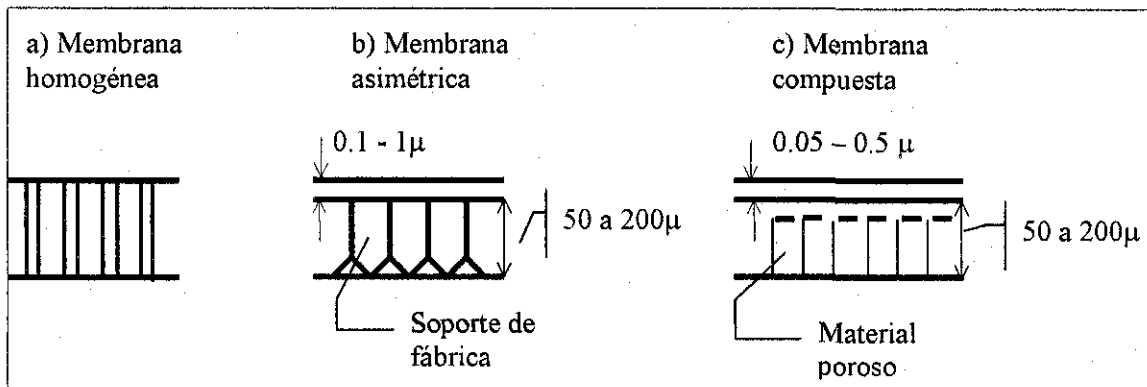


Figura 2. Estructura de las membranas

De acuerdo al mecanismo de transferencia a través de las membranas, estas también pueden ser clasificadas en tres grupos (Figura 3).

- ✓ Membranas para filtración o semi-permeables. En este caso la solución se concentra debido al paso selectivo del agua (transferencia por convección del solvente a través del medio poroso). Los constituyentes del agua se retienen sobre la superficie. Las membranas ideales permiten solamente el paso de las moléculas de agua, como es el caso de las membranas osmóticas.
- ✓ Membranas permeables. Se usan para separación en mezclas permitiendo el paso a través de la membrana de uno de los constituyentes en fase gaseosa.
- ✓ Diálisis. Estas membranas selectivamente permiten el paso del soluto, pero no permiten el paso del agua. Estas membranas pueden ser neutras o con carga. Si son cargadas (el material para su elaboración es idéntico al utilizado para las resinas intercambiadores de iones, pero en forma de capas), las membranas se vuelven selectivas en la transferencia de iones de cargas opuestas.

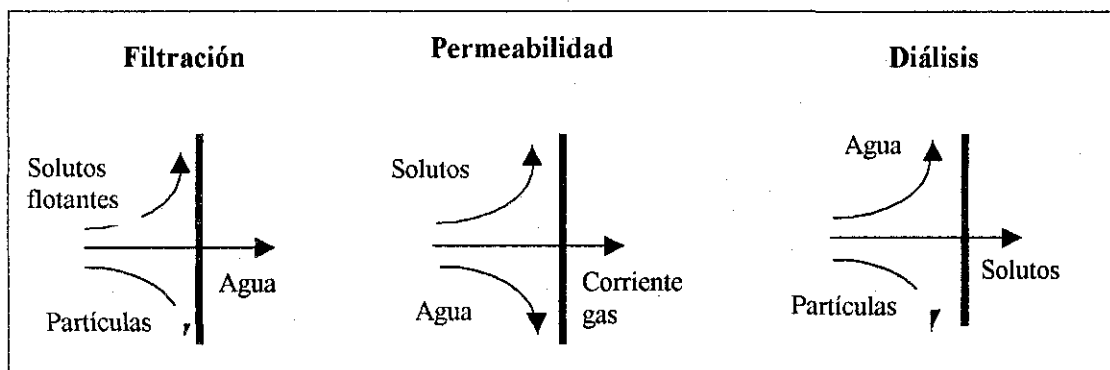


Figura 3. Mecanismos de transferencia a través de la membrana.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 1.3 Membranas para electrodiálisis y principios del método.

#### 1.3.1. Características físicas

A continuación se describe la parte fundamental del proceso de electrodiálisis: la torre de membranas, la cual está compuesta por secciones repetidas llamadas pares de celdas y están formadas por:

- Una membrana de transferencia catiónica.
- Un espaciador de flujo de agua desmineralizada.
- Una membrana de transferencia aniónica.
- Un espaciador de flujo de agua concentrada.

Los espacios entre las membranas representan las vías de flujo de las corrientes desmineralizadas y concentradas formadas por separadores plásticos los cuales son llamados espaciadores de flujo de agua desmineralizada y espaciadores de flujo de agua concentrada. Estos espaciadores están hechos de polietileno de baja densidad y están arreglados en la torre de tal manera que todas las corrientes desmineralizadas están unidas por una vía y todas las corrientes concentradas son unidas por otra vía.

Una torre de membranas típica puede tener de 300 a 500 pares de celdas. La figura 4 ilustra el flujo de las corrientes a través de la torre de membranas.

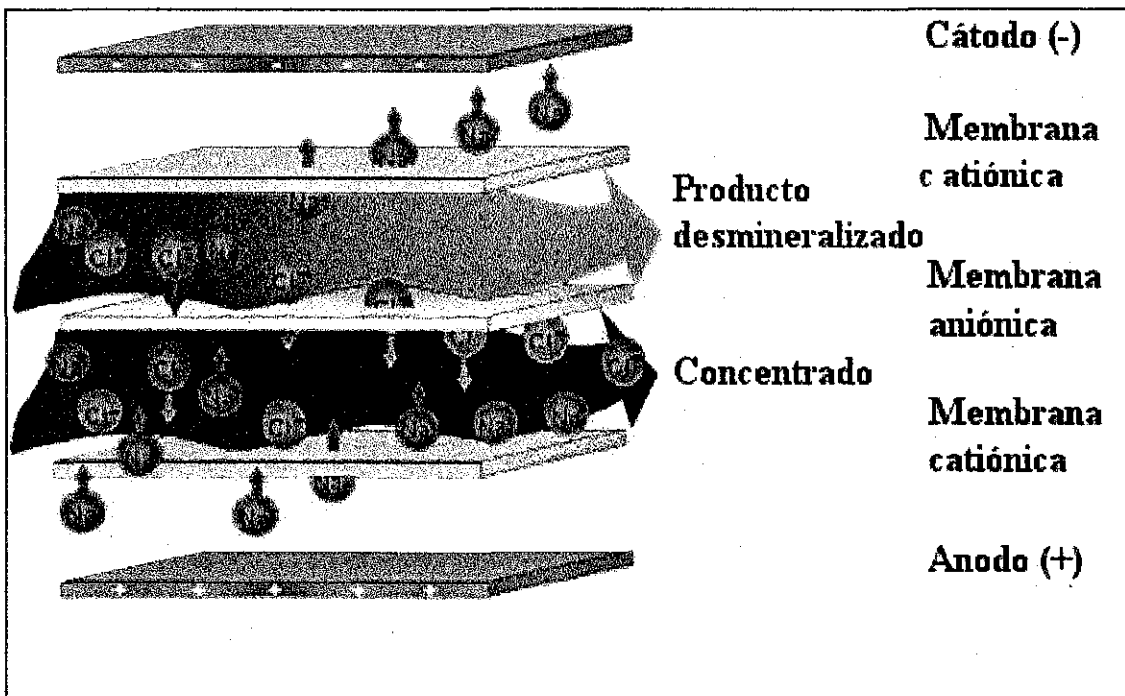


Figura 4  
Flujo a través de la torre de membranas

Una corriente entra a la torre de membranas y fluye, en paralelo, solo a través de los compartimentos desmineralizados, mientras la otra corriente entra a la torre de membranas y fluye en paralelo solo a través de los compartimentos concentrados

Es necesario resaltar que el agua fluye entre las membranas y no a través de las membranas. Como el agua fluye a través de la superficie de las membranas, los iones son eléctricamente transferidos a través de las membranas de la corriente desmineralizada a la corriente concentrada bajo la influencia de un potencial de corriente directa.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la parte superior e inferior de la torre de membrana hay unos platos de acero que son usados con tornillos de tuerca para comprimir la torre de membranas entera, de ésta manera sellan las membranas y los espaciadores para proveer vías discretas de flujo desmineralizado y concentrado y así poder prevenir derrames en el interior de la torre de membranas.

### 1.3.2 Descripción de las Membranas

En el proceso de electrodiálisis se utilizan dos tipos de membranas, las membranas de transferencia aniónica y catiónica. Cada membrana tiene la apariencia física de una hoja de plástico, es esencialmente impermeable al agua bajo presión, y está reforzada con una fibra sintética. Por lo tanto las membranas son translúcidas y las superficies son uniformemente planas con una textura suave.

Ciertas propiedades son características a ambas membranas:

1. Baja resistencia eléctrica.
2. Insoluble en soluciones acuosas.
3. Semi-rígidas para un fácil manejo durante el ensamble de la torre.
4. Resistencia a cambio de pH de 1 a 10.
5. Operaran a temperatura por arriba de 46°C.
6. Resistencia a la presión osmótica.
7. Expectativas de larga vida.
8. Resistencia a la formación de depósitos.
9. Impermeable al agua bajo presión.
10. Espesor de 0.5 mm

#### 1.3.2.1. Membrana catiónica

Las membranas catiónicas son de color ambar tienen las características necesarias para permitir el paso de cationes y evitar el paso tanto de agua y aniones. Durante la producción de una membrana catiónica, cargas negativas son adheridas a sitios a través de la matriz de la membrana. Las cargas negativas adheridas son grupos sulfonatos los cuales repelen los iones negativos y permiten el paso de iones positivos a través de ellos. La figura 5 muestra la estructura química de una típica membrana catiónica.

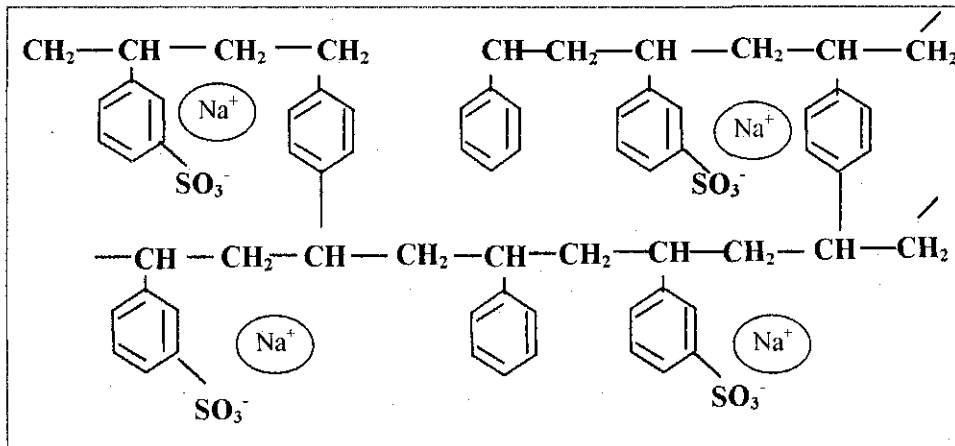


Figura 5  
Representación esquemática de una membrana catiónica selectiva.

### 1.3.2.2. Membrana catiónica fuerte

Una membrana catiónica fuerte tiene todas las propiedades de una membrana catiónica normal pero es dos veces más gruesa, debido a que soporta grandes diferenciales de presión. Esta membrana es usada en los compartimentos de electrodos y como una membrana entre etapas.

### 1.3.2.3. Membrana aniónica

Las membranas aniónicas son blancas con las características químicas necesarias para permitir el paso de aniones y evitar el paso tanto de agua y cationes. Durante la producción de las membranas aniónicas, cargas positivas son adheridas a través de la matriz de la membrana. Estas cargas positivas adheridas son iones de amonio cuaternario los cuales repelen a los iones positivos y permiten que los iones negativos se transfieran a través de ellos. La figura 6 muestra la estructura química de una típica membrana aniónica.

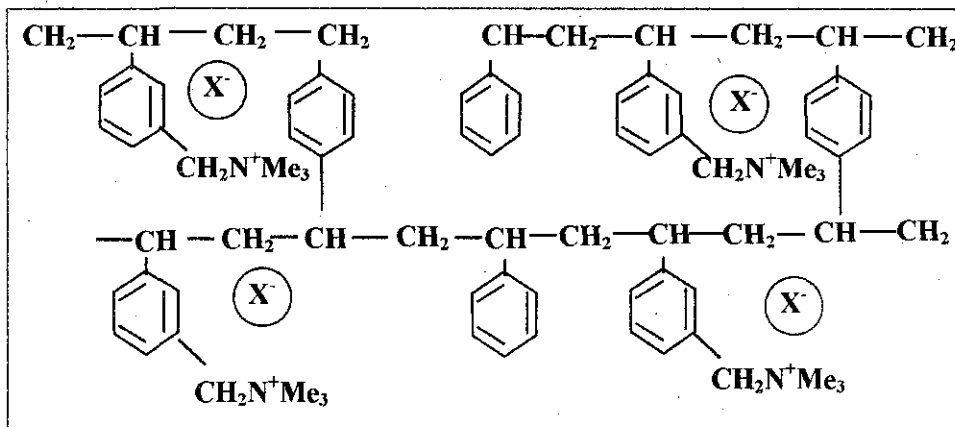


Figura 6  
Representación esquemática de una membrana aniónica selectiva.

La membrana aniónica tiene la misma forma, tamaño y cortes como la membrana catiónica. Las dos membranas pueden ser visualmente distinguibles por el color.

### 1.3.3 Espaciadores

Los espaciadores están formados por dos capas de polietileno de baja densidad con cortes direccionales que marcan las direcciones del flujo. Cuando la torre de membrana se ensambla adecuadamente los cortes direccionales en las membranas y los espaciadores forman tuberías verticales en la torre. El agua fluye hacia el espaciador entre dos membranas a través de las vías de flujo de agua, las cuales están conectadas a las salidas direccionales. Hay dos tipos de cortes direccionales en un espaciador, los cuales son capaces de dirigir selectivamente el agua entre las membranas para formar las corrientes de flujo de agua desmineralizada y concentrada. La figura 7 muestra la orientación desmineralizante de un espaciador.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

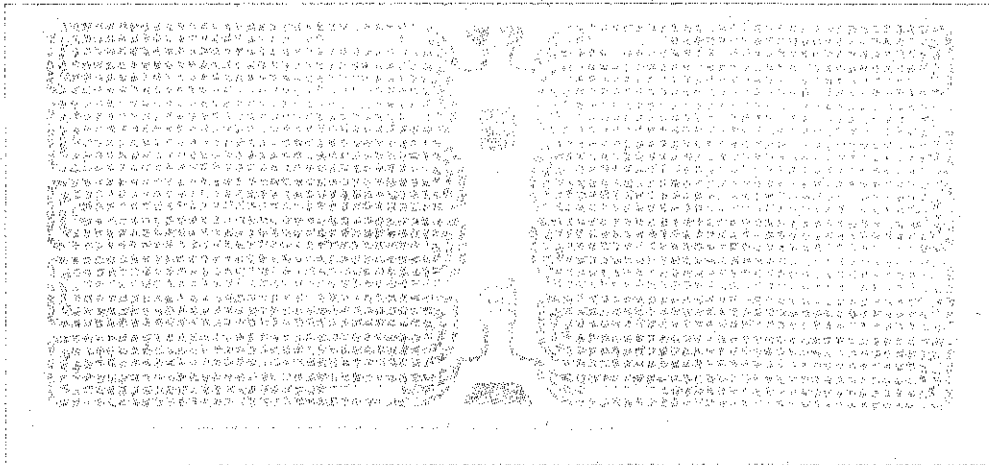


Figura 7  
Orientación desmineralizante de un espaciador

En la figura 7 se aprecia la entrada "A", a través de la cual el agua fluye por el espaciador, como lo muestran las flechas y la salida a través del punto "C".

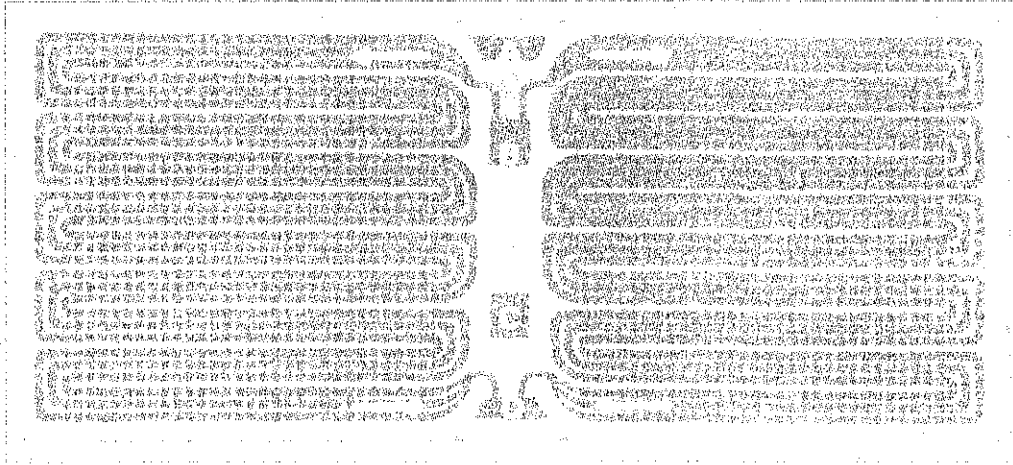


Figura 8  
Orientación concentrante de un espaciador

La figura 8 muestra la entrada "B" a través de la cual fluye el agua por el espaciador como lo muestran las flechas y las salidas a través del punto "D".

La figura 9 muestra una sección transversal de un espaciador ilustrando el flujo a través del mismo.

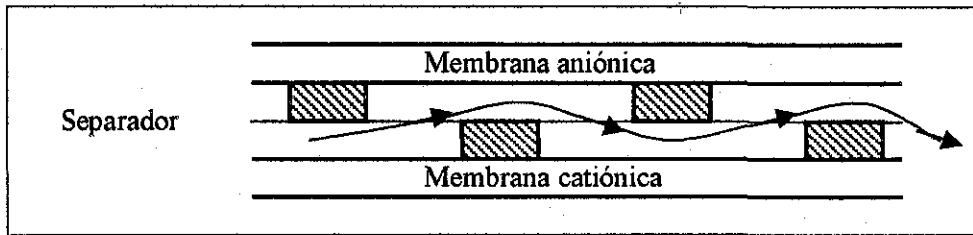


Figura 9  
Flujo de agua a través de un espaciador

#### 1.3.4. Electrodo

Los electrodos metálicos se localizan al final de cada lado de la torre de membranas y son usados para conducir la corriente eléctrica del punto "C" (figura 8) hacia el interior de la torre. Un electrodo es usualmente de platino recubierto de titanio. Las áreas de los electrodos las cuales se encuentran frente a los pasos múltiples son recubiertas para prevenir un shock eléctrico entre los electrodos. El área recubierta alrededor de los pasos múltiples y los puertos de corriente del electrodo están compuestos de un plástico no conductor.

La vida de un electrodo depende generalmente de la composición iónica de la corriente del electrodo y del amperaje llevado por unidad de área del electrodo. En general los altos amperajes y aguas de alta concentración en cloruros o de lata tendencia a formación de sarros tienden a cortar la vida del electrodo.

##### 1.3.4.1. Compartimentos del electrodo

Los compartimentos del electrodo se localizan generalmente en la parte superior e inferior de la torre de membrana y contienen un electrodo, un espaciador de flujo de agua del electrodo y una membrana catiónica fuerte. El espaciador del electrodo es seis veces más grueso que el espaciador normal; es decir tiene un espesor de 3mm y es capaz de conducir mayores volúmenes de agua por los electrodos reduciendo la formación de sarro e incrustaciones en los electrodos. La membrana catiónica fuerte es usada para soportar los diferenciales de presión entre la corriente del electrodo y las principales corrientes de flujo en las torres de membrana.

El espaciador del electrodo tiene canales direccionales los cuales evitan que el agua del compartimento del electrodo entre a las principales vías de flujo de la torre. Cuando se coloca el espaciador del electrodo adyacente a la membrana catiónica fuerte forman una vía de flujo independiente.

El efluente del compartimento anódico "electrodo positivo" contiene gas oxígeno ( $O_2$ ), iones hidrogeno ( $H^+$ ), y en el caso de que el agua contenga cloruros, cloro gas ( $Cl_2$ ). Los iones hidrogeno reducen el pH del agua en este compartimento, creando un medio ambiente ácido. El efluente del compartimento catódico (electrodo negativo) contiene gas hidrogeno ( $H_2$ ) y iones hidroxilo ( $OH^-$ ). Los iones hidroxilo incrementan el pH del agua en este compartimento creando un medio ambiente alcalino.

Las dos corrientes de los electrodos son enviadas a un separador de gases para removerlos de manera segura.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

#### 1.4. Sistemas de Electrodiálisis

La tecnología de la unidad Aquamite I (Manual de Operación y Mantenimiento, IONICS, 1993) ha sido el resultado de muchos años de operación de los primeros tipo de sistemas de electrodiálisis.

##### 1.4.1. Electrodiálisis en Lote (Batch)

El primer sistema de electrodiálisis comercialmente desarrollado fue el sistema ED tipo batch. La figura 10 ilustra el diagrama de flujo de este sistema.

En un sistema de ED en batch, el agua salina de alimentación es recirculada de un tanque contenedor a través de los espaciadores desmineralizantes de una torre única, y regresan al contenedor hasta que la pureza obtenida es la deseada. La velocidad de producción es por lo tanto, dependiente de la concentración de los minerales disueltos en el agua cruda de alimentación y del grado de desmineralización deseado, por lo que el agua desmineralizada no se considera producto hasta que ha sido recirculada lo suficiente para producir la calidad deseada.

El diagrama de flujo de la figura 10 muestra dos corrientes de flujo principales a través de la torre de membranas. Una de estas corrientes es progresivamente desmineralizada conforme se recircula al sistema. Esta corriente es la corriente desmineralizada o corriente del producto.

La otra corriente principal recirculada a través de sistema es la corriente concentrada. Su función es colectar la sal que es transferida de la corriente desmineralizada. La corriente concentrada es recirculada para reducir la cantidad de agua de residuo. La recirculación incrementa la concentración de esta corriente a un nivel mucho más alto que el de la corriente de entrada. Para controlar las concentraciones del mineral y prevenir la formación de depósitos en las membranas, una fracción de la corriente concentrada es enviada como residuo y continuamente se adiciona ácido y acondicionadores químicos.

También se muestra en la figura 10 que son dos las corrientes de los electrodos. Ácido es continuamente adicionado a la corriente catódica para prevenir la formación de depósitos en este compartimento.

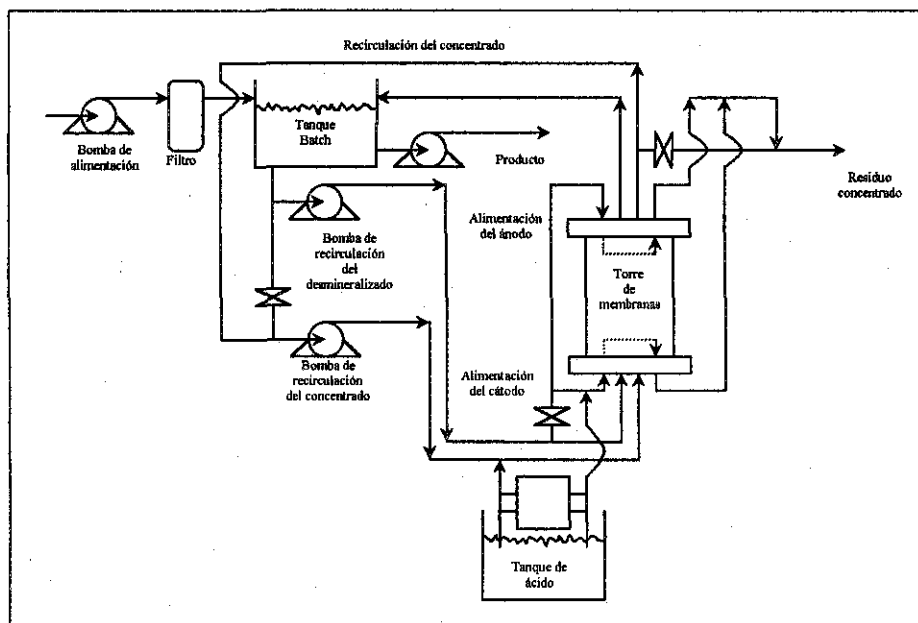


Figura 10

Diagrama de flujo típico de un sistema de ED en lote (tipo batch)  
Fuente: Manual de Operación y Mantenimiento, Aquamite I, IONICS, 1993

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

#### 1.4.2. Electrodialisis continua

El segundo sistema comercial fue el sistema ED continuo unidireccional. La figura 11 ilustra el diagrama de flujo de un sistema típico.

En esta ilustración, la torre de membranas contiene dos etapas en serie, internamente conectadas de tal manera que las dos corrientes primero pasan a través del fondo de la primera etapa y entonces pasan a la parte superior de la segunda mitad.

La corriente desmineraliza hace un recorrido único a través de la torre y sale como agua producida. La corriente concentrada es parcialmente reciclada para reducir el residuo y es inyectada con ácido y otros químicos para evitar la formación de depósitos en la torre.

Hay un electrodo metálico en la parte superior e inferior de cada una de las etapas. Los dos cátodos se encuentran en la parte superior de la etapa 2 y en la parte inferior de la etapa 1, y los dos ánodos en el centro de la torre en lados opuestos de un bloque central de plástico.

Los dos cátodos están hechos de acero inoxidable (o material inerte similar). Los dos ánodos en el centro de la torre de membranas son metálicos recubiertos de platino y también están colocados en serie.

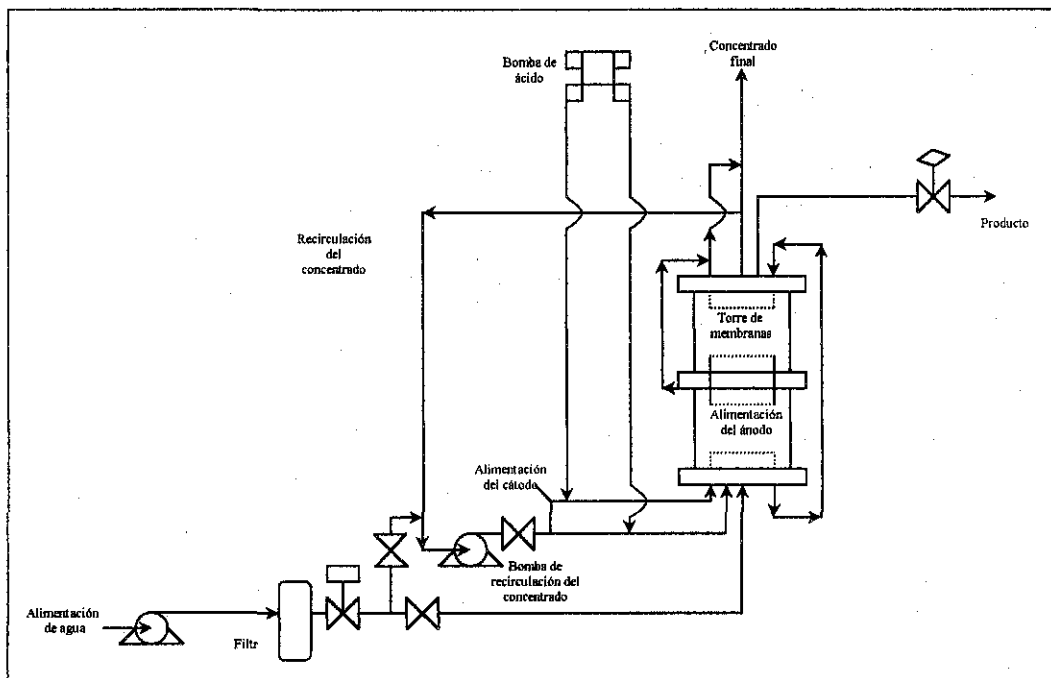


Figura 11

Diagrama de flujo de un típico sistema de ED continua.

Fuente: Manual de Operación y Mantenimiento, Aquamite I, IONICS, 1993

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



### 1.4.2.1 Limitaciones de la Electrodiálisis Unidireccional

Los tipos de sistemas de ED discutidos anteriormente son unidireccionales. El movimiento iónico es solamente en una dirección (los cationes se mueven hacia el cátodo, y los aniones se mueven hacia el ánodo). En estos sistemas, la dosificación de químicos se requiere normalmente para evitar la formación de depósitos causados por la precipitación de carbonatos de calcio y sulfato de calcio sobre las superficies de las membranas. La formación de depósitos de carbonato de calcio es controlada mediante la adición de ácido a la recirculación de la corriente concentrada y la formación de depósitos de sulfato de calcio es controlada mediante la adición de inhibidores químicos tales como el SHMP (hexametafosfato de sodio) a la corriente concentrada. Aunado a la formación de sarro (depósitos), existen las partículas coloidales que tienden a ser ligeramente electronegativas y pueden acumularse sobre la superficie de las membranas de transferencia aniónicas y causar un taponamiento de membranas. Este taponamiento requiere la remoción por lavado con soluciones limpiadoras, la frecuencia depende de la concentración de tales materiales en el agua de alimentación.

El control de depósitos y materiales que obstruyen las membranas es crítico en la operación de sistemas desaladores unidireccionales de cualquier tipo. El costo de instalación, operación, y mantenimiento de sistemas de dosificación de químicos y ácidos fuertes y la capacidad para suministrar ácidos y otros químicos a las instalaciones de la planta, particularmente en áreas remotas, presentan muchos problemas de operación práctica. Estos problemas generalmente resultan en elevados costos de operación y mantenimiento.

### 1.4.3. Electrodiálisis Reversible

El sistema de Electrodiálisis Reversible (EDR) está diseñado para producir continuamente agua desmineralizada sin adición constante de químicos durante la operación normal, de esta manera se elimina el mayor problema encontrado en los sistemas unidireccionales. El sistema EDR usa polaridad eléctrica reversible para controlar continuamente la forma de incrustaciones y sarro en las membranas.

En este sistema la polaridad de los electrodos cambia de 3 a 4 veces por hora. Esto ocasiona un cambio en la dirección de los iones dentro de la torre de membranas, de esta manera se controla la formación de películas de sarro. La figura 12 muestra el efecto del cambio de polaridad de los electrodos.

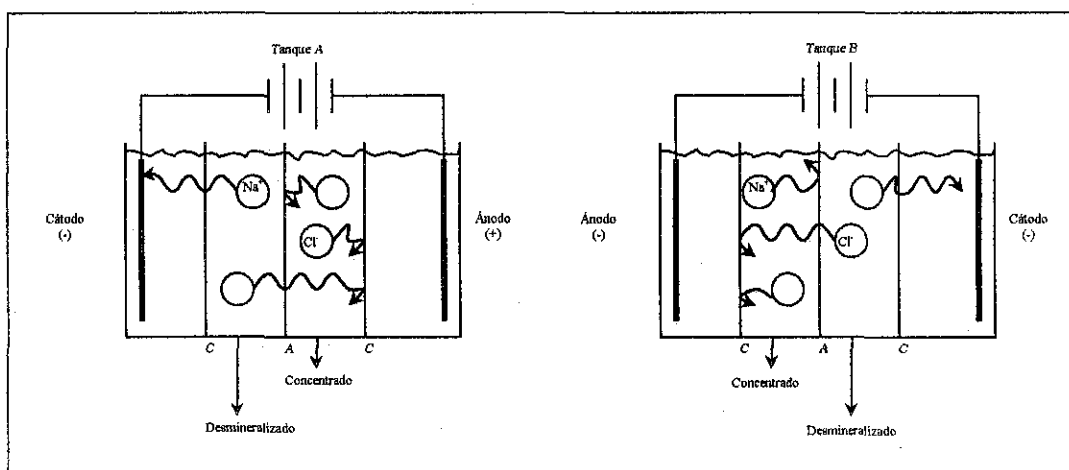


Figura 12  
Los efectos de la polaridad reversible en los iones

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La figura 13 muestra un diagrama de flujo típico de un sistema de ED reversible.

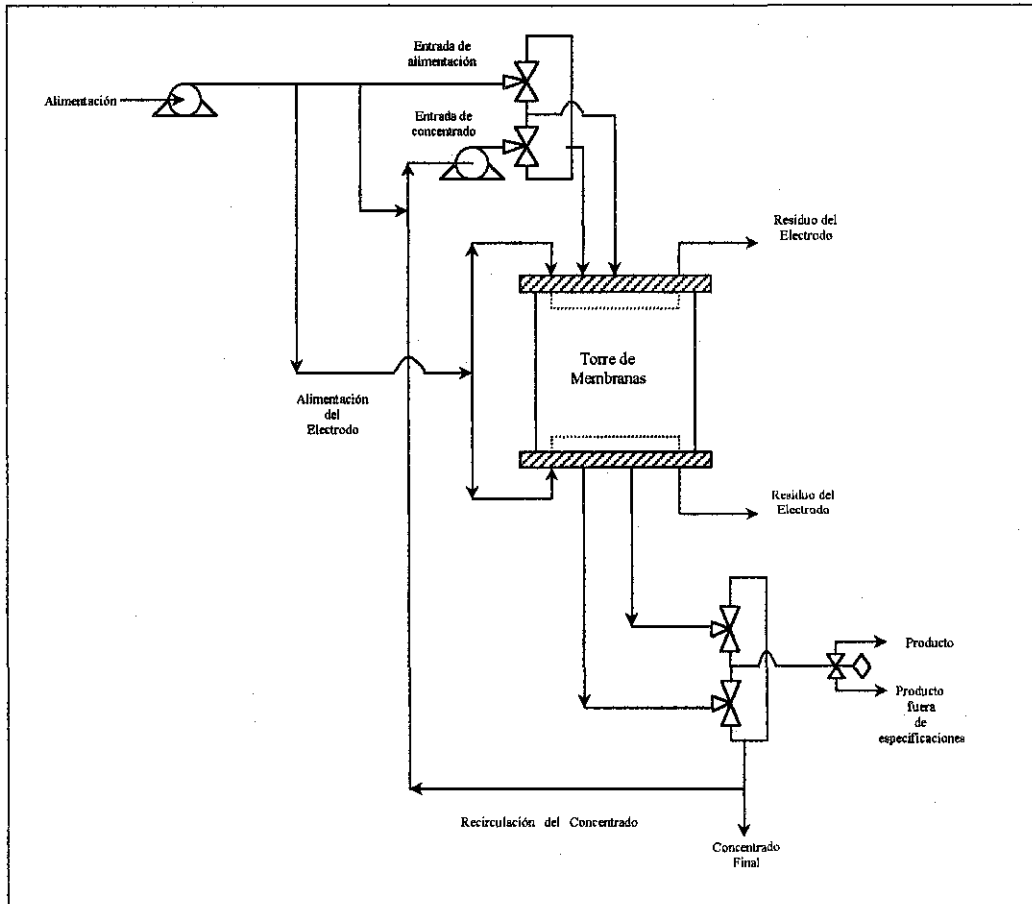


Figura 13

Diagrama de flujo típico de un sistema de ED reversible (EDR)

Fuente: Manual de Operación y Mantenimiento, Aquamite I, IONICS, 1993

En suma, el proceso de EDR tiene 5 efectos importantes en la operación de un sistema de membranas. (Manual de Operación y Mantenimiento, Aquamite I, IONICS, 1993)

1. Rompe la polarización de películas 3 a 4 veces cada hora, de esta manera se previene la formación de sarro.
2. Elimina los compuestos precipitados antes de que estos puedan crecer o causar daño.
3. Reduce la formación de sarro o formaciones similares sobre la superficie de las membranas mediante reversibilidad eléctrica que ocasiona un cambio en el movimiento de la partícula.
4. Elimina la necesidad de alimentación continua de ácidos o complejos químicos.
5. Automáticamente limpia los electrodos con el ácido formado durante las operaciones anódicas.

Para una descripción detallada del equipo de electrodiálisis reversible modelo Aquamite I, utilizado en este estudio ver Manual de Operación y Mantenimiento, IONICS, 1993.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 1.5. Limitaciones del método de electrodiálisis en el tratamiento de agua.

Las principales limitaciones del proceso son las siguientes:

- Mediante este método se pueden remover solamente moléculas ionizadas, las no ionizadas (en particular moléculas de compuestos orgánicos), los coloides (sílica coloidal, por ejemplo) y los microorganismos permanecen en el agua tratada
- No se puede obtener agua completamente desmineralizada ya que los compartimentos correspondientes presentarán una resistencia excesiva, provocando pérdidas de potencial.
- Un gradiente químico excesivo entre los dos lados de la membrana puede provocar fallas en la selectividad de las membranas y una difusión inversa de los iones. Para prevenir esto, se necesita aplicar restricciones al gradiente químico. Por esto en casos de gradientes altos, se recomienda trabajar en etapas, obteniendo en cada etapa 40-66% de remoción (Degremont, 1991).
- El agua por tratar mediante electrodiálisis requiere pretratamiento para remover sólidos suspendidos y turbiedad (para evitar depósitos en el sistema), materia orgánica (para evitar que las moléculas orgánicas se adsorban sobre la superficie de las membranas) y sales que pueden precipitar fácilmente en los compartimentos de concentrado. Los equipos de electrodiálisis diseñados para una simple desmineralización del agua tienen limitaciones y con respecto de la presencia de algunos metales, por ejemplo, para Fe y Al < 0.3 mg/L, para Mn < 0.1 mg/L, etc. (Degremont, 1991).
- El fenómeno de polarización debe tomarse en cuenta. En el caso de electrodiálisis este fenómeno tiende a provocar no solamente aumento en la concentración de los iones presentes en el agua por tratar, sino que también puede causar cambios en el valor del pH, debido a sobreconcentraciones de iones OH<sup>-</sup> o H<sup>+</sup>, lo cual puede aumentar la tendencia de algunos compuestos presentes en el agua a precipitar.

## 1.6. Aplicaciones específicas del método de electrodiálisis para tratamiento de efluentes industriales

1. Xue *et al.* (1992) realizaron un estudio del proceso de electrodiálisis para la purificación y recuperación de efluentes alcalinos provenientes de los baños agotados en la fabricación de baterías alcalinas. Estos efluentes contienen hidróxido de potasio. De acuerdo a los resultados de los experimentos, los efluentes pueden ser completamente recuperados y reutilizados utilizando electrodiálisis, obteniendo con esto un gran número de beneficios. Se observó que la densidad de corriente óptima fue de 170-200 mA/cm<sup>2</sup>, alcanzando con esta una eficiencia de corriente de 75-80%.

En el proceso de purificación y recuperación, la densidad de corriente en la electrodiálisis estuvo usualmente entre 170-200 mA/cm<sup>2</sup>, la temperatura entre 80-105°F, el voltaje 3-5 V, y la eficiencia de la corriente 75-80%. La más alta eficiencia de corriente fue de 80% a 200 mA/cm<sup>2</sup> de densidad de corriente. Para dos unidades de ED los costos de inversión e instalación fueron aproximadamente \$4,300 dólares, y los costos de operación fueron aproximadamente de \$3,200 dólares.

2. Chiapello *et al.* (1992) estudiaron la factibilidad del proceso de electrodiálisis para el tratamiento de las aguas residuales del enjuague después del electroplatinado con cianuro de cobre o zinc. Se observó que las velocidades de transferencia a través de las membranas de todas las especies iónicas presentes en estas aguas, están limitadas por la alta resistencia de la membrana aniónica debido a la presencia de ciano-complejos. La velocidad de transferencia de los iones metálicos depende del tipo de complejo en la solución. El artículo reporta los efectos de modificar la composición de la solución sobre la velocidad de transferencia del flujo y sobre la intensidad de corriente. El incremento del pCN o del pH, tiene un efecto favorable en la transferencia del ión metálico. Sin embargo, el valor del pCN debe ser ajustado para mantener el metal en una forma soluble.

A continuación se presentan las conclusiones de este trabajo:

- La cantidad de las especies iónicas transferibles en una planta de electrodiálisis para el reciclado de baños de enjuague de electroplatinado de cianuro está limitada por la resistencia de las membranas de intercambio aniónico y depende del tipo de complejo presente dentro de estas membranas.
- La presencia de ciano complejos de cobre de alta carga causa un incremento en la resistencia de la membrana; de esta manera es preferible operar a bajas concentraciones para mantener al complejo metálico en su forma de carga más baja.
- La transferencia de zinc parece ser mas fácil a altos valores de pH de la solución. Probablemente debido a la alta movilidad de los hidroxí-complejos comparada con la forma ciano compleja del zinc  $Zn(CN)_4^{2-}$ . Sin embargo, la velocidad de transferencia del zinc permanece muy baja comparada con la del cobre.
- Como la densidad de corriente está limitada por la resistencia de la membrana de intercambio aniónico, una modificación en la estructura de la membrana es necesaria para mejorar su permeabilidad hacia los ciano complejos, la presencia de ciano complejos en las membranas puede ser la causa de rechazo de otras especies iónicas (por ejemplo el OH<sup>-</sup>); así mismo una estructura polimérica relajada podría quizás resultar en un incremento en la transferencia del metal sin un pérdida drástica de la permeabilidad de la membrana.
- Una estructura polimérica relajada podría ser obtenida por reducción de la densidad de la unión cruzada o por el incremento de la capacidad de intercambio de la membrana resultando en un inflamamiento del polímero; esto podría permitir la transferencia de grandes ciano complejos y así incrementar la conductividad de la membrana de intercambio aniónico.
- La formación de especies insolubles puede ser prevenida por el ajuste de la concentración del cianuro libre en el circuito diluido.

3. Siali *et al* (1992) estudiaron la competencia entre los iones  $H^+$  y  $Cu^{2+}$  en el transporte de estos iones a través de una membrana catiónica. La membrana CMS-Neosepta fue desarrollada para la producción de salmuera del agua de mar por electrodiálisis. La permeabilidad de la membrana para cationes monovalentes es mayor para iones  $Na^+$  que para cationes alcalino térreos. El estudio realizado estaba dirigido a las propiedades de equilibrio de ésta membrana en contacto con soluciones acuosas que contenían ácido sulfúrico y sulfato cúprico. La isoterma de intercambio para los iones  $Cu^{+2}$  y  $H^+$  muestra una alta afinidad del ión  $Cu^{+2}$  hacia el material de la membrana. El efecto valencia fue cuantificado por las variaciones de la proporción de los coeficientes de actividad de los dos cationes individuales. Se determinaron las movilidades individuales de los protones y los iones cúpricos en la membrana. La alta interacción de los iones cúpricos causa una disminución relativa del coeficiente de actividad del ión bivalente con respecto al coeficiente de actividad del protón comparados con los valores en una solución externa.
  
4. El principio de la electro-ósmosis a través de membranas inorgánicas fue estudiado experimentalmente por Labayru *et al.* (1991). Los cationes estudiados en este proyecto fueron  $Cs^+$ ,  $Sr^{+2}$  y  $La^{+3}$  los cuales fueron seleccionados por su valencia variable y son metales de interés en el procesamiento de soluciones radiactivas. En el trabajo experimental se utilizó una membrana de fosfato de bario y para comparar los resultados se utilizó una membrana polimérica convencional. Los primeros experimentos fueron corridos usando una solución inicial de 1,000 ppm de estroncio a un pH de 10. Un voltaje de 30 volts fue aplicado a través de los electrodos. En la membrana orgánica, la concentración final de estroncio fue de 1,956 ppm en el cátodo y 49 ppm en el compartimento anódico. Para la membrana de fosfato de bario estas fueron de 2516 y 37 ppm respectivamente. El resto de los experimentos mostraron una buena remoción de las especies catiónicas de la cámara anódica y un resultado similar al obtenido con membranas de intercambio orgánicas.

De los resultados obtenidos en este trabajo se concluye que la transferencia de masa es una función de la densidad de corriente más que del voltaje y que la hidrólisis puede causar un flujo de ósmosis inversa importante durante los experimentos de diálisis. Se observó también que a un voltaje constante aplicado a los electrodos, la transferencia de masa de iones a través de la membrana depende de la concentración en cada lado.

5. Saracco *et al.* (1993) estudiaron una aplicación de membranas ionoselectivas de ion monovalente para la recuperación de un agua residual mediante electrodiálisis. El agua se generaba en una de las operaciones de producción electrolítica de cristales de Ti. Los principales constituyentes del agua residual sometida a la electrodiálisis eran el  $NaCl$  y el  $Na_2C_2O_4$ . En el trabajo experimental se variaron los siguientes parámetros: la densidad de corriente impuesta, las concentraciones en el influente y la temperatura. El fenómeno de transporte a través de la membrana fue claramente del tipo de no equilibrio. Este fue descrito satisfactoriamente aplicando un modelo basado principalmente en conceptos cinéticos.
  
6. La remoción de metales pesados del agua mediante el uso de electrodiálisis es discutida en el artículo de Gering *et al.* (1988). Los parámetros estudiados fueron la eficiencia de la corriente, resistencia de la torre de membranas y la transferencia de agua osmótica. Para representar los metales pesados fueron usados  $CdCl_2$  y  $CdSO_4$ . Para un mejor entendimiento de los procesos físicos en la electrodiálisis y obtener una base de comparación se usaron también  $NaCl$  y  $CaCl_2$ . Se controlaron las variables concentración del electrolito, pH, temperatura, y el tiempo transcurrido del uso de membrana. Los resultados indican que la purificación de baños agotados de cadmio puede ser llevada a cabo por electrodiálisis mientras se mantengan eficiencias de corriente altas y resistencias de la torre de membranas razonables. El agua osmótica transferida (en unidades de litro/mol) por las dos sales de Cadmio arriba mencionadas es pequeña y no representa un alto porcentaje de pérdidas de agua purificada (recuperada), pero es más alta que la transferida por el  $NaCl$  y el  $CaCl_2$  debido a la mayor hidratación.

Con base en los resultados obtenidos Gering *et al.* (1988) llegan a las siguientes conclusiones:

- La remoción de cadmio exhibe excelentes eficiencias de corriente y razonables resistencias de la torre de membranas sobre un amplio rango de concentraciones de  $\text{CdCl}_2$  y  $\text{CdSO}_4$ . En general, las eficiencias de la corriente muestran una disminución conforme el gradiente de concentración del electrolito aumenta entre el compartimento del diluido y del concentrado. Ha sido demostrado que la resistencia de la torre de membranas es función de la concentración del electrolito en el compartimento del diluido.
- Las eficiencias y las resistencias de la torre de membranas son un poco dependientes del tipo del electrolito a ser removido. Dada una concentración en el compartimento del diluido y del concentrado, las eficiencias de corriente tienden a incrementarse en el siguiente orden:  $\text{CdSO}_4 < \text{CdCl}_2 < \text{NaCl}$ ; mientras que las resistencias de la torre de membranas aumentan en el siguiente orden  $\text{NaCl} < \text{CdCl}_2 < \text{CdSO}_4$ .
- Un incremento en la temperatura de la corriente y una reducción en el pH de la corriente diluida decrece tanto la eficiencia de la corriente como la resistencia de la torre de membranas involucradas en la remoción de  $\text{Cd}^{2+}$ . Así la temperatura y el pH pueden ser usados como variables de optimización para operaciones de ED relativas a remoción y/o concentración de metales pesados.
- El agua osmótica transferida es dependiente de la especie electrolítica a ser transferida debido a que está en función del grado de hidratación. Las cantidades del agua osmótica transferida medidas en este trabajo (litro/mol) se incrementaron conforme la concentración del compartimento concentrado se incrementaba. En adición, esta agua de transferencia se incrementaba en el siguiente orden:  $\text{NaCl} < \text{CaCl}_2 < \text{CdSO}_4 < \text{CdCl}_2$ . Con la excepción de  $\text{CdCl}_2$ , un modelo basado en los números de hidratación del catión puede predecir la cantidad del agua osmótica transferida con una buena aproximación.
- La degradación de la membrana no fue observada para la remoción electrodiálítica de las sales de cadmio. También, excepto para la remoción de metales a muy bajas concentraciones (corridas a bajo nivel), la concentración- polarización no pareció estar presente bajo las condiciones de operación usadas en este trabajo.

7. Miyoshi *et al.* (1989) estudiaron la influencia del "espacio" en el compartimento de intercambio iónico (IEC) sobre la densidad de corriente limitante (LCD) durante la electrodiálisis. Una ecuación general para estimar LCD fue deducida para tres tipos de equipo electrodiálítico: 1) Con el IEC lleno con espaciadores, 2) sin espaciadores, y 3) con espaciadores y espacio libre. Los valores teóricos de LCD calculados de la ecuación estuvieron en concordancia con los valores experimentales obtenidos mediante la variación del espacio y empleando varios tipos de espaciadores; esto trae como consecuencia que el valor de LCD en los tres tipos de equipamiento electrodiálítico pueda ser estimada de la ecuación general deducida aquí:

$$\begin{aligned}
 \text{Sh}_t &= \frac{\text{HSh}_0\text{Sh}_s}{\text{ntSh}_0 + (\text{H} - \text{nt})\text{Sh}_s} \\
 &= \frac{1.47}{\tau_m - \tau_s} \frac{\text{H}(\text{H}/\text{L})^{1/3} \text{M}^{1/3} \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3}}{15.5\text{nt}[\text{n}(\text{t} - \text{d})]^{1/2} [(1 - \epsilon)^2 / \epsilon^3]^{1/5} + (\text{H} - \text{nt})\text{M}^{1/3} \text{Re}^{1/6}}
 \end{aligned}$$

Donde,

- Sh - Es el número total de Sherwood tanto con espaciadores y espacio ( $=HK_t/D= HI_t/C_0DF$ );
- $C_0$  - Concentración de la solución de entrada en el compartimento de intercambio iónico (eq-g/cm<sup>3</sup>);
- D - Difusividad molecular (cm<sup>2</sup>/s);
- $K_t$  - Coeficiente de transferencia de masa total en el IEC (cm/s);
- $I_t$  - LCD total en IEC tanto con espaciador y espacio (A/cm<sup>2</sup>);
- F - Constante de Faraday (A s/eq-g);
- H - Es el espesor del canal de IEC (cm);
- L - Altura del IEC (cm);
- M - Es un parámetro representado por el uso de la viscosidad de Eddy (m) originada por el espaciador.

La M se determina de :

$$M = \frac{m^3}{(m+1)^2 \ln(m+1) - 1.5m^2 - m}$$

- Re = Número de Reynolds ( $= Hu_0/v$ );
- Sc = Número de Schmidt ( $= v/D$ );
- $\tau_m$  = Número de transporte de ión en la membrana de intercambio;
- $\tau_s$  = Número de transporte de ión en la solución;
- n = número de espaciadores en el IEC;
- t = espesor aparente de un espaciador (cm);
- d = diámetro de una fibra en el espaciador (cm);
- $\epsilon$  = fracción vacía de espaciador.

La ecuación anterior fue deducida para estimar la LCD en un equipo electrodiálítico con espaciadores y espacio libre en un IEC. Para examinar la validez de la ecuación anterior, los valores de LCD fueron medidos para varios tamaños del espacio en un IEC y varios tipos de espaciadores. Los valores teóricos de LCD calculados de la ecuación anterior estuvieron en concordancia con los experimentales. De esta manera, es evidente que la LCD puede ser estimada por la ecuación anterior. También se encontró que la LCD en un equipo electrodiálítico con espaciadores y espacios libres en el IEC es más pequeña que en un equipo lleno con espaciadores.

### 1.7. Presencia del cromo hexavalente en efluentes industriales

Las sales del Cromo Hexavalente se utilizan en los procesos de producción de varios sectores industriales. Como resultado, el  $\text{Cr}^{6+}$  aparece en las descargas de las plantas en diferentes concentraciones. En la Tabla 2 se presentan los rangos de la concentración del  $\text{Cr}^{6+}$  en las aguas residuales de varios sectores industriales, determinados con base en la revisión de diferentes publicaciones. Se observa que la presencia del Cromo Hexavalente varía desde 50 hasta 2,000 mg/L. Mayores concentraciones se presentan en los efluentes de las industrias de electrogalvanoplastia y de la metalmecánica.

Tabla 2. Concentración de  $\text{Cr}^{6+}$  en las aguas residuales de diferentes sectores industriales.

Sector industrial	Concentración del $\text{Cr}^{6+}$ , mg/L
Electro-galvanoplastia (electroplatinado)	1,000-2,000
Industria de fierro y acero	50-500
Metalmecánica	100-1,000
Producción de refractarios	50-300
Inhibidores de la corrosión	100-400
Rollos fotográficos	50-250
Pinturas y tintes de impresión	50-300
Preservación de madera	50-500
Refinación de petróleo	50-100

Fuente Nemerow, 1990; EPA, 1984, 1986 y 1996

#### 1.7.1 Origen y naturaleza de las aguas residuales de industrias que involucran tratamiento de superficies (metálicas o de materiales sintéticos).

Fases del procesamiento:

- preparación preliminar de la superficie (desgrasado, niquelado),
- recubrimiento superficial mediante electroplatinado,
- recubrimiento superficial utilizando métodos químicos,
- enjuague.

Los efluentes deben de separarse en tres categorías

- baños agotados que contienen altas concentraciones de metales,
- aguas de lavado que contienen concentraciones menores de metales, así como otros contaminantes (grasas, detergentes, etc.),
- aguas diluidas de los enjuagues finales que pueden ser recirculadas después de un tratamiento.

Para facilitar el tratamiento los efluentes ácidos que contienen cromo deben de ser separados de los alcalinos que contienen cianuros.

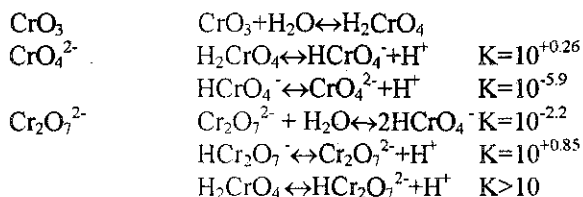
Los metales originados de los dos tipos de corrientes residuales en el proceso son: Ni, Cu y Cr platinado en una corriente ácida; Cu, Ag, Cd y Zn cianuros platinados en una corriente alcalina electroplatinado (Kremer and Fradi, 1978).



### 1.7.2 Constituyentes de las descargas de los baños de platinado

En la industria del electroplatinado crómico, enjuague o productos terminados se generan aguas residuales que contienen el metal cromo. La disposición de estas aguas residuales es un problema por su toxicidad. Al mismo tiempo, los efluentes contienen un material valioso, el cromo que es un metal predominantemente importado (Lokhandwala, 1999).

Formas del cromo hexavalente:



El cromo es usado más frecuentemente con el platinado decorativo. Este proceso es tradicionalmente realizado con baños de cromo hexavalente, pero los baños de cromo trivalente han incrementado su uso, especialmente durante los pasados 10 años.

El platinado de cromo trivalente es una alternativa económicamente atractiva para algunas aplicaciones en sustitución del cromo hexavalente. Sin embargo, su uso ha sido limitado debido a la diferencia en apariencia con respecto al baño hexavalente estándar. El baño químico trivalente es más caro en la adquisición que el baño hexavalente. La recuperación de la inversión está en función de la reducción de las cargas metálicas en el sistema de tratamiento (el baño trivalente contiene menos cromo total) y evita el paso de reducción de cromo hexavalente durante el tratamiento. Ko, C.H., *et al* (1991) estima que, considerando los costos de tratamiento, los costos del platinado de cromo trivalente es aproximadamente una tercera parte de los costos para las soluciones hexavalentes.

En los últimos años algunos procesos competitivos de platinado basados en cromo trivalente han sido desarrollados. Algunos de estos procesos presentan un aspecto muy parecido al platinado producido por una solución hexavalente, aunque, se tiene un ligero aumento en el costo y se requiere más cuidado en el control de las condiciones de platinado (Kudryavtsev and Schachameyer, 1994).

El principal ingrediente en todas las soluciones de platinado de cromo hexavalente es el trióxido de cromo ( $\text{CrO}_3$ ), un compuesto que contiene aproximadamente 25% de cromo hexavalente (EPA Guide to Cleaner Technologies, 1994).

Encontrar un sustituto adecuado para el cromo, requiere una alternativa que ofrezca la combinación de los beneficios probados: resistencia, protección a la corrosión, capacidad para guardar aceites/lubricantes en micro-grietas, resistencia a la alta temperatura, bajo coeficiente de fricción, capacidad para producir depósitos muy delgados, facilidad de mantenimiento de la solución, factibilidad de una superficie brillante, facilidad de removerlo, y alta tolerancia a las impurezas (EPA Guide to Cleaner Technologies, 1994).

Por lo tanto el platinado con cromo hexavalente continuará usándose debido a sus características de realización únicas, y la toxicidad asociada con el proceso de platinado permanecerá vigente, la única alternativa es desarrollar una tecnología de bajo costo y efectiva para descontaminar (purificar) un baño de platinado de cromo hexavalente agotado (Renz, 1998)

Las soluciones de platinado de cromo hexavalente típicamente usan ánodos de plomo los cuales se descomponen con el tiempo, formando cromatos de plomo que deben ser tratados y dispuestos como residuos peligrosos. Estas soluciones son tratadas con compuestos de Bario para controlar la concentración de sulfato, lo cual crea sulfato de bario que estará presente en la solución de platinado de cromo. El sulfato de bario también debe ser dispuesto como un residuo peligroso (EPA Guide to Cleaner Technologies, 1994).

En los baños agotados del platinado están presentes impurezas de cationes metálicos, tales como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , y  $\text{Ni}^{2+}$ . Estas impurezas pueden ser removidas del baño de cromo agotado por una resina de intercambio catiónico, sin disminuir la concentración del  $\text{CrO}_4^{2-}$ ; y por lo tanto, el baño purificado puede ser reciclado a la operación de platinado (Renz, 1998)

El uso de sal de sodio de EDTA para ocultar la interferencia de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , y  $\text{Cu}^{2+}$  en determinaciones de cianuro fue propuesto (Kato, *et al*, 1981).

### *1.7.3. Pretratamientos probables para la remoción de contaminantes en los efluentes de electroplatinado*

El método más común y convencional para el mantenimiento del baño es la filtración (EPA Pollution Prevention Techniques, 1998). Casi todos los baños de platinado requieren de filtración para remover los sólidos suspendidos que pudieran adherirse a la superficie a tratar y causar un platinado rugoso.

Electrólisis o "falso platinado" es un método para reducir la masa de metales contaminantes en un baño de platinado mediante un panel falso. El platinado falso puede ser realizado directamente en el tanque del platinado. Durante el platinado falso, una densidad de corriente mucho más baja que la usada para el platinado normal es aplicada. La densidad de corriente precisa es determinada por el proceso y los contaminantes.

El tratamiento químico induciendo la precipitación de ciertos contaminantes es efectivo para algunos baños de platinado. Los carbonatos en baños de cianuro de potasio pueden ser precipitados con la adición de hidróxido de calcio. El sulfuro de sodio puede ser adicionado a baños de platinado de cianuro para precipitar metales tales como zinc o plomo. La precipitación se hace en un tanque de reserva y el precipitado es removido por filtración.

El tratamiento con carbón es un método común para reducir la contaminación orgánica en baños de platinado, pero puede solo consistir en sustituir ocasionalmente carbón por cartuchos normales de polipropileno en el equipo de filtración existente.

El intercambio iónico como tecnología para el mantenimiento del baño es limitado para la remoción de cationes de las soluciones de ácido crómico. Cationes, tales como cobre, zinc, o fierro, son introducidos dentro del baño de platinado ácidos. Estos son tolerados hasta una determinada concentración, por encima de la cual, la realización del platinado se afecta y el baño debe ser purificado o descargado. Para la purificación de ácido crómico, el intercambio iónico compite con la transferencia de iones y la electrólisis con membrana.

La transferencia de iones es una tecnología común con aplicaciones generalmente restringidas a los baños de platinado ácido y baños de anodización. El equipo puede ser externo o interno (EPA Pollution Prevention Techniques, 1998).

#### 1.7.4 Tecnologías de recuperación de químicos

La evaporación con sistemas atmosféricos y de vacío es la tecnología de recuperación de químicos más comúnmente usada en la industria del platinado. Los evaporadores atmosféricos son los más comunes, son relativamente baratos de adquirir, y fáciles de operar. Los evaporadores de vacío son mecánicamente más sofisticados y son más eficientes en la utilización de la energía. Estos son usualmente elegidos para aplicaciones donde las velocidades de evaporación son más grandes que 190-265 litros por hora. Adicionalmente, con los evaporadores de vacío, las pérdidas de agua como vapor pueden ser recuperadas como un condensado y re-utilizada en la planta.

El intercambio iónico puede ser empleado para remover selectivamente ciertos cationes de una corriente de enjuague. En cada caso, el intercambio iónico solo puede ser aplicado a corrientes relativamente diluidas y es mejor empleado en asociación con otras prácticas de recuperación de descargas convencionales.

La extracción eléctrica (electrowinning) es una bien conocida y común tecnología de recuperación. Esta es limitada, sin embargo, porque solo una porción del metal del proceso químico es recuperada, haciendo el regreso directo de la descarga del metal agotado usualmente imposible. La tecnología es generalmente barata tanto en la adquisición como en la operación. La extracción eléctrica es aplicada a descargas de fluidos, baños de procesos agotados, o regeneración de intercambio iónico, los cuales son relativamente concentrados con iones metálicos.

La electrodiálisis se emplea con mucho menos frecuencia para la recuperación de metales que otras tecnologías, tales, como el intercambio iónico o la evaporación. La aplicación más común de la electrodiálisis es la recuperación de níquel del agua de enjuague. Una ventaja única de esta tecnología es que se previene la entrada de las moléculas orgánicas al flujo concentrado y por lo tanto, no regresan al tanque del proceso, haciéndola particularmente adecuada para la recuperación de los fluidos del proceso en los cuales ocurre un incremento indeseable de orgánicos. (EPA Pollution Prevention Techniques, 1998).

El uso de membranas para filtración y concentración es un método prometedor dirigido a la remoción de cationes tóxicos metálicos y cromo hexavalente, porque estas operan a bajas temperaturas, no generan nuevo residuo, y tienen la capacidad de manejar grandes volúmenes (Rose, 1997).

La ósmosis inversa es una tecnología de filtración de membrana que ha sido aplicada a corrientes particulares de enjuague de un proceso o a una corriente mezclada de algunos procesos. El equipo de ósmosis inversa es usualmente más costoso que el intercambio iónico, y la calidad del agua reciclada es un poco más baja. (EPA Pollution Prevention Techniques, 1998)

Es también posible el tratamiento de aguas de enjuague de cromo con ósmosis inversa. La recuperación de agua fue determinada aproximadamente en un 91%. La recuperación de la inversión para 5m<sup>3</sup>/h, 5m<sup>3</sup>/d y 15m<sup>3</sup>/d en una planta de ósmosis inversa para la recuperación de agua-cromo, tratando el agua de enjuague con 1,840 mg/l de cromo, fue determinada en 7- 9.9 años. Consecuentemente, una planta de ósmosis inversa para recuperar cromo-agua no es económicamente atractiva. (Schoeman *et al*, 1992)

Una industria consultora ha estimado que debería ser técnicamente posible recuperar 80-90% de Cobre, 30-40% de Zinc, 90-95% de Níquel, y 70-75% de Cromo de los efluentes de platinado (Consultant, 1983).

Se utilizará la técnica de electrodiálisis para el presente trabajo, debido a su ventaja única de evitar el paso de moléculas orgánicas a la corriente del concentrado.

## 1.8. Toxicidad del cromo hexavalente, criterios de calidad del agua y normativa referente al cromo

### 1.8.1. Aspectos biológicos e intoxicación por Cromo

La ingestión excesiva de compuestos de  $\text{Cr}^{6+}$  provoca cambios patológicos. El Cromo Hexavalente se absorbe apenas un poco más que el Cromo Trivalente por el sistema digestivo. Sin embargo, los compuestos del  $\text{Cr}^{6+}$  son irritantes y corrosivos cuando son absorbidos por el tracto digestivo, la piel o los alvéolos de los pulmones. El efecto del Cromo se ha estudiado en animales y se ha demostrado que, a pesar de ser más soluble, el  $\text{Cr}^{6+}$  puede ser retenido en los pulmones por muchos años, esto es, efecto de bioacumulación (Perrault, 1995).

Los cromatos y los dicromatos provocan irritaciones fuertes de la piel y de las membranas mucosas. Es por esto que los trabajadores que manejan cantidades grandes de estas sustancias deben ser protegidos de polvos y vapores. La exposición continua a polvos que contienen cromatos y dicromatos provoca finalmente úlceras y perforación de la mucosa nasal. El contacto de cromato con heridas y abrasiones puede provocar ulceraciones graves. Frecuentemente se presentan dermatitis aún en pieles sanas.

En el cuerpo humano, el Cromo se deposita principalmente en los pulmones, los músculos, la grasa y la piel. Los estudios de la estructura de las células indican que casi la mitad del Cromo presente en el cuerpo se encuentra en los núcleos de las células. El Cromo se evacua principalmente con la orina.

Debido a la baja absorbabilidad del Cromo, la exposición aguda no provoca síntomas generalizados. Sin embargo, la inhalación de polvo y vapores de Cromo Hexavalente es irritante para las vías respiratorias superiores. Provoca estornudos, mocos nasales y congestión vascular. Pueden también ocasionar broncoespasmos, semejantes a un ataque asmático, que si son prolongados pueden causar la muerte.

La intoxicación crónica con Cromo produce síntomas locales más que síntomas generalizados. Los trabajadores de industrias que manejan cromatos frecuentemente presentan brotes característicos en las áreas expuestas de la piel. Estos brotes generalmente desaparecen espontáneamente. A veces, se presenta la formación de una úlcera crónica. Esto puede ser debido a la acción corrosiva directa del Cromo Hexavalente que penetra a través de la piel en heridas y abrasiones, lo cual lleva a formación de úlceras profundas de forma cónica que puede extenderse hasta los tendones o los huesos. Las úlceras son generalmente de forma circular, con un borde elevado y una base muy dura. La curación de las úlceras es lenta y quedan cicatrices muy grandes. Se han reportado ulceraciones de la mucosa nasal en trabajadores de la industria de cromado.

El Cromo Hexavalente es un químico carcinogénico. Exposiciones prolongadas del mismo producen carcinomas broncogénicos. Estos carcinomas se han observado frecuentemente en trabajadores de la industria de producción de dicromato de los minerales. Además de los estudios epidemiológicos en trabajadores, se han realizados estudios en laboratorio que han demostrado la carcinogenicidad del  $\text{Cr}^{6+}$  (Langard *et al.*, 1990; Levy *et al.*, 1986). Al igual que en los casos de otros carcinógenos metálicos, el mecanismo de la formación del cáncer no se conoce todavía.

### 1.8.2 Criterios de calidad del agua y normativa referente al Cromo

Existe una gran variación en las toxicidades de los metales a los diferentes organismos. Un metal puede ser muy tóxico para unas especies y no tanto para otras. En la Tabla 3 se presentan valores típicos de la toxicidad aguda del cromo para dos especies de pescados y para la *Daphnia* (Lankford *et al.*, 1990).

Tabla 3. Toxicidad aguda ( $\text{LC}_{50}$ , 96-h.) del  $\text{Cr}^{+6}$  en  $\mu\text{g/L}$ .

Metal	Pez tronco	<i>Daphnia</i>	Trucha
Cromo Hexavalente	43,100	6,400	69,000

Trama *et al.* (1960) resumen los resultados de los trabajos de investigación sobre la toxicidad del Cromo Hexavalente en peces, realizados hasta 1960. Se menciona que para la mayoría de las especies no se presenta toxicidad aguda a concentraciones de  $\text{Cr}^{6+}$  menores de 20  $\text{mg/l}$ , excepto en dos estudios en los cuales se

reporta toxicidad a niveles tan pequeños como 5 mg/L de Cr<sup>6+</sup>. La exposición prolongada, sin embargo, provoca cambios patológicos en las especies a concentraciones de Cromo Hexavalente tan pequeñas como 3 mg/L. También se menciona que los cromatos son extremadamente tóxicos para los microorganismos anaeróbicos.

En cumplimiento del Acta de Agua Limpia, la U.S. EPA ha establecido y publicado Criterios de Calidad del Agua (U.S. EPA, 1986) que establecen los niveles de contaminación que no afectan la vida acuática en los cuerpos de agua naturales. Están también incluidos los criterios para la protección de la salud humana basados en la ingestión del agua y consumo de pescado. En la Tabla 4 se presentan los criterios para la toxicidad aguda y crónica de cromo trivalente y hexavalente. Se observa que el criterio de toxicidad crónica tanto para aguas frescas como para marinas varía aproximadamente en cuatro órdenes de magnitud: para aguas frescas la toxicidad crónica varía desde 0.012 hasta 1,000 µg/L y para aguas marinas desde 0.025 hasta 560 µg/L respectivamente. La variación de la toxicidad aguda para aguas potables es un poco menor de dos rangos. Para aguas marinas ésta es de cuatro rangos. La toxicidad crónica en aguas potable para la mayoría de los metales depende mucho de la dureza. El aumento de la dureza reduce la toxicidad crónica de los metales. Este efecto es diferente para los diferentes metales. Por ejemplo, es mucho más acentuado para el caso del Cromo Trivalente que para el Zinc (Lankford, 1990). En la Tabla 4 se presentan los valores del criterio de toxicidad crónica para aguas frescas con una dureza de 100 mg/L y entre paréntesis para una de 50 mg/L de dureza, también se presentan las relaciones exponenciales para algunos metales. El efecto de la dureza sobre la toxicidad crónica, anteriormente mencionado, no se reporta para varios metales, entre ellos para el Cromo Hexavalente. Los criterios de toxicidad crónica son más estrictos que los de toxicidad aguda. Debido a que los criterios de toxicidad crónica consideran el contacto prolongado con los tóxicos, estos han servido de base para la elaboración de la normativa para el control de la contaminación.

Tabla 4. Criterios de calidad del agua para la toxicidad aguda y crónica de algunos metales (Adaptado de U.S. EPA, 1986; U.S. EPA, 1988).

Metal	Aguas potable		Agua marina		Pescado y Agua	Pescado
	Aguda	Crónica Dureza 100 mg/L	Aguda	Crónica		
Cromo (III)	1,700	210* (120)	10,300	-	170 mg/L	*
Cromo (VI)	16	11	1,100	50	50	-
Plomo	82	3.2 (1.3)	140	5.6	50	-
Arsénico (III)	360	190	69	36	-	-
Arsénico (V)	850	48	2,319	13	-	-
Cadmio	3.9	1.1 (0.66)	43	9.3	10	-
Plata	4.1	0.12	2.3	-	50	-
Mercurio	2.4	0.012	2.1	0.025	144 ng/L	146 ng/L

Notas:

1.		Todas las concentraciones en µg/L, al menos de que se especifique otra unidad de concentración.
2.	*	El nivel de Cromo(III) afecta los organismos en aguas frescas en forma diferente dependiendo de la Dureza del agua. La relación para Cr(III) es $e^{(0.8190 \ln D + 1.561)}$ .
3.	( )	El valor entre paréntesis corresponde a una Dureza de 50 mg/L.

Analizando la toxicidad del Cromo, se observa que la especie más tóxica para la vida acuática es el Cromo Hexavalente. Para aguas potables, la toxicidad crónica del Cromo Hexavalente es de 10 a 20 veces mayor que la del Cromo Trivalente, mientras que su toxicidad aguda es 106 veces mayor que la del Cromo Trivalente. En aguas marinas, la toxicidad aguda del Cromo Hexavalente es aproximadamente 10 veces mayor que la del Cromo Trivalente. La toxicidad crónica del Cromo Trivalente en aguas marinas no se ha establecido todavía. La toxicidad crónica del Cromo Hexavalente en aguas marinas es 4.5 veces menor que en aguas frescas. La toxicidad del Cromo Hexavalente es del mismo rango que la del Cobre. Solamente el Plomo (casi 4 veces), el Cadmio (10 veces), la Plata (2 rangos) y el Mercurio (3 rangos) son más tóxicos que el Cromo Hexavalente.

La U.S. EPA ha desarrollado guías para los límites permisibles en descargas industriales, los cuales pueden ser alcanzados con la aplicación de la mejor tecnología de tratamiento disponible (BAT, Best Available Treatment Technology). En 1981, basándose en evaluaciones de estas tecnologías, fueron determinados los valores alcanzables para varios metales pesados (Patterson, 1981; Lankford *et al.*, 1990). Estos valores se resumen en la Tabla 5, y se comparan con los valores de toxicidad crónica para aguas frescas. Se observa que todos los valores de concentraciones alcanzables por la mejor tecnología disponible son mayores que los valores de toxicidad crónica para una dureza de 100 mg/l. Cabe también mencionar que los estudios de tratabilidad para el caso de Cromo Trivalente se han hecho con concentraciones iniciales que varían de 50 a 350 mg/l y para el caso de Cromo Hexavalente no se especifican las concentraciones iniciales. En este último caso se menciona solamente que el valor de 50 µg/l es obtenido aplicando procesos de reducción ácida a cromo trivalente o intercambio iónico a un pH menor de 6.0.

En la Tabla 6 se presentan los LMP de Cromo Total según las normas ecológicas de diferentes países comparadas con las concentraciones residuales de Cr, obtenidas después del tratamiento del efluente de industrias curtidoras por coagulación y precipitación (adaptado de Alves *et al.*, 1993). En la mayoría de los países se controla el Cromo Total. Solamente en tres (Dinamarca, Holanda y Suiza) se especifica que el LMP se refiere al Cromo Trivalente. Se puede observar que las restricciones normativas en los diferentes países no son iguales. Para descargas a aguas superficiales, la concentración del Cromo Total se limita a niveles de 0.5 - 4.0 mg/L. En Holanda se ha fijado un LMP para el Cromo Trivalente de 0.05 mg/L, lo que constituye el LMP más estricto de las normativas presentadas. En el otro extremo está Austria, con LMP para Cromo Total de 4.0 mg/L.

Tabla 5. Comparación de los valores de las concentraciones de metales alcanzables con la mejor tecnología disponible con los de Toxicidad Crónica en agua frescas, con una Dureza de 100 mg/l.

Metal	Toxicidad Crónica para aguas frescas, a una Dureza de 100 mg/l, en µg/l	Concentración alcanzable con la mejor tecnología disponible, µg/l (Promedio de 30 días)
Cromo Trivalente	210	500
Cromo Hexavalente	11	50
Plomo	3.2	150
Cobre	12	400
Arsénico	190	200
Cadmio	1.1	100
Plata	0.12	100
Mercurio	0.012	3

Nota: Basándose en datos de sistemas a escala real, en el documento se menciona que para los valores máximos diarios se pueden esperar valores de 1.5 a 2.0 veces mayores que el valor correspondiente al promedio de 30 días.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En México, las restricciones de la concentración de Cromo Total se han establecido dependiendo del tipo de cuerpo receptor (NOM-001-ECOL/96). Para ríos cuya agua es utilizada en riego agrícola (tipo A), el LMP es de 1.0 mg/L como P.M. (promedio mensual) y de 1.5 mg/L como P.D. (promedio diario) Para ríos cuya agua es de uso público - urbano (tipo B) y para ríos con objetivo de protección de la vida acuática (tipo C), el LMP es de 0.5 mg/L como P.M. y de 1.0 mg/L como P.D. Para embalses naturales y artificiales cuya agua se utiliza en riego agrícola (tipo B), el LMP es de 1.0 mg/L como P.M. y de 1.5 mg/L como P.D. Para embalses naturales y artificiales de uso público -urbano (tipo C), el LMP es de 0.5 mg/L como P.M. y de 1.0 mg/L como P.D. En el caso de aguas costeras para explotación pesquera, navegación y otros usos (tipo A) y en el de estuarios (tipo C), el LMP es de 0.5 mg/L como P.M. y de 1.0 mg/L como P.D. Para aguas costeras de uso recreativo (tipo B), el LMP es de 1.0 mg/L como P.M. y de 1.5 mg/L como P.D. Cuando las aguas residuales tratadas se disponen en el suelo para riego agrícola (tipo A) la concentración de Cromo Total debe ser menor de 0.5 mg/L como P.M. y menor de 1.0 mg/L como P.D. Esto aplica de la misma manera para las descargas a humedales naturales.

Tabla 6. LMP de Cromo Total según las normas ecológicas de diferentes países versus las concentraciones residuales de Cr obtenidas después de tratamientos de efluentes de industrias curtidoras por coagulación y precipitación (adaptado de Alves *et al.*, 1993).

País	LMP de Cromo Total, mg/l		Cromo residual después de un tratamiento fisico-químico (mg/l)	Referencia
	Descargas a aguas superficiales	Descargas al alcantarillado		
Austria	4.0	15		
Brasil	0.5	0.5	0.3-1.5	Purdue Ind. Waste Conf. (1978)
Dinamarca	2.0*	2.0*		
España	2.0	4.0		
Francia	1.0	-		
Grecia	0.5	0.5	0.35	Roets (1983)
Holanda	0.05*	2.0*		
Italia	2.0	4.0		
Nueva Zenlanda	-	5-50	9.4-30.5	Hess (1984)
Polonia	-	0.5		
Portugal	2.0	2.0	5-20	Alves <i>et al.</i> (1993)
Reino Unido	2.0	5-10	3.4-4.5	Castanheira and Durao (1990)
Suiza	2.0*	2.0*		
México	0.5-1.0**	2.5 (P.M.)*** 5.00(P.D.)		

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 2. BASES TEÓRICAS DE UN DISEÑO EXPERIMENTAL

### 2.1. Introducción

Un experimento diseñado es una prueba o serie de pruebas en las cuales se inducen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema, de manera que sea posible observar e identificar las causas de los cambios en las respuestas de salida.

El proceso bajo estudio puede visualizarse mediante una combinación de maquinas, métodos, personas y otros recursos que transforman alguna entrada en una salida que tiene una o más respuestas observables ( $y_1, y_2$ ). Algunas de las variables del proceso  $x_1, x_2$  son controlables mientras que las otras  $z_1, z_2$  son incontrolables (aunque pueden ser controlables para los fines de una prueba). Entre los objetivos del experimento pueden incluirse:

1. Determinar cuáles variables tienen mayor influencia en la respuesta ( $y$ ).
2. Determinar el mejor valor de las  $x$ 's que influyen en  $y$ , de modo que  $y$  tenga casi siempre un valor cercano al valor nominal deseado.
3. Determinar el mejor valor de las  $x$ 's que influyen en  $y$ , de modo que la variabilidad de  $y$  sea pequeño.
4. Determinar el mejor valor de las  $x$ 's que influyen en  $y$ , de modo que se minimicen los efectos en las variables incontrolables.

Los métodos de diseño experimental tienen un cometido importante en el desarrollo de procesos y en la depuración de procesos para mejorar el rendimiento.

### 2.2. Aplicaciones del diseño experimental

Los métodos de diseño experimental tienen aplicación en muchas disciplinas. Es posible considerar a la experimentación parte del proceso científico y una de las formas en que aprendemos acerca de la forma en que funcionan los sistemas o procesos.

El diseño experimental es un medio de importancia crítica en el área de la ingeniería para mejorar el rendimiento de un proceso de manufactura. También se emplea extensamente en el desarrollo de nuevos procesos. La ampliación de técnicas de diseño experimental en un fase temprana del desarrollo puede dar por resultado:

- a. Mejora en el rendimiento del proceso.
- b. Menor variabilidad y mayor apego a los requerimientos nominales.
- c. Menor tiempo de desarrollo.
- d. Menores costos globales.

Los métodos de diseño experimental también tienen un objetivo importante en las actividades de diseño técnico (diseño de ingeniería), en los cuales se desarrollan nuevos productos y se mejoran otros ya existentes. Algunas aplicaciones del diseño experimental en el diseño técnico:

- ✓ Evaluación y comparación de diseños básicos.
- ✓ Evaluación de materiales alternativos.
- ✓ Selección de parámetros de diseño.



### 2.3. Directrices para el diseño de experimentos.

Para usar un enfoque estadístico al diseñar y analizar un experimento se requiere tener una idea clara de que es lo que se pretende, como se van a recopilar los datos y al menos una idea cualitativa de cómo se van a analizar.

a) **Comprensión y planteamiento del problema.**

Este punto pudiera ser un poco obvio; sin embargo, en la práctica no es sencillo darse cuenta de que existe un problema que requiere experimentación, ni diseñar un planteamiento claro y aceptable del mismo. Es necesario desarrollar todas las ideas sobre los objetivos del planteamiento. Suele ser importante solicitar la opinión del asesor y personal operativo. Un planteamiento claro del problema contribuye a menudo en forma sustancial a un mejor conocimiento del fenómeno y de la solución final del problema.

b) **Elección de factores y niveles.**

El experimentador debe elegir los factores que variarán en el experimento, los intervalos de dicha variación y los niveles específicos a los cuales se hará el experimento. También es importante la forma en la que se controlarán estos factores para mantenerlos en los valores deseados, y como se les medirá. Es importante investigar todos los factores que pueden ser de interés, y no depender demasiado de la experiencia pasada, sobre todo en las primeras etapas de la experimentación o cuando el proceso no está muy avanzado. Cuando el objetivo es el escrutinio de factores o la caracterización del proceso, suele ser mejor mantener bajo el número de niveles de los factores (lo más común es usar dos niveles).

c) **Selección de la variable de respuesta.**

Al seleccionar la respuesta a la variable dependiente, el experimentador debe estar seguro de que la respuesta que se va a medir realmente provea información útil acerca del proceso de estudio. Con mayor frecuencia, el promedio o la desviación estándar (o ambos) de la característica medida serán la variable de respuesta. La capacidad de medición (o el error de medición) también es un factor importante. Si la capacidad de medición es deficiente, solo puede esperarse que el experimento detecte efectos relativamente grandes de los factores; en caso contrario deben hacerse repeticiones.

d) **Elección del diseño experimental.**

Para elegir el diseño es necesario considerar el tamaño muestral (número de repeticiones), seleccionar un orden adecuado para los ensayos experimentales, y determinar si hay implicado bloqueo u otras restricciones de aleatorización.

Es necesario tener presentes los objetivos experimentales al seleccionar el diseño. En muchos experimentos de ingeniería se sabe de antemano que algunos factores producen respuestas diferentes. Consecuentemente, hay interés de identificar que factores causan esta diferencia y en estimar la magnitud del cambio de la respuesta.

e) **Realización del experimento.**

Cuando se realiza el experimento, es vital vigilar el proceso cuidadosamente para asegurar que todo se haga conforme a lo planeado. En esta fase, los errores en el procedimiento suelen anular la validez experimental. La planeación integral es decisiva para el proceso.

f) **Análisis de datos:**

Deben emplearse métodos estadísticos para analizar los datos, de modo que los resultados y conclusiones sean objetivos más que apreciativos. Si el experimento se diseñó correctamente y si se han realizado conforme al diseño, los métodos estadísticos que se requieren no son complicados.

Hay que tener en cuenta que los métodos estadísticos no pueden probar que un factor (o varios factores) tienen un efecto particular. Solo proporcionan directrices para la veracidad o validez de los resultados. Los métodos estadísticos, aplicados adecuadamente, no permiten probar algo experimentalmente, solo hacen posible obtener el probable error de una conclusión, o asignar un nivel de confiabilidad a los resultados. La principal ventaja es que agregan objetividad al proceso de toma de decisiones. Las técnicas estadísticas, aunadas a un buen conocimiento técnico del proceso y al sentido común, suelen llevar a conclusiones razonables.

g) Conclusiones y recomendaciones.

Una vez que se han analizado los datos, el experimentador debe extraer conclusiones prácticas de los resultados y recomendar un curso de acción. También se deben realizar corridas de seguimiento y pruebas de confirmación para validar las conclusiones del experimento (Montgomery, 1993).

## 2.4. Introducción a los diseños factoriales

### 2.4.1. Principios básicos y definiciones

Muchos experimentos se llevan a cabo para estudiar los efectos producidos por dos o más factores. Puede mostrarse que en general los diseños factoriales son los más eficientes para este tipo de experimentos. Por diseño factorial se entiende aquel en el que se investigan todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores en cada ensayo completo o réplica del experimento. Por ejemplo si existen "a" niveles del factor A y "b" niveles del factor B, entonces cada réplica del experimento contiene todas las combinaciones de los tratamientos. A menudo, se dice que los factores están cruzados cuando éstos se arreglan en un diseño factorial.

El efecto de un factor se define como el cambio en la respuesta producida por un cambio en el nivel del factor. Con frecuencia, éste se conoce como *efecto principal* porque se refiere a los factores de interés primordiales del experimento. Por ejemplo consideremos los datos de la tabla 7. El efecto principal del factor A podría interpretarse como la diferencia entre la respuesta promedio en el primero y segundo nivel de ese factor. Numéricamente

$$A = (40 + 52)/2 - (20+30)/2 = 21$$

En otras palabras, incrementar el factor A del nivel 1 al nivel 2 produce un cambio en la respuesta promedio de 21 unidades.

Tabla 7  
Diseño factorial de 2 factores

Factor A	Factor B	
	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>
A <sub>1</sub>	20	30
A <sub>2</sub>	40	52

Si los factores tienen más de dos niveles, el procedimiento anterior debe ser modificado ya que las diferencias entre las respuestas promedio pueden expresarse de muchas formas.

### 2.4.2. Ventaja de los factoriales

Las ventajas de los diseños factoriales pueden ilustrarse fácilmente. Supongamos que se tienen dos factores A y B, cada uno con dos niveles. Estos niveles se representan mediante A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub>. La información acerca de ambos factores puede obtenerse variando un factor a la vez como se muestra en la tabla 8. El efecto de variar el factor A está dado por  $A_2B_1 - A_1B_2$ . A consecuencia de que existe error experimental, es conveniente realizar, por ejemplo, dos observaciones de cada combinación de tratamientos y hacer una estimación de los efectos usando las respuestas promedio. Por lo tanto, se requiere un total de seis observaciones.

Tabla 8  
Combinaciones de un diseño factorial de 2 factores con 2 niveles de variación.

Factor A	Factor B	
	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>
A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub> B <sub>1</sub>	A <sub>1</sub> B <sub>2</sub>
A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub> B <sub>1</sub>	

Si se hubiese realizado un experimento factorial, adicionalmente se habría recurrido a la combinación de tratamientos  $A_2B_2$ . Así, usando solo cuatro observaciones pueden calcularse dos estimaciones del efecto de A,  $A_2B_1 - A_1B_1$  y  $A_2B_2 - A_1B_2$ . En forma similar, se pueden dos estimaciones del efecto B. Estas estimaciones podrían promediarse para producir efectos principales promedio que tienen la misma precisión que los del experimento de un factor, pero requieren tan solo de cuatro observaciones y podría decirse que la eficiencia relativa del diseño factorial para el experimento de un factor a la vez  $6/4 = 1.5$ . Por lo general esta eficiencia relativa aumenta con el número de factores, tal como se muestra en la figura 14.

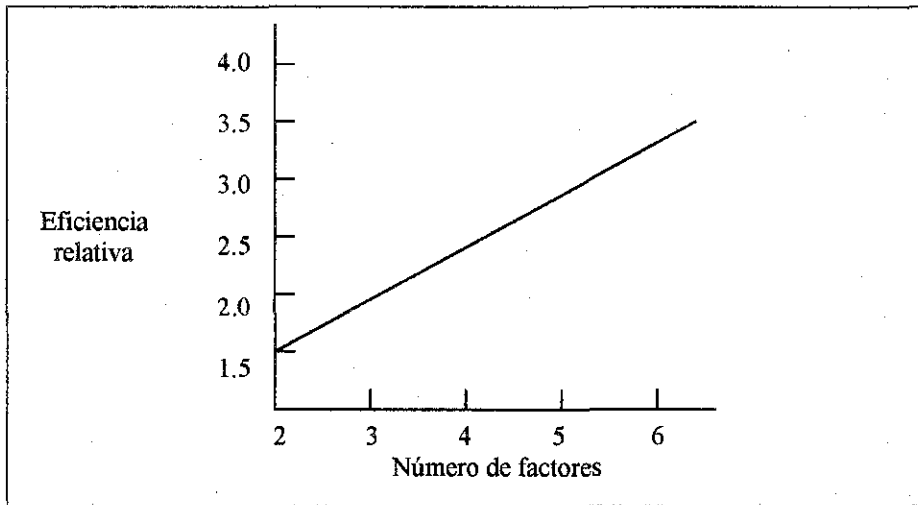


Figura 14  
Eficiencia relativa de un diseño factorial para un experimento de un factor a la vez (niveles de dos factores).

Ahora supongamos que existe interacción. Si el primer diseño considerado indica que  $A_1B_1$  y  $A_2B_1$  dan mejor respuesta que  $A_1B_2$ ; una conclusión lógica es que  $A_2B_2$  sería aun mejor. Sin embargo, si hay interacción, al hacer esta conclusión se incurre en un serio error.

Se concluye que los diseños factoriales poseen algunas ventajas. Son más eficientes que los experimentos de un factor a la vez. Más aún, los diseños factoriales son necesarios cuando alguna interacción puede estar presente, con el propósito de evitar hacer conclusiones que sean engañosas. Finalmente, los diseños factoriales permiten estimar los efectos de un factor en los diversos niveles de los otros factores, produciendo conclusiones que son válidas sobre toda la extensión de las condiciones experimentales.

### 2.4.3. Diseño factorial $3^k$

Este es un diseño que consta de  $k$  factores con tres niveles cada uno. Los factores y las interacciones se representan mediante letras mayúsculas. Los tres niveles de los factores pueden referirse como nivel inferior, intermedio y superior. Estos niveles se representan mediante los dígitos  $-1$  (nivel inferior),  $0$  (intermedio) y  $1$  (superior). Cada combinación de tratamientos de un diseño  $3^k$  se presenta mediante  $k$  dígitos, donde primero indica el nivel de A, el segundo señala al nivel de B y el  $k$ -ésimo dígito, el nivel del factor K.

El experimentador preocupado por la curvatura en la función de respuesta a menudo considera el diseño  $3^k$ . La adición de un tercer nivel permite modelar con una relación cuadrática la relación entre la respuesta y cada factor. Sin embargo, es necesario considerar dos puntos:

1. El diseño  $3^k$  no es el mejor medio para modelar una relación cuadrática; los diseños de superficie de respuesta son mejores alternativas.
2. Un diseño factorial aumentado con puntos centrales, es un excelente medio para obtener una indicación de curvatura. Permite mantener reducidos el tamaño y la complejidad del diseño y al mismo tiempo obtener cierta proporción de curvatura.

En el diseño experimental  $3^3$ , se tiene un arreglo del tipo mostrado en tabla 15.

Tabla 15  
Combinaciones de tratamientos en un diseño  $3^3$

	X1	X2	X3
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	0
3	-1	-1	1
4	-1	0	-1
5	-1	0	0
6	-1	0	1
7	-1	1	-1
8	-1	1	0
9	-1	1	1
10	0	-1	-1
11	0	-1	0
12	0	-1	1
13	0	0	-1
14	0	0	0
15	0	0	1
16	0	1	-1
17	0	1	0
18	0	1	1
19	1	-1	-1
20	1	-1	0
21	1	-1	1
22	1	0	-1
23	1	0	0
24	1	0	1
25	1	1	-1
26	1	1	0
27	1	1	1

Las 27 combinaciones de tratamientos tienen 26 grados de libertad. Cada efecto principal tiene 2 grados de libertad, cada interacción de dos efectos tiene 4, y la interacción de tres factores tiene 8 grados de libertad.

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 3.1. Reactivos y Soluciones.

En el presente estudio, la composición de la solución se limitará a la presencia del ion cromato y su correspondiente catión.

Preparación de solución sintética de cromo hexavalente:

- Se utilizó Dicromato de Potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) de 99.7% de pureza, marca Baker y agua desionizada de una conductividad de 5-50  $\mu S/cm$ .

Preparación de solución - blanco:

- Se utilizó Cloruro de Sodio (NaCl), de 99% de pureza, marca Baker y agua desionizada.

Reactivo para disminuir el pH

- Se utilizó ácido clorhídrico (HCl) concentrado, de 37.9 % de pureza, marca Baker.

#### 3.2. Instalación Experimental

##### 3.2.1. Descripción

El equipo utilizado en el presente estudio es un equipo de Electrodiálisis Reversible marca IONICS, modelo Aquamite I. La figura 16 muestra el equipo utilizado, cuyas características principales se describen a continuación:

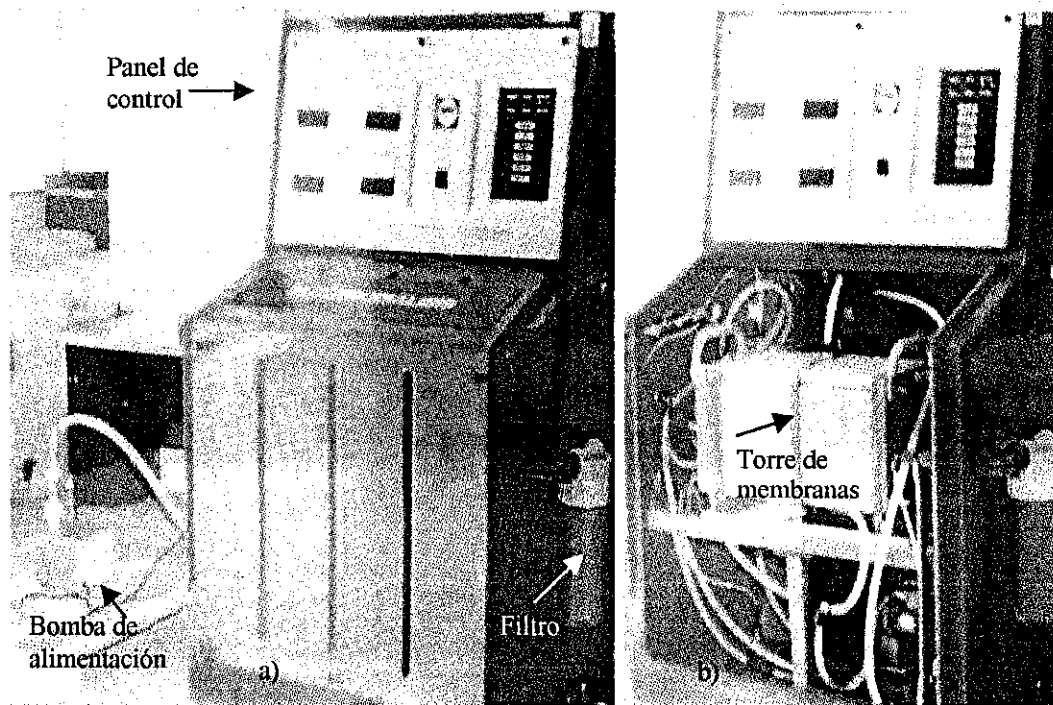


Figura 16  
Equipo de Electrodiálisis Reversible (EDR):  
a) aspecto exterior, b) aspecto interior

La torre de membranas utilizadas en este trabajo tiene un arreglo de 2 etapas eléctricas y 4 etapas hidráulicas (2 etapas hidráulicas por cada etapa eléctrica), tres electrodos y sus respectivos compartimentos, este arreglo se encuentra ensamblado por compresión con dos de platos metálicos mediante tornillos, tal como se muestra en la figura 17 a).

Dos electrodos se localizan al final de cada lado de la torre de membranas y un electrodo se localiza en el centro de la torre, los electrodos son de platino recubiertos de columbio. La figura 17 b) muestra este arreglo.

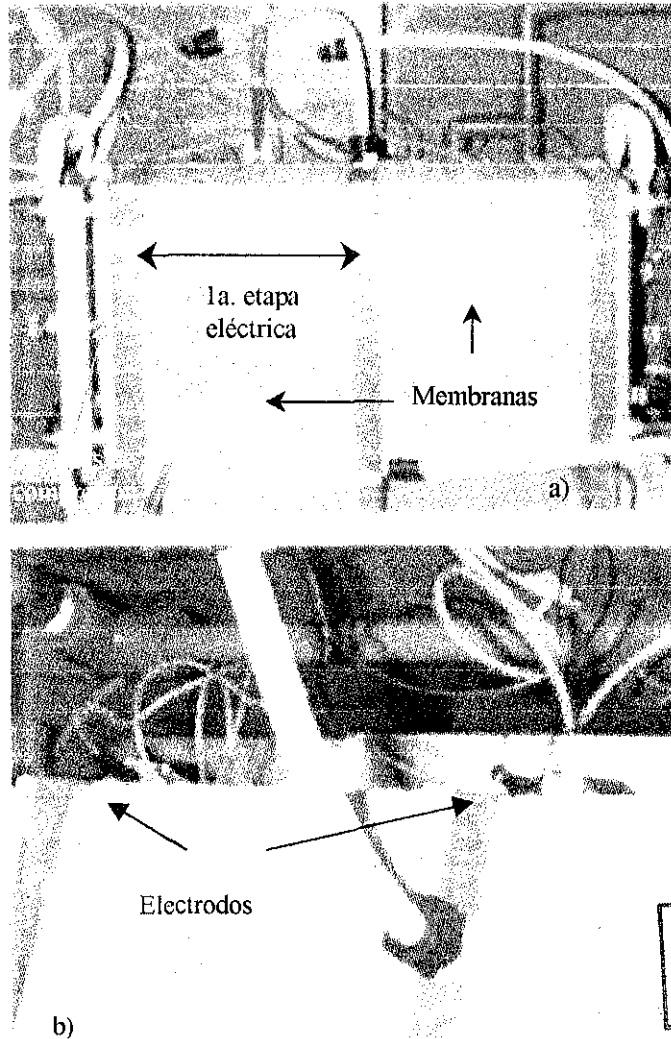


Figura 17  
Torre de membranas: a) vista frontal, b) vista superior

Las membranas utilizadas en la torre de membranas son: membranas aniónicas marca Ionics tipo 204-SZRA-412 y membranas catiónicas marca Ionics tipo 61-AZL -386. La etapa eléctrica 1 cuenta con 134 pares de membranas y la etapa 2 con 154 pares. Cada par de membranas está formado por una membrana catiónica, una aniónica, un espaciador catiónico y uno aniónico. Estas membranas son homogéneas de tamaño de poro medio que tienen una capacidad de transferencia iónica de 2.3 y 2.4 meq/ gramo de resina seca respectivamente.

Las membranas aniónicas están conformadas de una matriz de acrílico (copolímero de metil acrilato y acronitrilo), por su parte las membranas catiónicas están conformadas por una matriz modalcrilica (copolímero de cloruro de vinilo y acrilonitrilo), las dos membranas tienen dimensiones de 23x25.5 cm, con un espesor de 0.5 mm. La tabla 9 presenta las principales características de estas membranas.

Tabla 9. Propiedades de las membranas

Características	Tipo de membrana	
	61-AZL-386	204-SZRA-412
Peso, mg/cm <sup>2</sup>	13.7	13.7
Espesor, mm	0.5	0.5
Resistencia a la presión, psi	75	150
Contenido de agua basado en la humedad de la resina, %	2.3	2.4

### 3.3. Diseño Experimental

El diseño experimental tiene como bases las directrices descritas en el capítulo 2:

#### 3.3.1. La comprensión y planteamiento del problema:

Basándose en el objetivo general del presente trabajo, el planteamiento se llevó a cabo mediante el análisis de los principales factores que influyen en el proceso de electrodiálisis, ya que por medio de la comprensión del efecto individual producido en la respuesta, es más fácil entender y controlar sus efectos, a continuación se hace un análisis descriptivo de cada uno de los factores identificados:

##### - Corriente Eléctrica:

La corriente eléctrica es directamente proporcional al potencial aplicado, el voltaje, e inversamente proporcional a la resistencia ( $I=V/R$ ) o directamente proporcional a la conductividad,  $C$ , ya que  $C=1/R$ .

De la ley de Faraday, la eficiencia del proceso es directamente proporcional a la corriente eléctrica. Entonces ésta será directamente proporcional al potencial y a la conductividad.

##### - Concentración de la solución:

Con el aumento de la concentración del cromo aumenta la conductividad, por lo cual la eficiencia del proceso debe de aumentar. Sin embargo, de acuerdo a la ley de Faraday, la eficiencia del proceso es inversamente proporcional a la normalidad de la solución en g-eq/l. Entonces, es importante determinar el efecto de la concentración del cromato en la solución sobre la eficiencia debido a su aportación a la conductividad de la solución.

La conductividad de la solución es función de su composición y la concentración de las sustancias involucradas en las reacciones electroquímicas.

La concentración de las sustancias involucradas en la reacción influyen sobre el proceso no solamente considerando el aspecto electro-químico, sino que también a través del mecanismo de la diálisis a través de las membranas. En este fenómeno son de importancia el gradiente químico y las características de las membranas. En el presente estudio se considerará solamente el primero ya que se trabajará solamente con un tipo de membranas. Un alto gradiente químico puede provocar deterioro más rápido de las membranas, lo cual será una limitante en la determinación del rango de variación de la concentración del cromato en el afluente para el tipo de membranas utilizado

##### - Temperatura :

La temperatura influye sobre la conductividad. Con el aumento de la concentración de los solutos (iones) y la temperatura, aumenta la conductividad, traduciéndose en una mayor movilidad de los iones que pudieran afectar a la eficiencia positivamente.



pH:

En la solución también estarán presentes los iones  $H^+$  y  $OH^-$  resultado de la disociación del agua. La cantidad de los iones  $H^+$  y  $OH^-$  se medirá con el parámetro pH. El pH del influente dependerá del pH del agua desionizada utilizada para la preparación de la solución sintética y de la disociación de la sal crómica utilizada a un determinado nivel de concentración. Diferentes pH de la solución sintética pueden provocar diferencias en la conductividad de la solución a una misma concentración del cromo hexavalente, por lo cual es importante controlar el pH del agua de preparación y del afluente.

Por otro lado, las descargas que contienen cromato generalmente son ácidas y contienen algún ácido mineral. Esta presencia se puede simular adicionando ácido a la solución sintética del cromo hexavalente. Como en el caso anterior, habrá que analizar el efecto del pH sobre la conductividad, de allí sobre la corriente eléctrica y de allí sobre la eficiencia, considerando también que el aumento de pH provoca aumento en la normalidad de la solución, lo cual disminuye la eficiencia.

Electrodos:

El material del que están elaborados los electrodos y sus características también influyen sobre las transformaciones químicas y la efectividad del proceso de electrodiálisis. En el presente estudio se utilizará solamente un tipo de electrodos.

Caudal del afluente y la presión:

Según la ley de Faraday la eficiencia del proceso es inversamente proporcional al caudal. El equipo disponible de electrodiálisis tiene medidor de caudal y de la presión en la entrada. La precisión del manómetro es mayor, por lo cual las variaciones del caudal se controlarán a través del control de los valores de la presión, obteniendo la correlación  $Q = f(P)$ . La presión suministrada es determinada para permitir el paso del agua por el filtro preliminar y por los canales entre las membranas. La presión máxima está limitada por las características de las membranas.

### 3.3.2. Elección de factores y niveles:

De lo anterior se establecen las siguientes variables independientes para el estudio:

Concentración inicial  
Potencial  
Presión  
pH  
Temperatura

Durante la elección de variables para el diseño experimental no se consideraron a las variables pH y temperatura, debido a las siguientes razones: Un estudio que incluya la variabilidad de pH se traduce en consumo de reactivos, ocasionando que se incrementen los costos de remoción; por lo que respecta a la temperatura, esta no se incluyó debido a que la estructura de las membranas no permiten analizar esta variable a un valor superior de  $48^{\circ}C$ , además de que un aumento de temperatura requiere de equipos de calentamiento, que al igual que en el caso de la variable pH, ocasionan que se incrementen los costos de remoción. Es necesario mencionar que la factibilidad económica es un aspecto que se debe considerar en todo estudio.

Se establecieron dos niveles de variación debido a que son prácticos para iniciar la caracterización del proceso de electrodiálisis. Los niveles se asignaron como se muestra en la tabla 10:

Tabla 10  
Tabla codificada de dos niveles por factor

<b>Factor</b>	<i>Nivel</i>	
	<i>Inferior</i>	<i>Superior</i>
<i>Concentración</i>	-1	1
<i>Presión</i>	-1	1
<i>Voltaje</i>	-1	1

Es necesario mencionar, que la asignación de niveles no se hizo en forma equidistante, debido a que si bien en el caso del potencial aplicado (I), el equipo nos permite variar el voltaje aplicado, estas variaciones se encuentran ya establecidas de forma arbitraria en valores previamente asignados por el fabricante (IONICS); por otra parte la variación de la presión esta en función del caudal y la única manera de ajustarlo es mediante las revoluciones de la bomba de alimentación, la cual carece de alguna manecilla de ajuste fino para controlar en forma precisa las variaciones, y por último la concentración, en esta variable no se establecieron inicialmente los niveles debido a que uno de los objetivos era determinar la capacidad máxima de operación de las membranas con respecto a la concentración de entrada, es decir, se empezó a trabajar inicialmente con 50 ppm y se aumento gradualmente la concentración hasta observar el efecto de saturación en las membranas, una vez determinado este valor, se seleccionaron los niveles más representativos para hacer el diseño experimental, los valores seleccionados son los mostrados en la tabla 11.

Tabla 11  
Asignación de valores por niveles para cada factor

<b>Factor</b>	<i>Nivel</i>	
	<i>Inferior</i>	<i>Superior</i>
<i>Concentración(mg/L)</i>	42.82	121.75
<i>Presión(lb/pulg<sup>2</sup>)</i>	10.00	22.00
<i>Voltaje(Volts)</i>	54.60	181.00

### 3.3.3. Selección de la variable de respuesta:

Los parámetros de respuesta son la eficiencia del proceso y la concentración del cromo hexavalente en el producto.

### 3.3.4. Elección del diseño experimental:

Como dentro del presente estudio es muy importante determinar la correlación de la respuesta (remoción) con cada uno de los factores, así como la correlación de la respuesta con el conjunto de factores, se determino utilizar un diseño factorial, por las siguientes razones:

- Los diseños factoriales son necesarios cuando alguna interacción puede estar presente, con el propósito de evitar hacer conclusiones que sean engañosas.
- Los diseños factoriales permiten estimar efectos de un factor en diversos niveles de los otros factores, produciendo conclusiones que son válidas sobre toda la extensión de las condiciones experimentales.
- Tienen la misma precisión que los experimentos de un factor a la vez.
- Son más eficientes que los experimentos de un factor a la vez.

### 3.3.5. Realización del experimento:

Se llevó a cabo un experimento factorial  $2^3$ , el cual consta de 8 experimentos, de acuerdo al arreglo siguiente:

Tabla 12  
Arreglo factorial  $2^3$

No. Corridas	Concentración (mg/L)	Presión (lb/pulg <sup>2</sup> )	Voltaje (Volts)
1	42.82	10	54.6
2	42.82	10	181
3	42.82	22	54.6
4	42.82	22	181
5	121.75	10	54.6
6	121.75	10	181
7	121.75	22	54.6
8	121.75	22	181

- a) Todas las corridas se realizaron en modo continuo para cada nivel de concentración con una duración de 10 minutos por corrida, al inicio de la corrida se permitía la estabilización del equipo durante los primeros 10 minutos, además de que esto nos permitía asegurarnos que no hubiera interferencias por el agua de enjuague previa.

Las corridas se hicieron en forma progresiva de concentración de cromo hexavalente aplicando voltajes de 181 y 54.6 volts para cada nivel de presión (10 y 22 psi), manteniendo constantes la temperatura y el pH. Al inicio de cada corrida por nivel de concentración de cromo hexavalente se efectuaron corridas en la etapa eléctrica 2 utilizando una solución de Cloruro de Sodio (NaCl) de conductividad similar a la de la solución de cromo hexavalente, para establecerlas como solución blanco. Todas las corridas con solución sintética de cromo hexavalente se realizaron utilizando únicamente la primera etapa eléctrica, dejando la segunda etapa eléctrica para realizar las corridas con la solución blanco y la obtención de agua desionizada para las corridas posteriores.

- b) Para analizar el efecto del pH y la temperatura en cada nivel de concentración se hicieron corridas independientes para cada factor. Para las corridas de pH se utilizó HCl concentrado para bajar el pH de la solución (el rango de variación de pH fue de 4.7 a pH 1 aproximadamente, ya que por debajo de pH 1 se podía dañar al equipo seriamente), todas las corridas de variación de pH se realizaron manteniendo constantes la presión (17.5 psi) y el voltaje (116 volts), y la temperatura (20°C aproximadamente). Para analizar el efecto de la temperatura se utilizó un calentador eléctrico para elevar la temperatura a 30 y 40°C. Todas las corridas de variación de temperatura se hicieron manteniendo constantes la presión (17.5 psi) y el voltaje (116 volts) y el pH (4.1-4.7).

Al final de cada corrida se recolectaba una muestra de 30-50 ml aproximadamente de la línea del producto (corriente desmineralizada) para proceder al análisis de determinación de cromo hexavalente mediante la técnica colorimétrica descrita en el anexo C.

Las corridas se deben llevar a cabo bajo las siguientes condiciones:

- El material y equipo de partida para el primer experimento debe ser forzosamente el que se utilice hasta el experimento final.
- Los reactivos a utilizar deben existir en suficiente cantidad para no utilizar otros.
- Se debe procurar trabajar hasta lo mas posible en condiciones similares absolutamente todas las corridas.
- Los experimentos no deben realizarse en orden progresivo o numérico, sino en orden aleatorio.

### 3.3.6 *Procesamiento de datos*

Los datos obtenidos (resultados) fueron analizados mediante el Software STATISTICA v. 5.1, para Windows.

### 3.4. *Determinación de la eficiencia de corriente eléctrica a través de la torre de membranas.*

Como se menciona anteriormente, un aspecto importante dentro de este estudio es la factibilidad económica, motivó por el cual se analiza la eficiencia de corriente eléctrica, ya que esta es la fuerza motriz del proceso de electrodiálisis. El objetivo de este análisis es establecer una correlación entre la eficiencia de corriente eléctrica y las variables independientes.

- La determinación de la eficiencia de corriente se realizó mediante la ecuación 4d.

### 3.5. *Método analítico*

- Método colorimétrico para la determinación de Cromo Hexavalente por el método de 1,5-Difenilcarbazida. 3500-Cr del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA-AWWA-WPCF, 1993).

### 3.6. *Equipos de medición y control*

- Medidor digital de conductividad ( $\mu\text{S}$ ) y temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ): marca Conductronic, modelo PC18
- pHmetro: marca Cole Parmer, modelo 5938-00
- Equipo para calentamiento de la solución: Calentador eléctrico, marca HAAKE, modelo F1
- Multiamperímetro: medidor digital de corriente, marca Tech, modelo TC-101.

#### 4. RESULTADOS OBTENIDOS E INTERPRETACION

La tabla 13 muestra los resultados obtenidos de acuerdo al diseño factorial 2<sup>3</sup>:

Tabla 13  
Resultados obtenidos del arreglo factorial 2<sup>3</sup>

No. Corridas	Concentración (mg/L)	Presión (lb/pulg <sup>2</sup> )	Voltaje (Volts)	[Cr <sup>+6</sup> ] <sub>producto</sub> (mg/L)	Remoción (%)
1	42.82	10	54.6	0.529	98.73
2	42.82	10	181	0.020	99.95
3	42.82	22	54.6	1.340	96.77
4	42.82	22	181	0.570	98.63
5	121.75	10	54.6	22.58	78.99
6	121.75	10	181	22.48	81.45
7	121.75	22	54.6	34.91	71.32
8	121.75	22	181	30.438	75.00

4.1. Aplicación del diseño experimental tipo factorial 2<sup>3</sup> con interacciones entre factores y como variable dependiente la remoción.

Los resultados se presentan en la tabla 14 (Efectos Estimados), y Tabla 15 (Coeficientes de Regresión).

Tabla 14  
Análisis de efectos estimados del diseño factorial 2<sup>3</sup> con interacciones entre los factores, siendo la remoción la variable dependiente

ESTADÍSTICAS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL	ANÁLISIS DE EFECTOS ESTIMADOS					
	R <sup>2</sup> = 0.9999 Factorial 2 <sup>3</sup> , 1 Bloque, 8 corridas Cuadrado Medio Residual = 0.04205					
Factor	Efecto	Error estándar	Prueba estadística de F	Nivel de confianza p	-95% Limite de Confianza	95% Limite de Confianza
Constante	87.6050*	0.0725		0.0005*	86.6838	88.5262
(1) CONCENTRACIÓN	-21.8300*	0.1450	22665.85*	0.0042*	-23.6724	-19.9876
(2) PRESIÓN	-4.3500*	0.1450	900.00*	0.0212*	-6.1924	-2.5076
(3) VOLTAJE	2.3050*	0.1450	252.70*	0.0399*	0.4626	4.1474
1*2	-2.7100*	0.1450	349.30*	0.0340*	-4.5524	-0.8676
1*3	0.7650	0.1450	27.83	0.1192	-1.0774	2.6074
2*3	0.4650	0.1450	10.28	0.1924	-1.3774	2.3074

Interpretación de la tabla de efectos estimados (tabla 14):

- Con el diseño factorial 2<sup>3</sup> observamos un valor de R<sup>2</sup> = 0.99994, esto se puede explicar al solo trabajar con los niveles de concentración donde no se observaban los efectos de saturación de las membranas. En este rango, la presión tiene un efecto significativo tanto en forma individual (lineal) como en la forma de interacción con la concentración, lo cual se puede observar de los valores obtenidos de F y el nivel de confianza.

- Se observa en este modelo, que el Cuadrado Medio Residual (CM residual) tiene un valor de 0.04205. También se puede observar en este modelo que la variabilidad de la remoción en un 99.99%, se debe a los factores concentración, presión y voltaje, que influyen significativamente en la variable dependiente, tal y como se observa por los valores obtenidos de F y el nivel de confianza.
- Al cuantificar la magnitud de los efectos por factor, se observa que la concentración es el factor que más influye en la remoción con un valor de -21.83, es decir tiene un efecto negativo importante; el factor que le sigue en influencia es la presión con un valor de -4.35, es decir tiene un efecto negativo sobre la remoción (este efecto no es apreciable en el modelo del diseño factorial 3<sup>3</sup>) y la interacción de la concentración \*voltaje tiene un efecto negativo en la variable dependiente aún mas significativo que el mismo efecto del factor voltaje, cuyo coeficiente es 2.305 y su efecto es positivo..
- Los efectos descritos en el párrafo anterior se pueden observar en las gráficas 19,20 y 21.

Tabla 15

Coefficientes de Regresión del diseño factorial 2<sup>3</sup> con interacciones entre factores, siendo la remoción la variable dependiente.

ESTADÍSTICAS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL	COEFICIENTES DE REGRESIÓN					
	R <sup>2</sup> = 0.9999 Factorial 2 <sup>3</sup> , 1 Bloque, 8 corridas Cuadrado Medio Residual =0.04205					
Factor	Coefficiente de Regresión	Error estándar	t(1)	p	-95% Limite de Confianza	95% Limite de Confianza
Constante	109.1230	0.6748	161.6890	0.0039	100.5477	117.6984
(1) CONCENTRACIÓN	-0.2031	0.0062	-32.4781	0.0195	-0.2825	-0.1236
(2) PRESIÓN	0.0361	0.0358	1.0070	0.4977	-0.4199	0.4921
(3) VOLTAJE	-0.0042	0.0040	-1.0356	0.4888	-0.0556	0.0473
1*2	-0.0057	0.0003	-18.6897	0.0340	-0.0096	-0.0018
1*3	0.0002	0.0000	5.2759	0.1192	-0.0002	0.0005
2*3	0.0006	0.0001	3.2069	0.1924	-0.0018	0.0030

Interpretación de la tabla de los coeficientes de regresión (tabla 15):

- La ecuación que correlaciona los datos es la siguiente:

$$R = 109.1230 - 0.2031 * C + 0.0361 * P - 0.0042 * V - 0.0057 * C * P + 0.0002 * C * V + 0.0006 * P * V$$

Donde : R= remoción de Cr<sup>+6</sup>; %

C= concentración de Cr<sup>+6</sup> en la solución de entrada; mg/L

P= Presión de entrada a la torre de membranas; psi

V= Voltaje; volts

4.1.2. Análisis de las gráficas obtenidas del diseño experimental 2<sup>3</sup>

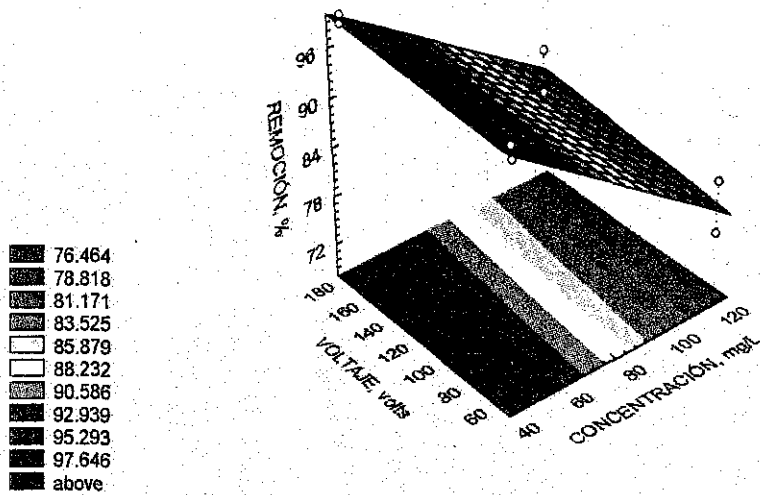
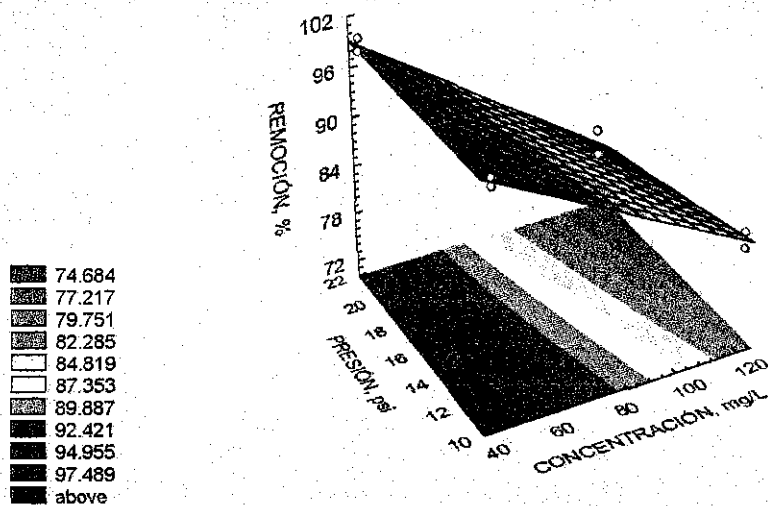


Figura 18  
Gráfica de remoción de Cr<sup>+6</sup> en función de la concentración y el voltaje a presión constante = 17.5 psi, del diseño experimental 2<sup>3</sup>. (niveles de concentración de 42-121 ppm)

- De la figura 18, se aprecia que la concentración es el factor que más influye en la remoción y se observa un ligero efecto del voltaje sobre la remoción.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 19  
Gráfica de remoción de Cr<sup>+6</sup> en función de la concentración y de la presión a voltaje constante = 116 volts, de diseño experimental 2<sup>3</sup> (niveles de concentración de 42-121 ppm)

- En esta gráfica (figura 19) podemos observar que la presión influye de manera apreciable sobre la remoción y que conforme disminuimos la presión la remoción de  $\text{Cr}^{6+}$  aumenta. sin embargo es necesario destacar que el factor concentración sigue siendo el factor que más influye sobre la remoción.

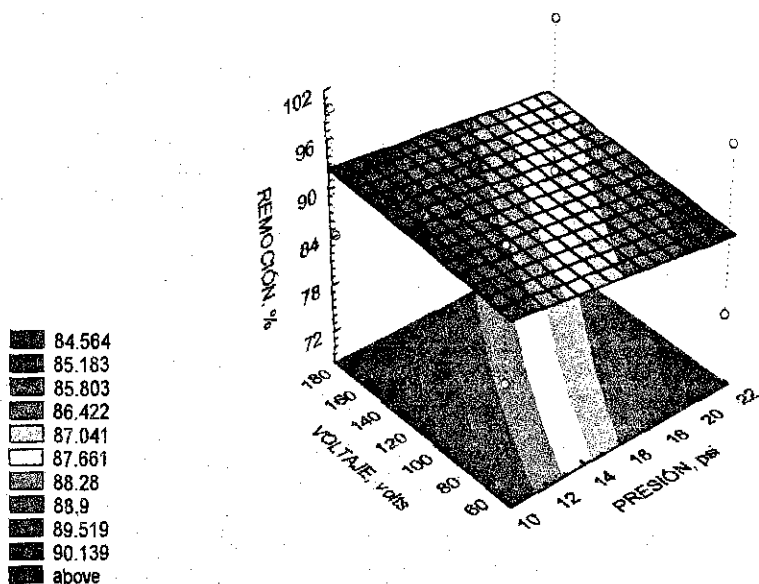


Figura 20  
Gráfica de remoción de  $\text{Cr}^{6+}$  en función de la presión y el voltaje  
a concentración constante = 121.75 mg/L,  
de diseño experimental  $2^3$ .

- En la figura 20, observamos que los efectos de la presión y del voltaje son apreciables y que ambos influyen sobre la remoción, además se puede apreciar que a menores presiones y altos voltajes se obtienen las remociones más altas (Remoción > 90% color rojo claro a 99.99% rojo oscuro)

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



#### 4.2. Aplicación del diseño experimental tipo factorial 3<sup>3</sup>

La realización de este diseño, se llevó a cabo para observar el comportamiento de las variables independientes sobre la remoción en un rango más amplio de concentración, hasta 200 ppm de Cr<sup>+6</sup>. De esta manera, se pretende determinar el nivel máximo de concentración de Cr<sup>+6</sup>, al cual la operación del equipo no se ve afectada por los efectos de saturación de las membranas.

Este aumento en el rango de concentración es debido a que este es el factor que más influye sobre la remoción, por lo cual es el más importante y que afecta en mayor grado a la remoción.

Para la realización de este diseño se utilizó el siguiente arreglo:

Tabla 16  
Resultados obtenidos del arreglo factorial 3<sup>3</sup>

No. Corridas	Concentración (mg/L)	Presión (lb/pulg <sup>2</sup> )	Voltaje (Volts)	[Cr <sup>+6</sup> ] <sub>producto</sub> (mg/L)	Remoción (%)
1	42.82	10	54.6	0.529	98.73
2	42.82	10	116	0.045	99.89
3	42.82	10	181	0.020	99.95
4	42.82	17.5	54.6	0.560	98.65
5	42.82	17.5	116	0.380	99.08
6	42.82	17.5	181	0.160	99.61
7	42.82	22	54.6	1.340	96.77
8	42.82	22	116	0.730	98.24
9	42.82	22	181	0.570	98.63
10	121.75	10	54.6	22.580	78.99
11	121.75	10	116	25.567	79.00
12	121.75	10	181	22.580	81.45
13	121.75	17.5	54.6	34.960	71.28
14	121.75	17.5	116	25.567	79.00
15	121.75	17.5	181	28.000	77.00
16	121.75	22	54.6	34.910	71.32
17	121.75	22	116	28.000	77.00
18	121.75	22	181	30.438	75.00
19	203.77	10	54.6	118.769	41.71
20	203.77	10	116	117.173	42.49
21	203.77	10	181	92.038	54.34
22	203.77	17.5	54.6	116.848	42.65
23	203.77	17.5	116	97.808	52.00
24	203.77	17.5	181	63.423	68.87
25	203.77	22	54.6	115.308	43.41
26	203.77	22	116	103.577	49.17
27	203.77	22	181	68.038	66.61

4.2.1. Aplicación del diseño experimental tipo factorial  $3^3$  con interacciones entre factores y como variable dependiente la remoción.

Los resultados se presentan en la tabla 17 (Efectos Estimados), y Tabla 18 (Coeficientes de Regresión).

Tabla 17

Análisis de Efectos Estimados del diseño factorial  $3^3$  con interacciones entre factores, siendo la remoción la variable dependiente.

ESTADÍSTICAS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL		ANÁLISIS DE EFECTOS ESTIMADOS $R^2 = 0.9965$ Factorial $3^3$ , 1 Bloque, 27 corridas Cuadrado Medio Residual = 4.8695				
Factor	Efecto	Error estándar	Prueba estadística de F	Nivel de confianza p	-95% Limite de confianza	95% Limite de confianza
Constante	75.4757	0.4269		0.0000*	74.4912	76.4602
(1) CONCENTRACIÓN (L)	-47.8524	1.0457	2093.992	0.0000*	-50.2638	-45.4409
CONCENTRACIÓN (C)	1.4669	0.9056	2.623	0.1439	-0.6216	3.5553
(2) PRESIÓN (L)	0.0025	1.0403	0.000	0.9981	-2.3965	2.4016
PRESIÓN (C)	1.3404	0.9103	2.168	0.1791	-0.7588	3.4396
(3) VOLTAJE (L)	8.5503	1.0456	66.860	0.0000*	6.1390	10.9617
VOLTAJE (C)	-0.6964	0.9057	0.591	0.4640	-2.7850	1.3922
1L*2L	4.2633	1.2740	11.198	0.0101*	1.3254	7.2013
1L*2C	1.7038	1.1147	2.336	0.1649	-0.8669	4.2744
1C*2L	-3.9557	1.1034	12.852	0.0071*	-6.5002	-1.4113
1C*2C	-1.4916	0.9654	2.387	0.1609	-3.7180	0.7349
1L*3L	9.6683	1.2740	57.589	0.0000*	6.7304	12.6063
1L*3C	-2.5582	1.1034	5.374	0.0490*	-5.1028	-0.0135
1C*3L	-3.4380	1.1034	9.708	0.0143*	-5.9825	-0.8935
1C*3C	2.3464	0.9557	6.028	0.0396*	0.1425	4.5503
2L*3L	2.0717	1.2740	2.644	0.1425	-0.8663	5.0096
2L*3C	0.8203	1.1034	0.553	0.4785	-1.7243	3.3650
2C*3L	1.4702	1.1147	1.739	0.2237	-1.1005	4.0409
2C*3C	0.7358	0.9655	0.581	0.4678	-1.4908	2.9624

NOTA: L= Lineal y C = Cuadrático, solo para tabla 17 y 18

Interpretación de los efectos estimados (tabla 17):

- Con el diseño factorial  $3^3$  observamos un valor menor de  $R^2 = 0.9965$ , con respecto al diseño  $2^3$ . Así mismo, se aprecia que el cuadrado medio residual (CM residual) aumenta hasta 4.8695, es decir un 99.13% con respecto al cuadrado medio residual del diseño factorial  $2^3$ . Esto nos indica que un rango más amplio de concentración, no se aprecian claramente los efectos de los factores, principalmente debido a la saturación que presentan las membranas a este nivel de concentración.
- Del análisis estadístico referente a F ( $F_{0.05,8,1} = 5.3034$ ), podemos observar que además de los efectos concentración y voltaje, también influyen significativamente las interacciones: concentración\*presión, concentración<sup>2</sup>\*presión, concentración\*voltaje, concentración\*voltaje<sup>2</sup>, concentración<sup>2</sup>\*voltaje y concentración<sup>2</sup>\*voltaje<sup>2</sup>, todas estas interacciones influyen en un nivel significativo y también podemos observar que en todas las interacciones significativas esta incluida la concentración (ya sea lineal o cuadrática) y esto se puede explicar al ser la concentración el factor que más influye en la variable dependiente y por lo mismo sus interacciones con los otros factores pues se ven afectados por este factor.
- De la tabla observamos que el efecto de la concentración lineal (-47.8524) es el efecto que más influye en la variable dependiente y lo hace de forma inversamente proporcional, así mismo también el factor

voltaje (8.5503) influye en la variable dependiente y lo hace en forma directamente proporcional. Para este modelo también se observa que algunas de las interacciones entre factores influyen de forma significativa, de las interacciones que influyen en un nivel significativo y lo hacen de forma inversamente proporcional tenemos: concentración<sup>2</sup>\*presión (-3.9557), concentración<sup>2</sup>\*voltaje (-3.4380), concentración\*voltaje<sup>2</sup> (-2.5582) y concentración<sup>2</sup>\*presión<sup>2</sup> (-1.4916). Las interacciones que influyen en un nivel significativo y lo hacen de forma directamente proporcional, tenemos: concentración\* voltaje (9.6683), concentración\* presión (4.2633) y concentración<sup>2</sup>\*voltaje<sup>2</sup> (2.3464).

Tabla 18

Coefficientes de Regresión del diseño factorial 3<sup>3</sup> con interacciones entre factores, siendo la remoción la variable dependiente.

ESTADÍSTICAS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL	COEFICIENTES DE REGRESION					
	R <sup>2</sup> = 0.9965 Factorial 3 <sup>3</sup> , 1 Bloque, 27 corridas Cuadrado Medio Residual = 4.8695					
Factor	Coefficiente de regresión	Error estándar	Prueba estadística t (8)	Nivel de confianza p	-95% Limite de confianza	95% Limite de confianza
Constante	141.5530	48.7611	2.9029	0.0198	29.1096	253.9964
(1) CONCENTRACIÓN (L)	0.4424	0.5587	0.7918	0.4512	-0.8461	1.7310
CONCENTRACIÓN (C)	-0.0040	0.0022	-1.7848	0.1121	-0.0091	0.0012
(2) PRESIÓN (L)	-3.1093	6.5387	-0.4755	0.6471	-18.1877	11.9691
PRESIÓN (C)	0.0927	0.2062	0.4496	0.6649	-0.3829	0.5684
(3) VOLTAJE (L)	-1.1611	0.8186	-1.4181	0.1938	-3.0490	0.7268
VOLTAJE (C)	0.0042	0.0034	1.2389	0.2504	-0.0037	0.0121
1L*2L	-0.1084	0.0704	-1.5382	0.1625	-0.2708	0.0541
1L*2C	0.0027	0.0022	1.2328	0.2526	-0.0024	0.0079
1C*2L	0.0005	0.0002	1.9229	0.0907	-0.0001	0.0012
1C*2C	-0.0000	0.0000	-1.5448	0.1609	-0.0000	0.0000
1L*3L	0.0076	0.0044	1.6992	0.1276	-0.0027	0.0178
1L*3C	-0.0000	0.0000	-1.9796	0.0830	-0.0001	0.0000
1C*3L	-0.0000	0.0000	-1.9450	0.0876	-0.0001	0.0000
1C*3C	0.0000	0.0000	2.4551	0.0396	0.0000	0.0000
2L*3L	0.1152	0.1086	1.0608	0.3197	-0.1352	0.3657
2L*3C	-0.0004	0.0004	-0.8446	0.4228	-0.0014	0.0007
2C*3L	-0.0033	0.0034	-0.9524	0.3687	0.0112	0.0046
2C*3C	-0.0000	0.0000	0.7620	0.4678	-0.0000	0.0000

De la tabla 18, obtenemos la ecuación que correlaciona los datos para el diseño factorial 3<sup>3</sup> con interacciones:

$$\begin{aligned}
 R = & 141.5530 + 0.4424 * C - 0.0040 * C^2 - 3.1093 * P + 0.0927 * P^2 \\
 & - 1.1611 * V + 0.0042 * V^2 - 0.1084 * C * P + 0.0027 * C * P^2 \\
 & + 0.0005 * C^2 * P + 0.0076 * C * V + 0.1152 * P * V - 0.0004 * P * V^2 \\
 & - 0.0033 * P^2 * V^2
 \end{aligned}$$

Donde : R= remoción de Cr<sup>+6</sup>; %  
 C= concentración de Cr<sup>+6</sup> en la solución de entrada; mg/L  
 P= Presión de entrada a la torre de membranas; psi  
 V= Voltaje; volts

4.2.2. Análisis de las gráficas obtenidas del diseño experimental 3<sup>3</sup>

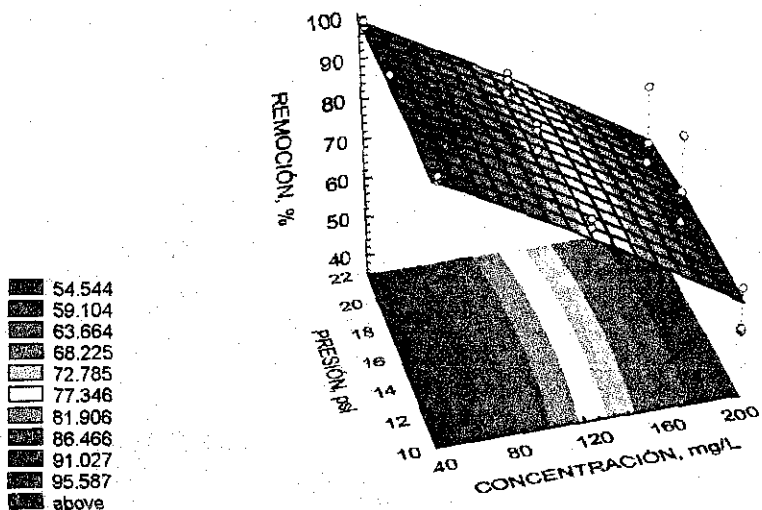


Figura 21  
Gráfica de remoción de Cr<sup>+6</sup> en función de la concentración y de la presión a voltaje constante = 116 volts, del diseño experimental 3<sup>3</sup> (niveles de concentración de 42-203 ppm)

- Como se puede observar en la figura 21, la remoción de Cr<sup>+6</sup> depende fuertemente de la concentración. También se puede observar que con el aumento de concentración disminuye la remoción y a la misma concentración la presión no afecta de manera apreciable a la remoción, así mismo podemos apreciar que las mejores remociones (>88 % color rojo claro a 99.99 % rojo oscuro) solo se obtienen a niveles de concentración menores de 100 ppm.

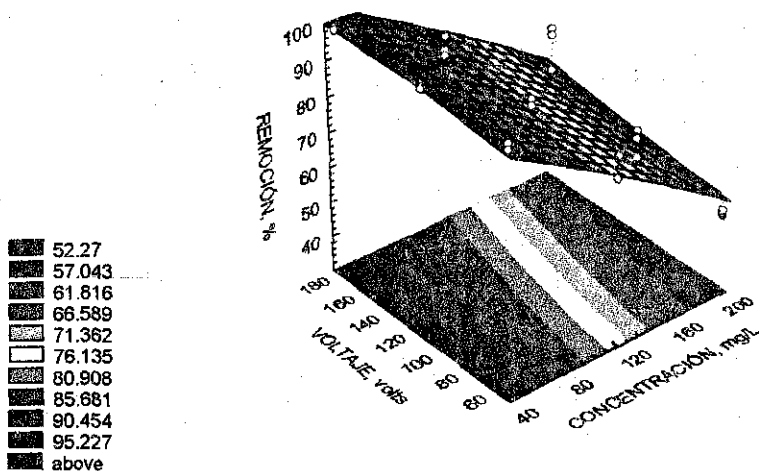


Figura 22  
Gráfica de remoción de Cr<sup>+6</sup> en función de la concentración y del voltaje a presión constante = 17.5 psi, del diseño experimental 3<sup>3</sup> (niveles de concentración de 42-203 ppm)

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

- Se puede observar en la figura 22 que a diferencia del factor presión, el factor voltaje si influye sobre la remoción de  $\text{Cr}^{+6}$ , ya que conforme aumentamos el voltaje la remoción tiende a aumentar. Esto se puede observar por la línea ascendente que se forma por la intersección entre el plano y-z y el limite superior de la gráfica (color rojo oscuro). Así mismo igual que en la gráfica anterior, la concentración es el factor que más influye en la remoción.

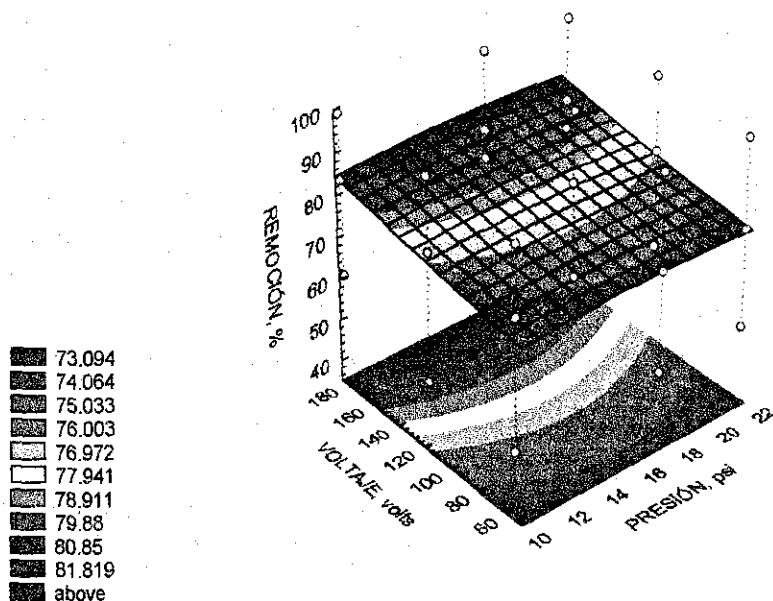


Figura 23  
Gráfica de remoción de  $\text{Cr}^{+6}$  en función de la presión y del voltaje a concentración constante = 121.75 mg/L. del diseño experimental 3<sup>3</sup>.

- En esta gráfica (figura 23) se puede observar lo expuesto en el análisis de efectos estimados, ya que analizando estos dos factores, podemos confirmar que el voltaje influye en forma más apreciable que la presión sobre la remoción de  $\text{Cr}^{+6}$ . También se observa que existe un punto óptimo de presión para obtener las mejores remociones y que en los rangos de 5-14 psi y de 16-22 psi, se requiere mayor voltaje para obtener la misma eficiencia de remoción a una presión de 15 psi, esto se puede explicar debido a que esta es la presión mínima necesaria para contrarrestar los efectos de saturación presentados en el nivel de concentración de 200 ppm.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

4.3. *Análisis comparativo de las eficiencias de remoción predichas mediante el modelo factorial y las eficiencias obtenidas experimentalmente.*

Analizando la confiabilidad del modelo para una concentración de 121 mg/L (operando el equipo en las mejores condiciones):

Voltaje = 181 volts

Presión = 10 psi

Utilizando la ecuación obtenida de la tabla 15:

Remoción predicha = 82.72 % y  $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{producto}} = 20.91 \text{ mg/L}$

Remoción observada = 81.45 % y  $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{producto}} = 22.58 \text{ mg/L}$

Por lo anterior podemos afirmar que el modelo es confiable hasta una concentración de 121 mg/L. Por otra parte se observa que se requiere de un segundo modulo de electrodiálisis para cumplir con la norma NOM-001-ECOL-1996.

Analizando la confiabilidad del modelo para una concentración de 203 mg/L (operando el equipo en las mejores condiciones de operación):

Voltaje = 181 volts

Presión = 10 psi

Remoción predicha = 61.95 % y  $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{producto}} = 72.22 \text{ mg/L}$

Remoción observada = 54.39 % y  $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{producto}} = 92.038 \text{ mg/L}$

Con base en lo anterior, se observa que se requerirían tres módulos de electrodiálisis para cumplir con la norma NOM-001-ECOL-1996.

4.4. Análisis comparativo de la conductividad de la solución-blanco vs la conductividad del efluente de las soluciones sintéticas para cada nivel de concentración.

En la figura 24 se presenta una comparación de la reducción de la conductividad lograda por el proceso de electrodiálisis en la solución de cromo de 40.2-42.8 mg/L de  $\text{Cr}^{6-}$  y de 135-170  $\mu\text{S}/\text{cm}$  con la determinada en la solución blanco de NaCl con una conductividad similar, de 164  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Se observa que la reducción obtenida en la solución de NaCl es ligeramente mayor. La diferencia se aprecia más cuando la presión es mayor de 17.5 psi y a menores voltajes.

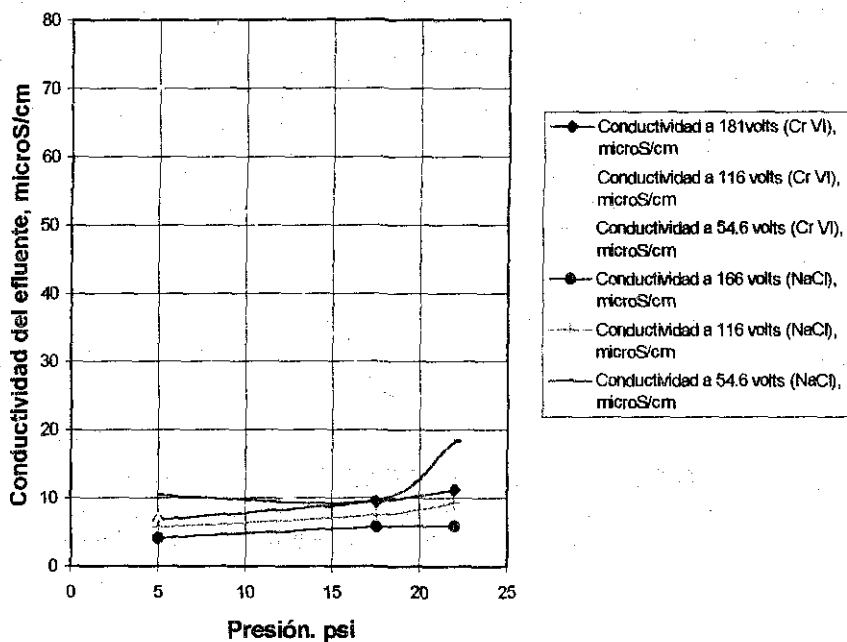


Figura 24  
Comparación de las conductividades en el producto obtenido aplicando electrodiálisis a las soluciones sintéticas de dicromato de 40.2-42.8 mg/L con las obtenidas en el tratamiento de la solución blanco de NaCl.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

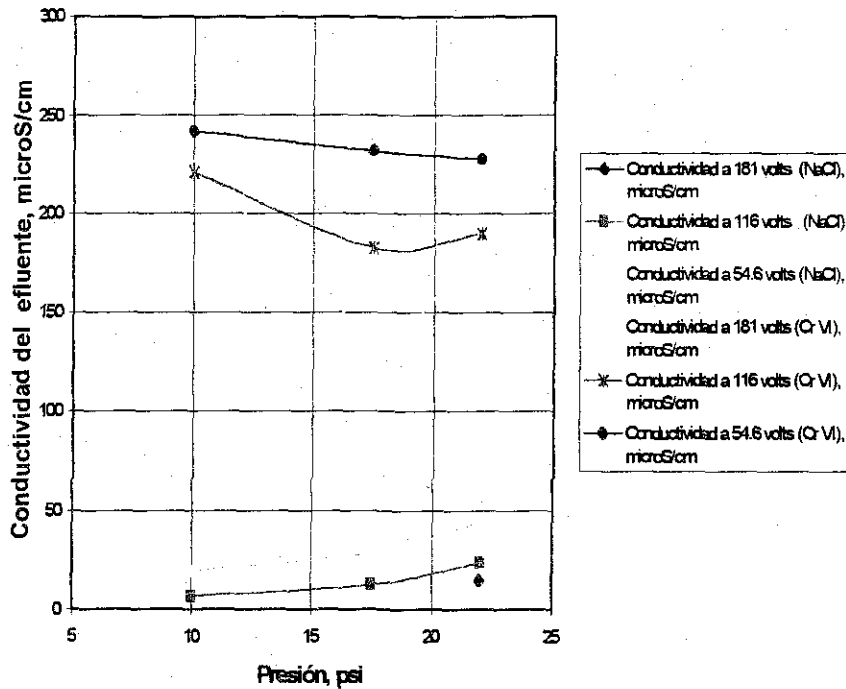


Figura 25

Comparación de las conductividades en el producto obtenido aplicando electrodiálisis a las solución sintética de dicromato de 121.75 mg/L de  $Cr^{+6}$  y conductividad de 334  $\mu S/cm$ , con las obtenidas en el tratamiento de la solución blanco de NaCl de 310  $\mu S/cm$ .

En la figura 25 se presenta la comparación de la reducción de la conductividad lograda por el proceso de electrodiálisis en la solución de cromo de 121.75 mg/L de  $Cr^{+6}$  y de 334  $\mu S/cm$  con la determinada en la solución blanco de NaCl con una conductividad similar, de 310  $\mu S/cm$ . Se observa que la reducción de la conductividad obtenida en la solución de NaCl fue sustancialmente mayor. La diferencia entre las eficiencias de reducción en la solución blanco y en la de cromo depende marcadamente del voltaje aplicado, es mayor la diferencia a más bajos voltajes y presiones altas, hecho observado también en los experimentos con el nivel más bajo de concentraciones de cromo.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



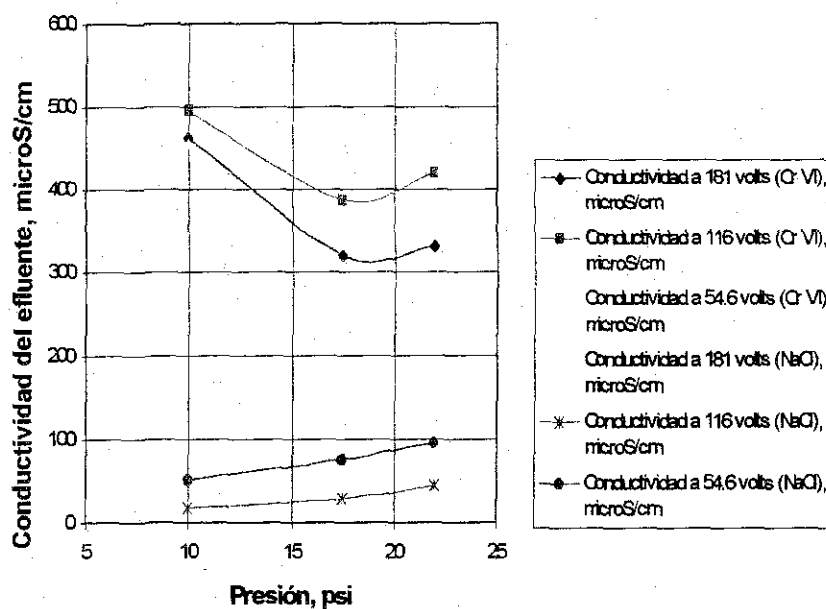


Figura 26

Comparación de las conductividades en el producto obtenido aplicando electrodiálisis a las soluciones sintéticas de dicromato de 203 mg/L y conductividad de 609  $\mu\text{S/cm}$ , con las obtenidas en el tratamiento de la solución blanco de NaCl de 536  $\mu\text{S/cm}$ .

A un nivel de concentración de  $\text{Cr}^{+6}$  de 203 ppm, se observa que la eficiencia de reducción de la conductividad disminuye con respecto a la obtenida con la solución de 121.75 mg/L, en un 2-16%. Este decremento es menor que el observado comparado con las soluciones de 40.2-42.8 y 121.75 (de 37%), pero es mayor que el observado entre las soluciones blanco correspondientes a los dos niveles de concentración de cromo de 100 y 200 ppm (decremento de 0.3-0.5%). En la figura 26 se presenta la comparación de la reducción de la conductividad lograda por el proceso de electrodiálisis en la solución de cromo de 203 mg/L y de 609  $\mu\text{S/cm}$  con la determinada en la solución blanco de NaCl con una conductividad inicial similar, de 536  $\mu\text{S/cm}$ . Se observa que la reducción de la conductividad obtenida en la solución de NaCl fue mayor. La diferencia entre las eficiencias de reducción en la solución blanco y en la de cromo depende del voltaje aplicado, es mayor la diferencia a más bajos voltajes y mayores presiones, hecho observado también en los experimentos a más bajos niveles de concentraciones de cromo.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

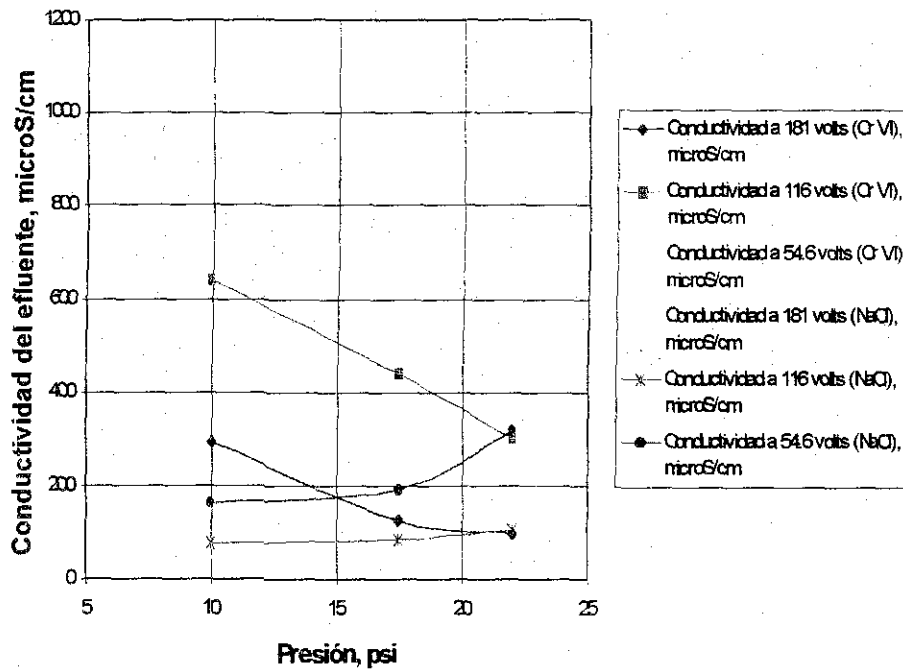


Figura 27

Comparación de las conductividades en el producto obtenido aplicando electrodiálisis a las solución sintética de dicromato de 492 mg/L y 1460  $\mu\text{S/cm}$ , con las obtenidas en el tratamiento de la solución blanco de NaCl de 1344  $\mu\text{S/cm}$ .

En el nivel de concentración de cromo de 492 mg/L, se observa una marcada disminución en la eficiencia de remoción de conductividad (Figura 27), con respecto a la obtenida con la solución blanco (decremento de 11-52%). Así mismo se observa que independientemente de la presión y el voltaje aplicado, el equipo no responde a los cambios de las condiciones de operación, es decir, conforme transcurre el tiempo de operación se observa decremento en la eficiencia de conductividad del producto del 10 minuto (93.28%) al minuto 100 (28.21 %). En la figura 27 se presenta la comparación de la reducción de la conductividad lograda por el proceso de electrodiálisis en la solución de cromo de 492 mg/L y 1460  $\mu\text{S/cm}$  con la determinada en la solución blanco de NaCl con una conductividad inicial similar, de 1344  $\mu\text{S/cm}$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

4.5. Correlaciones entre el pH, temperatura & remoción de cromo hexavalente.

4.5.1. Relación de la remoción de cromo con respecto al pH, manteniendo constantes el voltaje, la presión y la temperatura.

a) Nivel de concentración de cromo de 37.96 mg/L:

Para estudiar la influencia del pH sobre la eficiencia de remoción del proceso de electrodiálisis, se adicionó HCl a la solución de dicromato. Al adicionar ácido a la solución, aumenta su conductividad, lo cual provoca un aumento de la corriente eléctrica a un mismo voltaje aplicado. Los resultados obtenidos con una solución de dicromato de concentración de  $Cr^{+6}$  de 37.96 mg/l a un voltaje de 116 volts y una presión de 17.5 psi, se presentan en la figura 28. En la figura 29 se ilustra el efecto de la variación del pH sobre la eficiencia del proceso de electrodiálisis en la remoción de cromo y en la reducción de la conductividad. Durante la corrida, se observó un aumento de eficiencia hasta un pH de 3 (en un 0.6%), después de lo cual la eficiencia disminuyó. Un impacto importante de la acidificación fue el aumento de la concentración del  $Cr^{+6}$  en el concentrado, la concentración aumento hasta 44 mg/L, es decir la movilidad de los aniones del cromo aumentó con la disminución del pH.

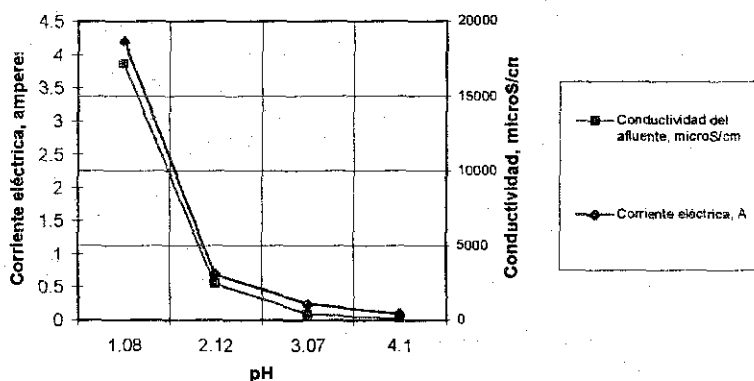


Figura 28.

Correlación de Amperaje & pH y representación de Conductividad del afluente & pH para una solución de  $Cr^{+6}$  de concentración de 37.96 mg/L, con un pH inicial de 4.1 y una conductividad inicial de  $151\mu S/cm$  a una temperatura de  $21.8^{\circ}C$ .

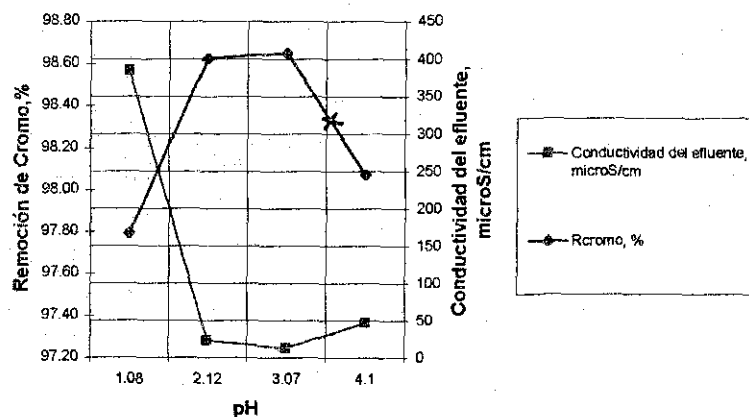


Figura 29

Variación de la remoción de cromo con el pH para una solución de 37.96 mg/L de  $Cr^{+6}$ , con un pH inicial de 4.1 y una conductividad inicial de  $151\mu S/cm$  a una temperatura de  $21.8^{\circ}C$ .

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

b) Nivel de concentración de  $\text{Cr}^{+6}$  de 100.23 mg/L

Para estudiar la influencia del pH sobre la eficiencia de remoción del proceso de electrodiálisis, se realizó una corrida con variación del pH adicionando HCl a una solución de dicromato de 100.23 mg/L, con una conductividad inicial de 343  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , pH inicial de 5.37 y a una temperatura de 19.1°C. En la corrida se aplicó un potencial de 116 volts a una presión de 17.5 psi. El aumento de la conductividad de la solución con la acidificación y la correlación entre el amperaje obtenido a los diferentes pH, y sus conductividades respectivas, se presentan en la figura 30. En la figura 31 se ilustra el efecto del pH sobre la remoción de cromo hexavalente y conductividad. Como se puede observar la eficiencia de remoción de cromo disminuye con la acidificación de la solución. La relación de la conductividad remanente en el producto indica que esta aumenta constantemente con la disminución del pH. En este experimento, como en los experimentos con concentración de cromo menor, se observó muy claramente el impacto de la acidificación sobre la concentración del  $\text{Cr}^{+6}$  en el concentrado, las concentraciones aumentaron hasta 156 mg/L, es decir la movilidad de los aniones del cromo aumentó con la disminución del pH.

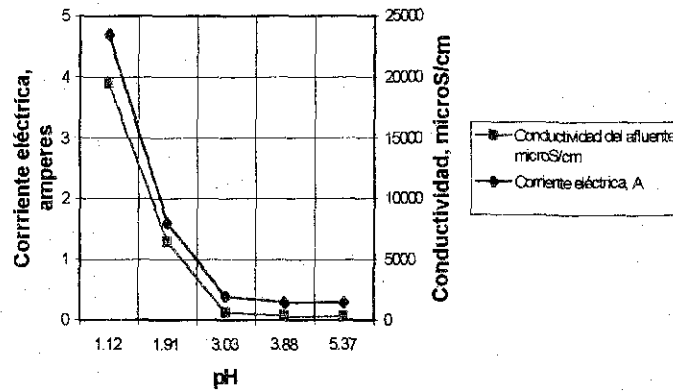


Figura 30

Correlación de Amperaje & pH y representación de Conductividad del afluente & pH para una solución de  $\text{Cr}^{+6}$  de concentración de 100.23 mg/L, con un pH inicial de 5.37 y una conductividad inicial de 343  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a una temperatura de 19.1°C.

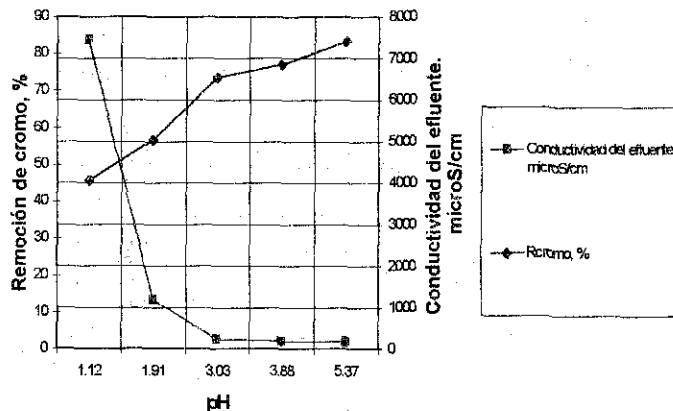


Figura 31

Variación de la remoción de cromo con el pH para una solución de 100.23 mg/L de  $\text{Cr}^{+6}$ , con un pH inicial de 5.37 y una conductividad inicial de 343  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a una temperatura de 19.1°C.

c) Nivel de concentración de  $\text{Cr}^{+6}$  de 210.133 mg/L

Para estudiar la influencia del pH sobre la remoción del proceso de electrodiálisis, se realizó una corrida con variación de pH adicionando HCl a una solución de dicromato de 210.133 mg/L de  $\text{Cr}^{+6}$ , con una conductividad inicial de 680  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , pH inicial de 4.74 y una temperatura de 21.2°C. En la corrida se aplicó un potencial de 116 volts a una presión de 17.5 psi. El aumento de la conductividad de la solución con la acidificación practicada y la correlación entre el amperaje obtenido a los diferentes pH y sus conductividades respectivas, se presentan en la figura 32. En la figura 33 se ilustra el efecto de la variabilidad del pH de la solución sobre la eficiencia del proceso de electrodiálisis y en la reducción de la conductividad. Como se puede observar, la eficiencia de remoción de cromo disminuye con la acidificación de la solución. En esta ocasión, con la acidificación, disminuyó paulatinamente también la eficiencia de remoción de la conductividad. La correlación de la remoción de cromo en el producto & pH, indican que un brusco aumento de las concentraciones y las conductividades remanentes después de un pH igual a 2. En este experimento, como en los experimentos anteriores con concentración de cromo menor, se observó también el impacto de la acidificación sobre la concentración del  $\text{Cr}^{+6}$  en el concentrado, la concentración aumento hasta 247.8 mg/L, es decir la movilidad de los aniones del cromo aumentó con la disminución del pH.

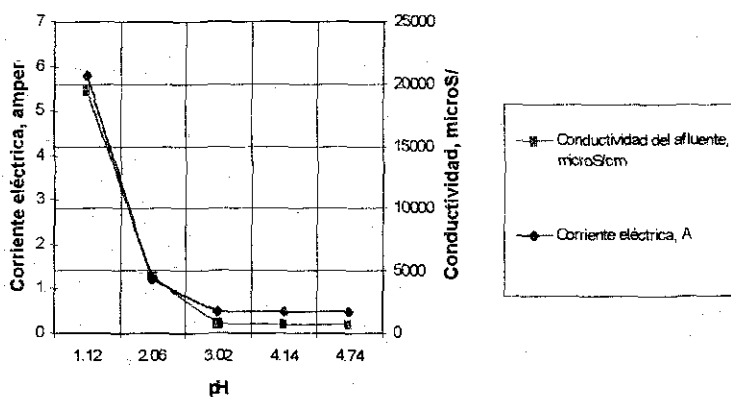


Figura 32

Correlación de Amperaje & pH y representación de Conductividad del afluente & pH para una solución de  $\text{Cr}^{+6}$  de concentración de 210.13 mg/L, con un pH inicial de 4.74 y una conductividad inicial de 680 $\mu\text{S}/\text{cm}$  a una temperatura de 21.2°C.

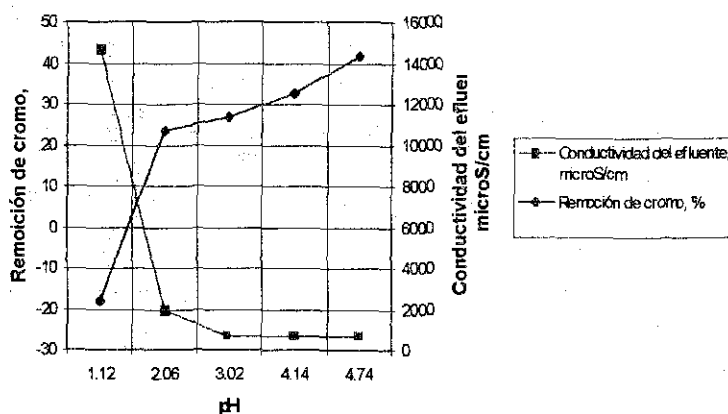


Figura 33

Variación de la remoción de cromo con el pH para una solución de 210.13 mg/L de  $\text{Cr}^{+6}$ , con un pH inicial de 4.79 y una conductividad inicial de 680 $\mu\text{S}/\text{cm}$  a una temperatura de 21.2°C.

d) Nivel de concentración de  $\text{Cr}^{+6}$  de 493.558 mg/L

Para estudiar la influencia del pH sobre la remoción del proceso de electrodiálisis, se realizó una corrida con variación de pH adicionando HCl a una solución de dicromato de 493.558 mg/L de  $\text{Cr}^{+6}$ , con una conductividad inicial de 1390  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , pH inicial de 4.47 y una temperatura de 21.1°C. En la corrida se aplicó un potencial de 116 volts a una presión de 17.5 psi. El aumento de la conductividad de la solución con la acidificación practicada y la correlación entre el amperaje obtenido a los diferentes pH y sus conductividades respectivas, se presentan en la figura 34. En la figura 35 se ilustra el efecto de la variabilidad del pH de la solución sobre la eficiencia del proceso de electrodiálisis y en la reducción de la conductividad. Como se puede observar, la eficiencia de remoción de cromo disminuye notablemente con la acidificación de la solución. Al igual que en la concentración de cromo hexavalente de 210 mg/L, la correlación de la remoción de cromo en el producto & pH, indican que un brusco aumento de las concentraciones y las conductividades remanentes después de un pH igual a 2. En este experimento, como en los experimentos anteriores con concentración de cromo menor, se observó también el impacto de la acidificación sobre la concentración del  $\text{Cr}^{+6}$  en el concentrado, la concentración aumento hasta 492.115 mg/L, es decir la movilidad de los aniones del cromo aumentó con la disminución del pH.

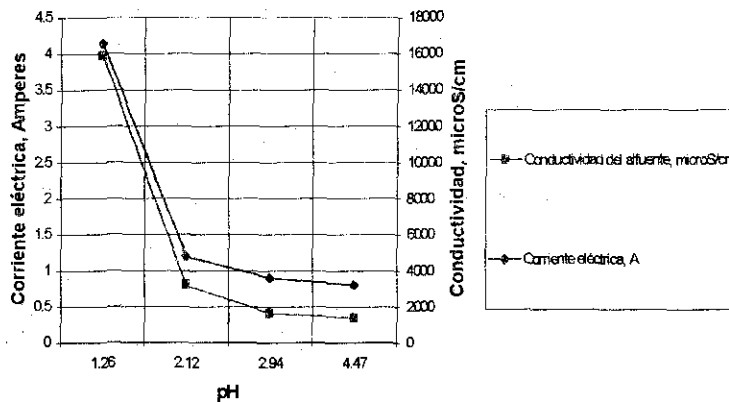


Figura 34

Correlación de Amperaje & pH y representación de Conductividad del afluente & pH para una solución de  $\text{Cr}^{+6}$  de concentración de 493.558 mg/L, con un pH inicial de 4.47 y una conductividad inicial de 1390  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a una temperatura de 21.1°C.

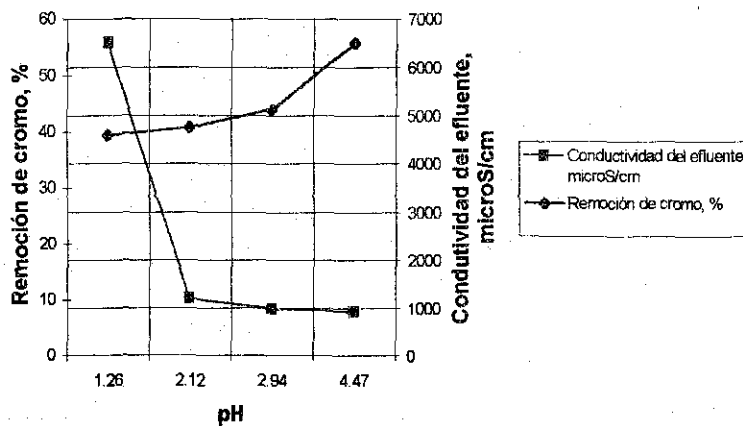


Figura 35

Variación de la remoción de cromo con el pH para una solución de 493.558 mg/L de  $\text{Cr}^{+6}$ , con un pH inicial de 4.47 y una conductividad inicial de 1390  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a una temperatura de 21.1°C.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

4.5.2. Relación de la remoción de cromo con respecto a la temperatura, manteniendo constantes el voltaje, la presión y el pH.

a) Nivel de concentración de  $\text{Cr}^{+6}$  de 50.48 mg/L

El efecto de la temperatura se estudió mediante una corrida con una solución de concentración de  $\text{Cr}^{+6}$  de 50.48 mg/L, de conductividad de 196  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , pH de 4.11 y a una temperatura inicial de 23.7°C. El amperaje medido en estas condiciones fue de 0.3 A. Los resultados se presentan en la figura 36. Se observa que el aumento de la temperatura en 9°C, desde 23.4°C hasta 32.3°C, permite aumentar la remoción de cromo en 1%. Se sabe que el aumento de la temperatura aumenta la conductividad de la solución, pero en el rango de la variación de la temperatura practicado, no se observó variación medible de la conductividad, a todas las temperaturas se midió siempre 196 $\mu\text{S}/\text{cm}$ . El efecto del incremento de la temperatura, sin embargo, se detectó perfectamente. Entonces el efecto de este factor sobre la eficiencia del proceso de electrodiálisis no es solamente a través del parámetro de conductividad.

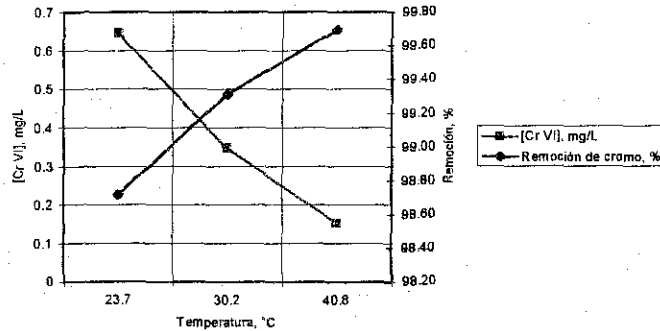


Figura 36

Variación de la remoción del cromo hexavalente con la variación de la temperatura de una solución de 50.48 mg/L de  $\text{Cr}^{+6}$  inicial aplicando 116 volts a una presión de 17.5 psi.

b) Nivel de concentración de  $\text{Cr}^{+6}$  de 106.54 mg/L

El efecto de la temperatura sobre la eficiencia del proceso de electrodiálisis se estudió mediante la variación de la temperatura de una solución de concentración de  $\text{Cr}^{+6}$  de 106.54 mg/L de conductividad de 367  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , pH de 5.44 y a una temperatura inicial de 19.3°C. El amperaje medido en estas condiciones fue de 0.3 A. Los resultados se presentan en la figura 37. Se observa que el aumento de la temperatura en 12°C, desde 19.3 hasta 31.3°C, permite aumentar la remoción en un 2%. En el rango de la temperatura y concentración manejados, no se observó variación medible de la conductividad en la solución original, a todas las temperaturas se midió siempre 367  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

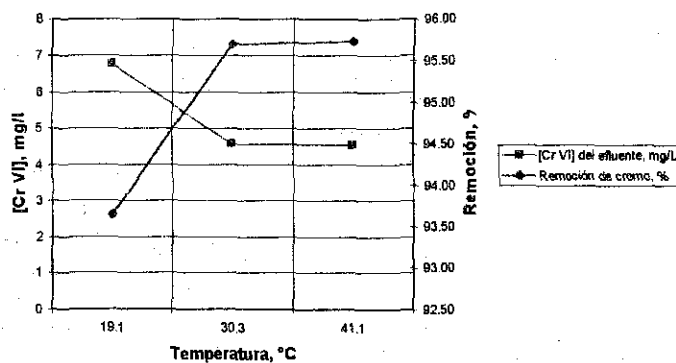


Figura 37

Variación de la remoción del cromo hexavalente con la variación de la temperatura de una solución de 106.54 g/L de  $\text{Cr}^{+6}$  inicial aplicando 116 volts a una presión de 17.5 psi.

c) Nivel de concentración de  $\text{Cr}^{+6}$  de 205.94 mg/L

El efecto de la temperatura sobre la eficiencia del proceso de electrodiálisis se estudió, se estudió mediante la variación de la temperatura de la solución aplicando voltaje de 116 volts y una presión de 17.5 psi. La concentración de  $\text{Cr}^{+6}$  fue de 205.94mg/L, la conductividad de 637  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , pH de 4.68 y una temperatura inicial de 21.1°C. El amperaje medido en estas condiciones fue de 0.4 A. Los resultados se presentan en la figura 38. Se observa que el aumento de la temperatura en 13°C, desde 21°C hasta 34°C, permite aumentar la remoción del cromo en un 11.8%, impacto casi 6 veces mayor que le determinado para soluciones de dicromato con menores concentraciones iniciales. Con el aumento de la temperatura aumenta la eficiencia de reducción de conductividad, en un 16.5%.

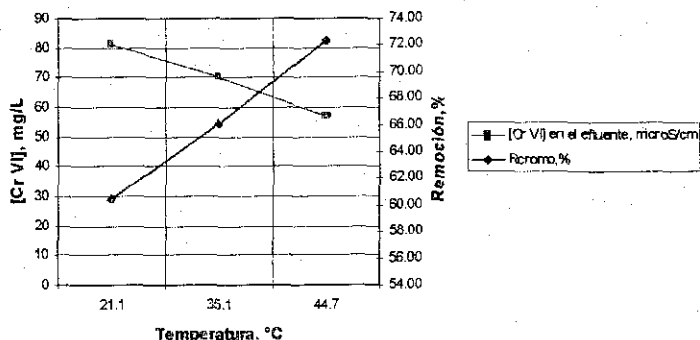


Figura 38

Variación de la remoción del cromo hexavalente con la variación de la temperatura de una solución de 205.94 mg/L de  $\text{Cr}^{+6}$  inicial aplicando 116 volts a una presión de 17.5 psi.

d) Nivel de concentración de  $\text{Cr}^{+6}$  de 502.21 mg/L

El efecto de la temperatura sobre la eficiencia del proceso de electrodiálisis se estudió, se estudió mediante la variación de la temperatura de la solución aplicando voltaje de 116 volts y una presión de 17.5 psi. La concentración de  $\text{Cr}^{+6}$  fue de 502.21mg/L, la conductividad de 1451  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , pH de 4.64 y una temperatura inicial de 20.9°C. El amperaje medido en estas condiciones fue de 0.8 A. Los resultados se presentan en la figura 39. Se observa que el aumento de la temperatura en 14.2°C, desde 20.9°C hasta 35.1°C, permite aumentar la remoción del cromo en un 3.21%, esto disminución con respecto al nivel de concentración anterior, se puede explicar por el efecto de saturación de las membranas, lo que se quedó demostrado en el análisis de concentración de  $\text{Cr}^{+6}$  y conductividades para este nivel de concentración. Este efecto de saturación se ve claramente en la disminución de la eficiencia de remoción (de 94.43 a 87.66%) a un incremento de temperatura de 35 a 45°C, contrario a lo que se esperaría con este aumento de temperatura.

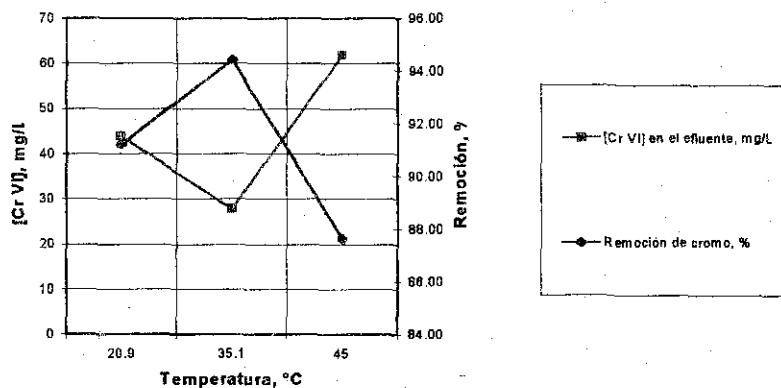


Figura 39

Variación de la remoción del cromo hexavalente con la variación de la temperatura de una solución de 502.21 mg/L de  $\text{Cr}^{+6}$  inicial aplicando 116 volts a una presión de 17.5 psi.



4.5.3. Análisis comparativo del efecto del pH, temperatura sobre la remoción de  $Cr^{+6}$  para diferentes niveles de concentración.

Tabla 19  
Análisis comparativo del efecto del pH sobre la remoción de  $Cr^{+6}$

Remoción de $Cr^{+6}$ , %				
Nivel de Concentración, mg/L				
Nivel de pH		50	100	200
	5		83.36	41.69
	4	98.07	77.09	32.45
	3	98.65	73.57	26.64
	2	98.62	56.66	23.47
	1	97.79	45.63	-17.94

Como se puede observar en la tabla 19, la disminución de pH tiene un efecto negativo en la remoción de  $Cr^{+6}$ . Así mismo se observa que la disminución en la remoción es más grande conforme disminuye el pH a concentraciones mayores.

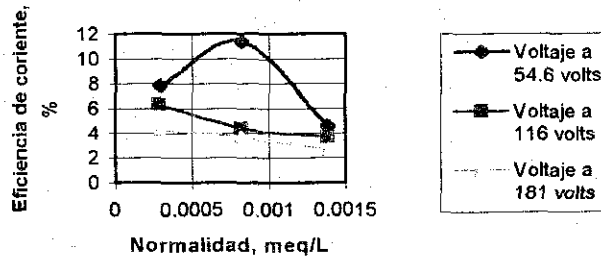
Tabla 20  
Análisis comparativo del efecto de la temperatura sobre la remoción de  $Cr^{+6}$

Remoción de $Cr^{+6}$ , %				
Nivel de concentración, mg/L				
Nivel de temperatura		50	100	200
	20	98.72	93.64	60.48
	30	99.31	95.69	66.03
	40	99.64	95.73	72.32

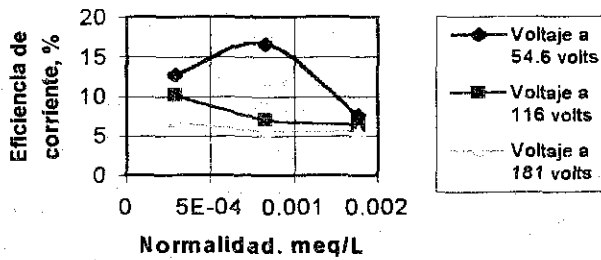
En la tabla 20, se puede observar el efecto positivo del aumento de la temperatura sobre la remoción de  $Cr^{+6}$ .

4.6. Determinación de la eficiencia de corriente eléctrica a través de la torre de membranas.

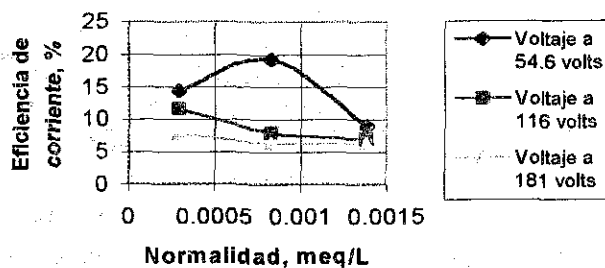
En la figura 40, se aprecian las eficiencias de corriente calculadas con la ecuación 4d para cada nivel de concentración (representado como Normalidad) y potencial aplicado, manteniendo constante la presión. Se puede observar para cada nivel de presión, que conforme disminuye el potencial aplicado aumenta la eficiencia de corriente. También se puede apreciar para los potenciales aplicados de 116 y 181 volts que conforme disminuye la concentración, también aumenta la eficiencia de corriente. Para el potencial aplicado de 54.6 volts, conforme se disminuye la concentración se manifiesta un aumento de la eficiencia de corriente, pero solo hasta el nivel intermedio (0.008N), ya que a concentraciones menores, la eficiencia disminuye. Este comportamiento es similar a los tres niveles de presión.



a) Presión constante = 10 psi



b) Presión constante = 17.5 psi



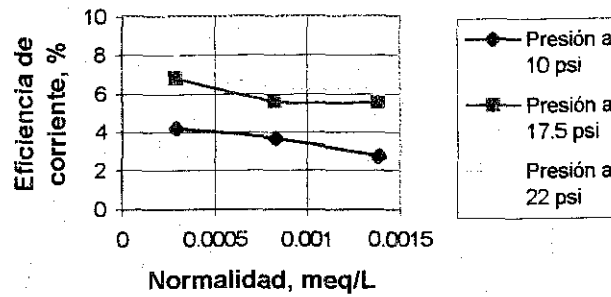
c) Presión constante = 22 psi

Figura 40

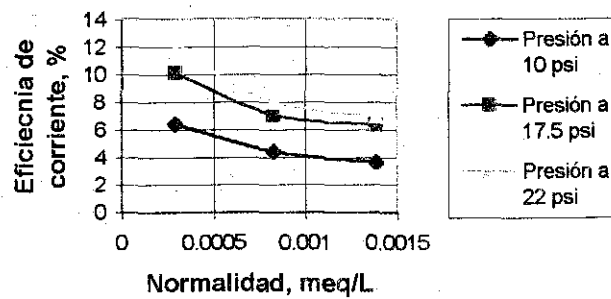
Eficiencias de corriente obtenidas vs nivel de concentración para cada voltaje aplicado, manteniendo constante la presión

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

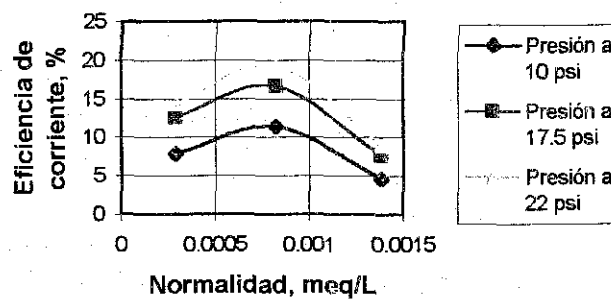
En la figura 41, se aprecia la eficiencia de corriente contra cada nivel de concentración (Normalidad) para cada nivel de presión, manteniendo el voltaje constante. Se puede observar que para cada nivel de voltaje aplicado, que conforme se aumenta la presión de entrada aumenta la eficiencia de corriente. Para el nivel de potencial aplicado = 54.6 volts, se observa que la mayor eficiencia de corriente eléctrica se obtiene a un nivel de concentración intermedio y a una presión de 22 psi. Además para los potenciales aplicados de 116 y 181 volts, se observa que conforme aumenta la presión y disminuye la concentración, aumenta la eficiencia de corriente.



a) Voltaje constante = 181 volts



b) Voltaje constante = 116 volts

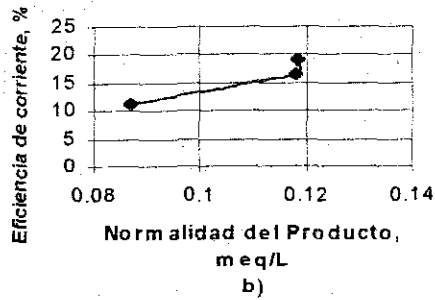
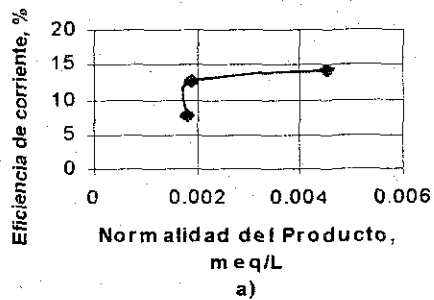


c) voltaje constante = 54.6 volts

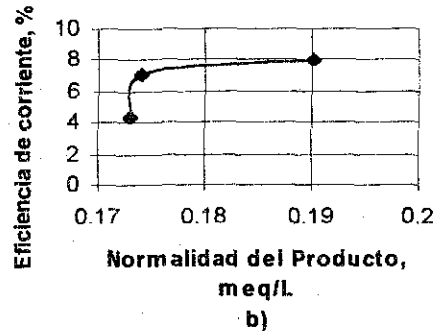
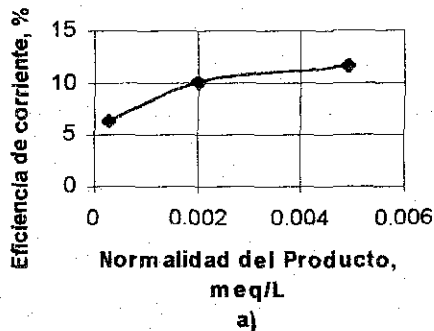
Figura 41

Eficiencias de corriente obtenidas vs nivel de concentración para cada presión de entrada, manteniendo constante el voltaje.

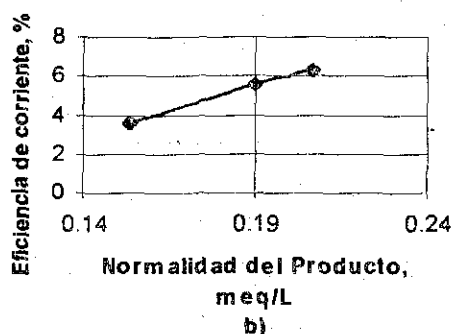
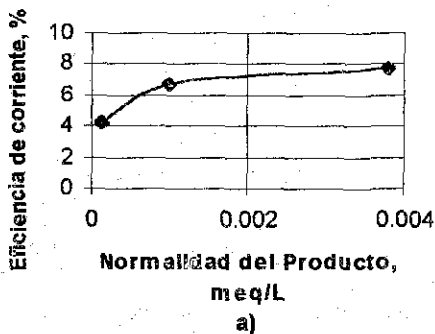
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



A) Eficiencia de corriente a voltaje constante = 54.6 volts,  
a)  $I = 0.08$  amperes y b)  $I = 0.125$  amperes



B) Eficiencia de corriente a voltaje constante = 116 volts,  
a)  $I = 0.1$  amperes y b)  $I = 0.325$  amperes.



C) Eficiencia de corriente a voltaje constante = 181 volts,  
a)  $I = 0.15$  amperes y b)  $I = 0.4$  amperes.

Figura 42

Eficiencias de corriente para diferentes voltajes aplicados

En la figura 42, se puede apreciar que conforme aumenta el voltaje aplicado de 54.6 a 181 volts, la eficiencia de corriente disminuye de 19 a 6 %, así mismo, se observa que la eficiencia de corriente aumenta conforme aumenta la concentración del producto, en los tres niveles de voltaje.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 5. CONCLUSIONES

- Para los niveles de concentración de 40-203 mg/L de  $\text{Cr}^{+6}$ , la concentración es el factor que más influye sobre la remoción, el voltaje es el factor que le sigue en importancia y la presión no influye de manera importante. A niveles de concentración de  $\text{Cr}^{+6}$  de 40-103 mg/L, la concentración también es el factor que más influye sobre la remoción. En este caso, sin embargo, la presión influye en segundo término, aún más que el factor voltaje.
- En general los factores concentración y presión tienen un efecto negativo sobre la remoción, es decir, que conforme aumentamos la concentración y/o la presión, disminuye la remoción. Por otra parte el factor voltaje influye de manera positiva sobre la remoción, es decir, que conforme aumentamos el voltaje, aumenta la remoción.
- El diseño factorial con interacciones entre factores, correlaciona mejor la variabilidad de la eficiencia de remoción con los factores concentración, presión y voltaje.

La ecuación matemática que modela el comportamiento del equipo de electrodiálisis reversible a niveles de concentración de 40-203 mg/L de  $\text{Cr}^{+6}$ , con un coeficiente de correlación = 0.9982 es:

$$\begin{aligned}
 R = & 141.5530 + 0.4424 * C - 0.0040 * C^2 - 3.1093 * P + 0.0927 * P^2 \\
 & - 1.1611 * V + 0.0042 * V^2 - 0.1084 * C * P + 0.0027 * C * P^2 \\
 & + 0.0005 * C^2 * P + 0.0076 * C * V + 0.1152 * P * V - 0.0004 * P * V^2 \\
 & - 0.0033 * P^2 * V^2
 \end{aligned}$$

Donde : R= remoción de  $\text{Cr}^{+6}$ ; %  
 C= concentración de  $\text{Cr}^{+6}$  en la solución de entrada; mg/L  
 P= Presión de entrada a la torre de membranas; psi  
 V= Voltaje; volts

- La ecuación matemática que modela el comportamiento del equipo de electrodiálisis reversible a niveles de concentración de 40-121 mg/L (rango en donde no se presentan los efectos de saturación de las membranas), con un coeficiente de correlación = 0.9999 es:

$$\begin{aligned}
 R = & 109.1230 - 0.2031 * C + 0.0361 * P - 0.0042 * V \\
 & - 0.0057 * C * P + 0.0002 * C * V + 0.0006 * P * V
 \end{aligned}$$

Donde : R= remoción de  $\text{Cr}^{+6}$ ; %  
 C= concentración de  $\text{Cr}^{+6}$  en la solución de entrada; mg/L  
 P= Presión de entrada a la torre de membranas; psi  
 V= Voltaje; volts

- El aumento de temperatura tiene un efecto positivo sobre la remoción, mientras que la disminución del factor pH afecta negativamente.

- El proceso de electrodiálisis permite obtener más de 99% de remoción de cromo hexavalente de soluciones de dicromato con una concentración inicial de 40-42 mg/L de  $\text{Cr}^{+6}$ . La operación debe llevarse a un potencial de 116 volts y a presiones en el rango de 5-17.5 psi. La concentración remanente del  $\text{Cr}^{+6}$  en el efluente es menor de 0.1 mg/L, valor límite máximo permisible que marca la normativa para descargas a cuerpos de agua naturales, cuando la electrodiálisis se opera con 116-181 volts con una presión de 5 psi, obteniéndose en estas condiciones una eficiencia de 99.89 a 99.99%.
- A concentraciones de  $\text{Cr}^{+6}$  en el influente de 121 mg/L, la máxima eficiencia de remoción de cromo, es 81.45% a un voltaje de 181 volts y a una presión de 10 psi. La concentración remanente del cromo hexavalente en el efluente está en el rango de 22.6-35 mg/L, así que para cumplir con la normatividad, se necesita la implementación de un segundo módulo de tratamiento.
- Al aumentar la concentración del  $\text{Cr}^{+6}$  en el influente de 100 a 200 mg/L, la eficiencia de remoción disminuye casi 2 veces. A este nivel de concentración se necesitan voltajes mayores de 181 volts para aumentar la eficiencia. A un voltaje de 116 volts con 17.5 psi de presión, la concentración remanente del cromo hexavalente en el efluente producto está en el rango de 81.4-122.5 mg/L. En estas condiciones, para lograr la reducción de la concentración del cromo hexavalente de 200 mg/L a las concentraciones que marca la normativa, se requiere de tres módulos de electrodiálisis conectados en serie.
- Las mejores eficiencias de corriente eléctrica se presentan a niveles de concentración bajos (0.0003N) para potenciales de 116 y 181 volts y presiones de 22 psi. A un potencial de 54.6 volts, las mejores eficiencias de corriente eléctrica se presentan a presión de 22 psi y al nivel de concentración de 0.0008 N. En general la eficiencia de corriente eléctrica se ve favorecida a presiones altas y voltajes bajos para un rango de concentración de 0.0003 a 0.0013 N.
- Las membranas convencionales utilizadas para la desalación del agua, no son adecuadas para la aplicación de la electrodiálisis con el objetivo de remover y recuperar cromo hexavalente, retienen y se saturan de los iones cromato, por lo cual el proceso se vuelve dependiente de la permeabilidad de las membranas a estos iones. La saturación es reversible y las membranas pueden ser recuperadas sumergiéndolas en solución ácida, sin embargo este procesamiento no es práctico en condiciones reales. La saturación puede ser superada mediante acidificación del influente hasta una concentración inicial de 100 mg/L, por lo cual, ésta se puede considerar como el alcance del sistema de electrodiálisis con membranas convencionales, pudiéndose alcanzar los requerimientos normativos en uno o más módulos operando a 181 volts y 10 psi de presión.
- Para aumentar el alcance del sistema ( $[\text{Cr}^{+6}]$  en el influente por arriba de 200 mg/L), se requieren utilizar membranas ionoselectivas específicas que permitan remover el cromo hexavalente como cromato, con el objetivo de evitar la saturación de las mismas y que el proceso de electrodiálisis no sea tan dependiente de la permeabilidad que presentaron las membranas convencionales utilizadas.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- American Water Works Association, Lyonnaise des Eaux, & Water Research Commission of South Africa. (1998). Tratamiento del agua por procesos de membrana. Principios, procesos y aplicaciones. Mc Graw Hill, México, D.F.
- Arroyo O.R. (1985). Tratamiento de agua por el proceso electrodiálisis reversible. Congreso Internacional de Tratamiento de Agua, Chapultepec, México. 13-15 de marzo de 1985.
- Consultant. (1983). Profits from reducing industrial waste. *Biocycle*, 24, (1), 51.
- Chiapello J. M and Gal J.Y. (1992). Recovery by electro dialysis of cyanide electroplating rinse waters. *Journal of Membrane Science*, 68, 283-291.
- Degremont (1991). *Water treatment handbook*, Sixth english edition, Lavoisier Publishing, Paris.
- Gering, K.L and Scamehorn, J.F. (1988). Use of Electro dialysis to remove Heavy Metals from Water. *Separation Science and Technology*, 23 (14 & 15), 2231-2267.
- Gloyna, E. F. (1983). Metals, Part I. Metal Finishing Wastes and Metal Processing Waste Treatment. Consulting Engineer. Austin Texas.
- Kato, K., et al. (1981). Determination of Cyanides in Industrial Wastes, Cyanide Collection and EDTA for Interference Masking. *Nil-gata-ken Kogai Kenkyusho Kenkyu Hokoku, (Jap)*, 5, 98 (1981); *Chem. Abstr.*, 95, 67425.
- Ko, C. H., et al. (1991). A Comparison of Cadmium Electroplate and Some Alternatives, *Plating and Surface Finishing*, October 1991.
- Kremer, F.V., and Fradkin, L. (1978). Recoverable Materials and Energy from Industrial Waste Streams. *American Water Works Association*, 6666 West Quincy Ave, Denver (USA), (08235).
- Labayru R. and White D.A. (1991). Transport of cations across inorganic membranes by electro dialysis in a electric cell. *Chemical Engineering Research and Design*, 69(1), 30-34.
- Lokhandwala K. A. (1999). *An Innovative Membrane and Membrane Process for In-Process Recycling of Chromium Metal Within Chrome-Electroplating Operations*, Menlo Park, CA, USA.
- Manual de Operación y Mantenimiento, Aquamite I, IONICS, 1993.
- Montgomery, D.C. (1993). *Diseño y análisis de experimentos*, Primera edición, Grupo Editorial Iberoamerica. México, D.F. pp 1-6, 467-491.
- Metal-Finishing Industry Action Committee, *Methods for Treating Metal Finishing Wastes*, Ohio River Valley Water Sanitation Commission, January 1953.
- Miyoshi H. & Kataoka T. (1989). Estimation of the Limiting Current Density in Electro dialysis with Both Spacer and Space. *Separation Science and Technology*, 24 (7&8), 507-515.
- Nemerov N. L. (1971). *Liquid Waste of Industry, Theories, Practices, and Treatment*. Adison Wesley Publishing Company, United States of America. Pp 415-421.
- Renz, R. P. (1998). *In-Process Recycling of Spent Hexavalent Chromium Plating Bath*, EPA Contract Number 68D98140, NCERQA., Clayton, OH, USA. (Phase I).
- Rose, T. L. (1997). *Advanced Membrane for Waste Metal Recovery*. SBIR Contract Number 9561754., NCERQA, Clayton, OH, USA. (Phase II).

- Saracco G., Zanetti M.C. and Onofrio M. (1993). Novel application of monovalent-ion-permselective membranes to the recovery treatment of an industrial wastewater by electro dialysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 657-662.
- Schoeman, J.J., van Staden, J. F., Saayman, H. M. and Vorster, W.A. (1992). Evaluation of Reverse Osmosis for Electroplating Effluent Treatment. *Wat. Sci. Tech.*, **25**(10), 79-93.
- Siali M. and Gavach C. (1992). Transport competition between proton and cupric ion through a cation-exchange membrane. I Equilibrium properties of the system: membrane-CuSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Journal of membrane Science*. **71**, 181-188.
- Streebin, L. E., *et al.* (1980). Ozone Oxidation of Concentrated Cyanide Wastewater from Electroplating Operations. *Proc. 35<sup>th</sup> Ind. Waste Con. fPurdue Univ., Ann Arbor Sci. Publ., Inc., Woburn, Mass., 665.*
- U.S. Environmental Protection Agency (1974). Development Document for Effluent Limitations Guidelines and New Source Performance Standarts for the Copper, Nickel, Chromium, and Zinc Segment of the Electroplating Point Source Category, March 1974, Washington, D.C. U.S.A.
- US EPA (1994). *A Guide to Cleaner Technologies and Alternative Metal Finishes*. Environmetnal Protection Agency, Washington DC, USA.
- US EPA (1998). *Waste Minimizatoin and Pollution Prevention Techniques*. Washington DC, USA.
- Xue Z., Hua Z. And Yao N. (1992). Application of electro dialysis in purification and reuse of spent alkaline process streams. *Wat. Sci. Tech.*, **26** (9-11), 2035-2308.