



***UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO***

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN

***“Remoción del cromo (VI) del agua residual de curtido,
mediante la técnica de electrocoagulación”***

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta: Iván Yovani González García

Asesora: Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez

CUAUTILÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 MIS PADRES

Por haberme impulsado y haberme permitido tener la educación y preparación que tengo, sin su esfuerzo, trabajo y dedicación no habría podido llegar a este punto de mi vida. Ustedes son el mejor ejemplo para mí para luchar por lo que quiero, siempre con trabajo y esfuerzo. Gracias por haberme forjado con valores y ser un hombre de bien.

A MIS HERMANOS

Gracias por estar siempre a mi lado en esta etapa y siempre apoyarme en los momentos difíciles a lo largo de mi carrera universitaria y mi vida.

A MI PAREJA

Gracias mi amor, por apoyarme y alentarme siempre a continuar y a seguir trabajando en conseguir mis objetivos y metas, a pesar de que en ocasiones quise tirar la toalla tu siempre estuviste ahí para que no desistiera y siguiera adelante en conseguir mi título. Gracias por tu amor y apoyo en todo momento.

A MI ASESORA

Gracias por su apoyo, tiempo y disposición para la elaboración de este trabajo, y por transmitirme su conocimiento y por alentarme a terminar mi tesis.

A LA UNAM

Gracias por ser mi segunda casa y formarme para llegar hasta este punto de mi vida, en donde eh vivido muchos de los mejores momentos de mi vida, y eh aprendido muchas cosas que me han servido y me servirán en mi vida personal y profesional.

A DIOS

Por darme la vida y salud para llegar hasta este día tan importante de vida y darme siempre la fuerza para alcanzar mis metas y objetivos.

Investigación realizada gracias al Programa Interno de Apoyo para Proyectos de Investigación PIAP12045.

ÍNDICE:

GLOSARIO	6
OBJETIVOS	8
1 INTRODUCCIÓN	8
2 HISTORIA SOBRE EL PROCESO DE CURTIDO	10
2.1 <i>Primeros pueblos en utilizar el proceso de curtido</i>	10
2.2 <i>Desarrollo del proceso de curtido a lo largo de los años</i>	11
3 PROCESO DEL CURTIDO ACTUAL.....	14
3.1 <i>Proceso general de producción de piel</i>	14
3.1.1 <i>Selección de piel:</i>	14
3.1.2 <i>Remojo:</i>	15
3.1.3 <i>Encalado:</i>	16
3.1.4 <i>Delimitación:</i>	16
3.1.5 <i>Bateo (depilado):</i>	16
3.1.6 <i>Decapado:</i>	17
3.1.7 <i>Desengrasado:</i>	17
3.1.8 <i>Curtido:</i>	17
3.1.9 <i>Teñido:</i>	18
3.1.10 <i>Acabado:</i>	19
3.1.11 <i>Tratamiento de aguas residuales:</i>	19
3.2 <i>Cantidad (aproximada) de productos como resultado del proceso y cantidades de insumos utilizados</i>	19
4 DAÑOS A LA SALUD DE LOS TRABAJADORES	20
4.1 <i>Condiciones de trabajo en la industria de curtido</i>	20
4.2 <i>Principales impactos a la salud del trabajador:</i>	21
5 IMPACTO AL MEDIO AMBIENTE	22
5.1 <i>Efectos sobre los cuerpos de agua</i>	22
5.2 <i>Efectos sobre el suelo</i>	23
5.3 <i>Efectos sobre la calidad del aire</i>	24
6 PROCESOS ALTERNATIVOS PARA EL CURTIDO DE PIEL	24
6.1 <i>Alternativas orgánicas</i>	24

6.2	<i>Químicos alternativos</i>	25
6.3	<i>Curtido natural</i>	26
6.4	<i>Modificaciones en el proceso de curtido</i>	26
7	CARACTERÍSTICAS DEL AGUA RESIDUAL DE CURTIDO	26
8	TEORÍA DE LA ELECTROCOAGULACIÓN.....	27
8.1	<i>Historia y antigüedad de la electrocoagulación</i>	27
8.2	<i>Proceso de electrocoagulación</i>	27
8.2.1	<i>Reacciones con electrodos de Fe</i>	30
8.2.2	<i>Reacción con electrodos de Al</i>	31
8.3	<i>Aplicación de la electrólisis a una emulsión aceite-agua</i>	33
8.4	<i>Los coloides</i>	34
8.5	<i>Carga eléctrica y doble capa</i>	34
8.6	<i>Ventajas y desventajas del proceso de electrocoagulación</i>	35
9	MATERIALES ALTERNOS	36
9.1	<i>Uso de electrodos de cobre</i>	36
9.2	<i>Uso de electrodos de Zinc</i>	37
10	CLASIFICACIÓN DE LOS REACTORES PARA LA ELECTROCOAGULACIÓN	37
10.1	<i>Reactor tipo batch</i>	37
10.2	<i>Reactor de flotación y sedimentación</i>	38
10.3	<i>Otros tipos de reactores para EC</i>	39
10.3.1	<i>Reactor tipo prensa</i>	39
10.3.1	<i>Reactor para remoción de metales</i>	40
11	DESCRIPCIÓN Y PROPUESTA DE DISEÑO DE UN REACTOR DE ELECTROCOAGULACIÓN ..	41
12	EFFECTO DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN.....	42
12.1	<i>Material del electrodo</i>	42
12.2	<i>Efecto de la densidad de corriente en la eficiencia de remoción del Cr (VI)</i>	43
12.3	<i>Efecto del voltaje aplicado en la remoción de cromo</i>	44
12.4	<i>Efecto del tiempo de electrólisis en la eficiencia de remoción de cromo (VI)</i>	45
12.5	<i>Efecto del pH inicial</i>	46
12.6	<i>Arreglo de electrodos</i>	47
12.7	<i>Tipo de fuente de energía (CD Y CA)</i>	48
12.8	<i>Efecto de la concentración inicial de Cr (VI)</i>	48

12.9	<i>Concentración de aniones</i>	48
12.10	<i>Efecto de la agitación</i>	50
13	REMOCIÓN DE OTROS CONTAMINANTES PRESENTES EN EL AGUA RESIDUAL	51
13.1	<i>Remoción de DQO</i>	51
13.2	<i>Remoción de COT</i>	53
13.3	<i>Remoción de sulfuro</i>	53
13.3.1	<i>Electrodos de Fe</i>	53
13.3.2	<i>Electrodos de Al</i>	54
13.4	<i>Eliminación del NH₃-N (con electrodo de Al y Fe)</i>	55
14	REUTILIZACIÓN DEL CROMO	56
14.1	<i>Pruebas de curtido utilizando sales de cromo recuperadas</i>	56
15	ECUACIONES DE EFICIENCIA Y CONSUMO DE ENERGÍA	57
15.1	<i>Cálculo del porcentaje de Cromo removido</i>	57
15.2	<i>Cálculo de la masa de electrodo de sacrificio consumida</i>	58
15.3	<i>Consumo de energía (para la EC)</i>	58
15.4	<i>Ecuación de recuperación del agua</i>	58
16	ASPECTOS ECONÓMICOS	59
16.1	<i>Costo total del tratamiento mediante EC</i>	59
17	NORMAS REGULATORIAS	59
17.1	<i>Cantidad regulatoria de cromo para su descarga en el agua</i>	59
17.2	<i>Normas Mexicanas de regulación ambiental</i>	60
	CONCLUSIONES	63
18	BIBLIOGRAFÍA Y CIBERGRAFÍA	63

GLOSARIO

ADMI (10) Pt-Co: Escala de platino-cobalto

NMX-AA: Referido a Normas Mexicanas

NOM: Norma Oficial Mexicana

NTU: Unidades nefelométricas de turbidez

Nomenclatura

$[Al(OH)_2]^+$: Ion de dihidróxido de aluminio, con carga +

$[Al(OH)_4]^-$: Ion de tetrahidróxido de aluminio, con carga -

$[Al(OH)]^{2+}$: Ion de hidróxido de aluminio, con carga 2+

Fe^0 : Hierro en estado metálico

$Al(OH)_3$: Trihidróxido de aluminio

Al_2S_3 : Sulfuro de aluminio

Al_2S_3 : Sulfuro de aluminio

Al^{3+} : Ion aluminio, con estado de oxidación 3+

Ca^{2+} : Ion de calcio

Cr (III): Cromo con estado de oxidación 3+

Cl_2 : Cloro diatómico

$Cr_2O_7^{2-}$: Ion dicromato

Cr_2O_3 : Óxido de cromo (III)

Cu^{2+} : Ion de cobre con estado de oxidación 2+

Fe^{2+} : Ion hierro, con estado de oxidación 2+

Fe^{3+} : Ion hierro, con estado de oxidación 3+

H_2SO_4 : Ácido sulfúrico

H_2 : Hidrógeno gaseoso

H_2S : Ácido sulfhídrico

S^{2-} : Azufre, con estado de oxidación 2-

$Al(OH)_3$: Hidróxido de aluminio

Al: Aluminio

Cl^- : Ion de cloro

Cr (VI): Cromo en cualquier compuesto químico que contiene el elemento en el estado de oxidación 6+.

Cu: Cobre

ClO^- : Oxoanión con un átomo de cloro en estado de oxidación +1

CrO_4^{2-} : Ion cromato

$Cr(OH)_3$: Hidróxido de cromo

$Cr(OH)SO_4$: Sulfato básico de cromo

$Cu(OH)_{2(s)}$: Hidróxido de cobre (II)

$CuSO_4$: Sulfato de cobre

FeS : Sulfuro de hierro (II)

HCO_3^- : Anión bicarbonato

HS^- : Bisulfuro

KCl : Cloruro de potasio

$NaCl$: Cloruro de sodio

$NaOH$: Hidróxido de sodio

OH^- : Ion hidróxido

Fe: Hierro

H^+ : Un ion de hidrógeno

HOCl: Ácido hipocloroso

N_2 : Dinitrógeno

NH_3-N : El nitrógeno amoniacal (NH_3-N), medida de la cantidad de amoníaco.

Ni: Níquel

OBJETIVOS

Objetivo general:

Llevar a cabo una revisión bibliográfica sobre la remoción de cromo (VI) contenido en efluentes de la industria del curtido mediante electrocoagulación.

Objetivos particulares:

- Describir el desarrollo y proceso de la industria del curtido a lo largo de los años, como una de las industrias más importantes a nivel global, así como la contaminación al medio ambiente y los daños a la salud del trabajador.
- Mostrar las propuestas, descubrimientos e innovaciones científicas de algunos autores, en los últimos años sobre la remoción del cromo VI en la industria del curtido, por medio de la técnica de electrocoagulación.
- Explicar el proceso de la técnica de electrocoagulación y los factores que determinan su funcionamiento para la reducción y posterior eliminación de cromo VI en efluentes de la industria del curtido.
- Identificar por medio de la investigación realizada, el impacto que ha tenido la electrocoagulación para el tratamiento de efluentes con Cr (VI).
- Difundir el proceso de la remoción de cromo VI de dicha industria mediante esta revisión bibliográfica, como fuente de futuras investigaciones para desarrollo de nuevas y mejores tecnologías que mejoren y faciliten dicho proceso.

1 INTRODUCCIÓN

La curtiduría es el proceso de tratar pieles de animales muertos para producir cuero. Las industrias de curtido se encuentran entre las más contaminantes en términos de volumen y la complejidad del tratamiento de la descarga de sus efluentes. Se sabe que sus aguas residuales generadas contienen grandes cantidades de compuestos potencialmente tóxicos, así como compuestos orgánicos e inorgánicos. Cada año, la industria de la curtiduría produce más de 300 millones de toneladas de aguas residuales y 64,320 toneladas de lodos en el mundo [1].

La industria de la curtiduría es uno de los sectores económicos más importantes en muchos países, como México (figura 1), donde en la zona de León Guanajuato, por ejemplo, se encuentran más de 200 industrias de curtido. Dicha industria en otros países como Brasil, es de gran importancia económica. Este país tiene el segundo rebaño más grande en general y el mercado comercializable más grande del mundo, que consta de aproximadamente 210 millones de cabezas de ganado [2].



Figura 1. Industria de curtiduría en León Guanajuato, México [3].

Los efluentes de las curtiembres también se caracterizan por una alta generación, en el rango de 30 a 35 L/Kg pieles procesadas, con un pH variable, alta concentración de sólidos suspendidos, materia orgánica; de la cual se mide la demanda bioquímica de oxígeno (DBO, que es una prueba usada para la determinación de los requerimientos de oxígeno para la degradación bioquímica de la materia orgánica) y la demanda química de oxígeno (DQO, que es la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar la materia orgánica), así como sulfuros y metales pesados como el cromo hexavalente (figura 2), el cual se encuentra entre los contaminantes más peligrosos [1].



Figura 2. Cromo, en su forma hexavalente [4].

La eliminación del cromo de las aguas residuales es un desafío conocido para el control de la contaminación. Las industrias que utilizan cromo trivalente directamente en los procesos de fabricación incluyen el curtido de cuero, vidrio, cerámica, pigmentos inorgánicos, textiles y fotografía. Los efluentes generados por estas industrias contienen cromo hexavalente [5].

Los compuestos de cromo generalmente existen en dos formas que se caracterizan por diferentes comportamientos químicos y toxicidad. El cromo hexavalente Cr (VI), es una de estas formas que se sabe que es altamente tóxica y cancerígena [6]. El Cr (VI) es tóxico para la mayoría de los organismos vivos y tiene una movilidad significativa en el medio ambiente, también tiene una alta solubilidad en agua.

El Cr (III) tiene baja solubilidad en agua y precipita fácilmente como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (figura 3); sin embargo, su toxicidad es 1000 veces menor que la de Cr (VI) [7]. La oxidación de Cr (III) a Cr (VI) y la posterior precipitación es uno de los métodos más populares para eliminar el cromo de las aguas residuales [5].

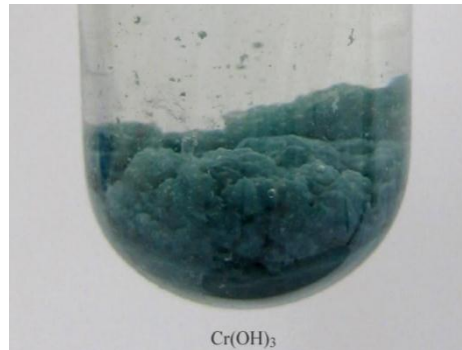


Figura 3. Formación de precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [8].

La precipitación, la adsorción, el intercambio iónico y la separación por membrana son las técnicas más comunes para la eliminación y recuperación de metales pesados de los efluentes industriales. Además, también se practica la reducción del cromo hexavalente del estado de valencia de +6 a +3 y la posterior eliminación de las aguas residuales. Sin embargo, la mayoría de los métodos adolecen de deficiencias técnicas y/o económicas, tales como un alto costo de capital y operación, además de los problemas asociados con la eliminación del lodo que contiene el metal residual [5].

El sistema de la Electrocoagulación (EC) se ha utilizado comúnmente para eliminar o reducir la concentración de una amplia gama de contaminantes del agua, como aceites y contaminantes orgánicos; tintes en aguas residuales textiles; demanda química de oxígeno; y metales pesados como Cr, Ni y Cu. La electrocoagulación también se ha utilizado para tratar aguas residuales de diferentes industrias, tales como aguas residuales municipales, textiles, lavandería, agua potable, aguas residuales de fermentación y aguas residuales de refinería de petróleo [6].

2 HISTORIA SOBRE EL PROCESO DE CURTIDO

2.1 *Primeros pueblos en utilizar el proceso de curtido*

El curtido de cuero es sin duda una de las actividades humanas más antiguas. Al principio, las pieles obtenidas de la caza y la cría de ganado se podían usar para ropa o tiendas de campaña, pero se endurecían a bajas temperaturas, mientras se pudrían con el calor. Probablemente fue entonces cuando se hicieron intentos para hacerlos más flexibles y fuertes frotando grasas animales, el primer proceso de curtido rudimentario se menciona en los textos asirios [9].

Los egipcios también lograron una habilidad considerable en el procesamiento del cuero, que utilizaron para la ropa (incluso para guantes), herramientas, brazos o simplemente para adornos (figura 4). El historiador, Strabo, cuenta de un uso interesante desarrollado por los fenicios que hicieron tuberías de agua a partir de él. Durante la época romana, el cuero se usaba ampliamente en todas las provincias del imperio, y se introdujeron técnicas de curtido más eficientes donde no se habían desarrollado localmente (figura 5) [9].



Figura 4. Cuero que cubría la caja de madera del carro y asegurado con clavos [10].



Figura 5. Calzado romano de 2, 000 años de antigüedad [11].

2.2 *Desarrollo del proceso de curtido a lo largo de los años*

El curtido de la piel, implica un proceso que altera permanentemente la estructura proteica de la piel, haciéndola más duradera y menos susceptible a la descomposición, y también, posiblemente coloreándola [9].

Tradicionalmente, el curtido usaba el tanino, un compuesto químico ácido del cual el proceso de curtido toma su nombre (el tanino a su vez lleva el nombre de una antigua palabra alemana para roble o abetos, del cual se deriva el compuesto) (figura 6). El uso de una solución de cromo fue adoptado por los curtidores en la Revolución Industrial [9].



Figura 6. Tanino presente en la corteza de algunos árboles y en el interior de diversos frutos [12].

Anteriormente, el curtido se consideraba una actividad nociva y olorosa, relegada a las afueras de la ciudad, entre los pobres. De hecho, el proceso por métodos antiguos es tan maloliente, que las curtiembres aún están aisladas de las ciudades donde se utilizan los métodos antiguos. Las pieles generalmente llegaban a la curtiduría, secas, rígidas, sucias con tierra y sangre [9].

Primero, los antiguos curtidores remojarían las pieles en agua para limpiarlas y suavizarlas. Luego golpeaban y fregaban la piel para eliminar cualquier carne y grasa restante. Luego, el curtidor necesitaba eliminar el vello de la piel. Esto se hizo sumergiendo la piel en orina, pintándola con una mezcla de cal alcalina, o simplemente dejando que la piel se pudriera durante varios meses y luego sumergiéndola en una solución de sal. Después de aflojar los pelos, los curtidores los raspaban con un cuchillo. Una vez que se eliminaba el vello, los curtidores golpeaban (suavizaban) el material golpeando el estiércol en la piel o empapando la piel en una solución de cerebros de animales. A continuación, se bateaba, este fue un proceso fermentativo que se basaba en enzimas producidas por bacterias encontradas en el estiércol. Entre los tipos de estiércol comúnmente utilizados estaban los de perros o palomas (figura 7) [9].

A veces, el estiércol se mezclaba con agua en una tina grande, y las pieles preparadas se amasaban en el agua de estiércol hasta que se volvían flexibles por la acción enzimática bacteriana, pero no demasiado blandas. El antiguo curtidor podría usar sus pies descalzos para amasar las pieles en el agua de estiércol, y el amasado podría durar dos o tres horas (figura 8). Esta combinación de orina, heces de animales y carne en descomposición hizo que las antiguas curtiembres fueran malolientes. Los niños empleados como recolectores de estiércol eran comunes en las ciudades antiguas. También eran comunes las "ollas" ubicadas en las esquinas de las calles, donde la orina humana se podía recolectar para su uso en curtiembres o lavanderas [9].



Figura 7. Tenerías de Fez en Marruecos [13].



Figura 8. Curtidor utilizando sus pies descalzos para amasar la piel en el estiércol [13].

Históricamente, el proceso de curtido real utilizaba el curtido vegetal. En algunas variaciones del proceso, se aplicó aceite de cedro, alumbre o tanino a la piel como agente de curtido. A medida que la piel se estiraba, perdería humedad y absorbería el agente [9].

Después de la adopción en la medicina de suturas de remojo en una solución de cromo después de 1840, se descubrió que este método también podría usarse con cuero y, por lo tanto, fue adoptado por la curtiduría [9].

3 PROCESO DEL CURTIDO ACTUAL

Actualmente, esta industria transforma pieles en cuero para fabricar artículos como zapatos, bolsos, maletas, cinturones, billeteras, chaquetas y muchos otros productos. En el pasado, el procesamiento del cuero se realizaba manualmente utilizando ciertos métodos empíricos [9].

3.1 *Proceso general de producción de piel*

Los pasos realizados en el departamento de curtiduría de una industria del cuero son los siguientes, como se muestra en la figura 9 [9].



Figura 9. Diagrama que muestra las etapas en el proceso de curtido [9].

3.1.1 *Selección de piel:*

Cuando se va a curtir la piel de un animal, este se mata y se pela la piel antes de que el calor del cuerpo abandone los tejidos. Esto lo puede hacer el curtidor mismo para obtener la piel o de otra manera adquirirla en un matadero, granja o comercio local de pieles [9]. Se puede usar una variedad de pieles para hacer cuero como piel de cordero, piel de oveja, piel de cabra, etc. (figura 10). La mayoría del cuero está hecho de ganado vacuno, pero la piel de ciervo, piel de cordero se usa para

la producción de prendas de vestir ya que son suaves. La piel de ciervo también se puede usar para hacer guantes. La piel de canguro se puede usar para hacer cuero que es fuerte pero flexible.

La piel deseable debe seleccionarse en función del producto final requerido, ya que la resistencia y la calidad dependen de la piel elegida [15].



Figura 10. Imagen de las pieles de res en el proceso que se utilizará para la industria de zapato [16].

3.1.2 Remojo:

Este paso se lleva a cabo para que se obtengan pieles curadas a su composición y dimensión originales (a pieles frescas) agregando grandes cantidades de agua y agentes humectantes. La piel se empapa durante varias horas en agua para eliminar los restos, las células muertas y el exceso de grasa animal (figura 11) [15].



Figura 11. Eliminación de residuos de las pieles en la etapa de remojo y lavado [17].

3.1.3 *Encalado:*

La cal y el sulfuro de sodio se emplean para eliminar el vello y dividir los haces de fibras. A veces también se tratan con agentes de afilado como sulfuro, cianuros, aminas, etc. Eliminan la materia queratinosa y también las proteínas solubles en la piel. Los agentes para el cabello que se usan en el encalado son el sulfuro de sodio, el hidrosulfuro de sodio, etc. El pH se lleva a un nivel ácido, alrededor de 4.7 (figura 12) [15].



Figura 12. Trabajadores en el proceso de encalado [18].

3.1.4 *Delimitación:*

Este paso tiene como objetivo eliminar la cal y prevenir la hinchazón de la piel. Ayuda a mantener un pH alcalino mediante el uso de sulfato de amonio y cloruro de amonio. El amonio penetra y protona aún más el grupo básico y neutraliza la solución alcalina. Dura aproximadamente dos horas [15].

3.1.5 *Bateo (depilado):*

Este paso tiene como objetivo la eliminación completa de los pelos interfibrilares de la piel a través de enzimas. La proteasa se puede utilizar para eliminar las proteínas no deseadas. Elimina los gránulos hinchados y proporciona una superficie de piel suave. Este es un método que no puede ser sustituido por químicos ya que el enzimático produce el mejor resultado. El pH generalmente se mantiene a 7.5-8.5 y este método generalmente se aplica en el área del cuello y la parte posterior de la piel (figura 13) [15].



Figura 13. Técnica tradicional para el depilado de manera manual [19].

3.1.6 Decapado:

Este proceso implica la conversión de la piel (matriz) para el posterior curtido con cromo. Es la conversión de una matriz parcialmente aniónica en una matriz catiónica. Utiliza cantidades sustanciales de ácido sulfúrico y cloruro de sodio. En esta operación, el pH se ajusta de 2.5-2.8 y se agrega sal para suprimir el hinchamiento [15].

3.1.7 Desengrasado:

Este es el proceso de eliminación de grasa de la piel. El proceso puede llevarse a cabo utilizando enzimas y productos químicos también. Las enzimas como las lipasas se utilizan para llevar a cabo el desengrase enzimático y los productos químicos como el Tergolix (Agente desengrasante no iónico de muy alta concentración), se utilizan para el método químico. El pH debe estar alrededor de 6-7 y debe llevarse a cabo con cuidado ya que cualquier grasa residual reduciría la calidad del cuero y puede causar problemas en las etapas posteriores del proceso [15].

3.1.8 Curtido:

Antes de la introducción de las especies básicas de cromo en el curtido, se requieren varios pasos para producir una piel curtible. El pH debe ser muy ácido cuando se introduce el cromo para garantizar que los complejos de cromo sean lo suficientemente pequeños como para caber entre las fibras y los residuos del colágeno. Una vez que se alcanza el nivel deseado de penetración de cromo en la sustancia, el pH del material se eleva nuevamente para facilitar el proceso. Este paso se conoce como basificación. En estado bruto, las pieles curtidas con cromo son azules, por lo que se conocen como azul húmedo (figura 14) [9].

Después de la aplicación del agente de cromo (sulfato de cromo III), el baño se trata con bicarbonato de sodio para aumentar el pH a 4.0-4.3, lo que induce la reticulación entre el cromo y el colágeno. El aumento del pH normalmente va acompañado de un aumento gradual de la temperatura de hasta 40 °C. La capacidad del cromo para formar enlaces estables explica por qué se considera uno de los

compuestos de curtido más eficientes. El cuero curtido con cromo puede contener entre 4 y 5 % de cromo. Esta eficiencia se caracteriza por su mayor estabilidad hidrotérmica de la piel y su resistencia a la contracción en agua caliente [9].



Figura 14. Cuero “wet blue” [20].

3.1.9 Teñido:

Este paso implica agregar tintes para hacer que el cuero sea más atractivo y se realiza eligiendo un tinte básico o ácido basado en las propiedades del cuero. El tinte seleccionado debe ser compatible con el cuero elegido. El cuero debe estar húmedo para asegurarse de que el tinte sea absorbido por la piel. El tinte se debe mezclar con la cantidad adecuada de agua si está en forma de polvo y se debe hacer funcionar en tambores durante un tiempo óptimo. Luego se seca el cuero y se puede eliminar el exceso de tinte limpiando el cuero con un paño (figura 15) [15].



Figura 15. Trabajadores, en la etapa de teñido de cuero [21].

3.1.10 Acabado:

El cuero teñido y seco pasa por varias sub-etapas de acabado, los cuales le dan la presentación deseada según sea el tipo de producto final. En esta etapa los cueros pueden ser raspados, ablandados, estirados, planchados, pintados, lacados, etc., (figura 16) [21].



Figura 16. Productos obtenidos después del proceso de acabado [21].

3.1.11 Tratamiento de aguas residuales:

Las aguas residuales generadas a través de los procesos anteriores se tratan y los materiales residuales degradables se segregan para el compostaje. Las aguas residuales liberadas deben tener una cantidad mínima de productos químicos y, por lo tanto, se tratan dentro de la planta antes de fusionarse en los desagües. Los diversos productos químicos nocivos producidos pueden ser cromo hexavalente, iones de amonio, etc. Existen varias plantas diseñadas para tratar el agua y liberarlas en las aguas residuales. Los desechos sólidos, que incluyen pieles no utilizadas y cuero dañado, se segregan para el compostaje y la biodegradación [15].

3.2 Cantidad (aproximada) de productos como resultado del proceso y cantidades de insumos utilizados

El procesamiento de una tonelada métrica de cuero crudo produce 200 kg de cuero curtido, 190–350 kg de desechos no curtidos, 200–250 kg de residuos de cuero curtido y 50,000 kg de aguas residuales [2].

Se informó que la cantidad global de pieles bovinas, ovejas, cabras y pieles de cerdo fue de casi 8×10^6 ton al año y el taller de curtido en todo el mundo utilizó 4×10^6 ton de productos químicos, vertidos parcialmente en más de 3×10^8 ton de aguas residuales y aproximadamente 8×10^6 ton de residuos sólidos y lodos deshidratados [22].

Según estudios, se obtienen 500 pieles/día y se genera un flujo medio total de efluentes de 200 m³/día, además de 60 m³/día de aguas residuales que contienen Cr [2].

4 DAÑOS A LA SALUD DE LOS TRABAJADORES

4.1 *Condiciones de trabajo en la industria de curtido*

La mayoría de los trabajadores laboran en lugares de trabajo contaminados dentro de la industria y muchos de estos generalmente viven fuera de la industria. Mientras los trabajadores practican la cultura de la vida diaria en la vida personal, realizan la cultura de la curtiduría en su lugar de trabajo, y ambos crean problemas de salud para ellos. Su salud, tiene relación con las áreas circundantes, los equipos, el piso del lugar de trabajo, los productos químicos, las formas de tratar con las máquinas, etc. y todas las variables determinan la salud de los trabajadores individualmente o en conjunto [9].

El ambiente dentro de las fábricas de curtiembres también suele ser nocivo. La maquinaria utilizada en las curtiembres pequeñas y medianas usualmente es rudimentaria. Muchos de los productos químicos utilizados en estas curtiembres son perjudiciales para la salud humana y cualquier forma de vida. Una parte de estos productos químicos se elimina como desecho, que se mezcla con el agua y el suelo. Los trabajadores en las curtiembres normalmente trabajan con las manos y los pies descalzos y no usan máscaras protectoras. Existe evidencia del impacto fatal de estos químicos en quienes trabajan en este tipo de industria (figuras 17 y 18) [9].



Figura 17. Niños trabajando en una curtiduría en del barrio de Hazaribagh de Dhaka, en Bangladesh [23].



Figura 18. Los hombres entran y salen de los tambores gigantes donde las pieles se curten, bañándose en sulfato de cromo y otros productos químicos [24].

4.2 Principales impactos a la salud del trabajador:

El riesgo para la salud, en la planta, se presenta por el manejo descuidado de los insumos químicos que se emplean en el proceso de producción de cueros, así como por una inadecuada disposición de los residuos al interior y fuera de la planta [25].

El riesgo de accidentes por derrames de insumos químicos empleados en el proceso productivo y que pueden causar daño a la salud de los trabajadores, demanda un especial cuidado en el transporte, almacenamiento y manipulación de estos productos. El sulfuro de sodio, las sales de cromo, las bases o álcalis, los ácidos, así como los solventes y pesticidas, son algunos de los insumos que requieren un manejo cuidadoso porque pueden causar intoxicaciones o accidentes a los empleados expuestos a ellos. Existe la situación de que algunos residuos dentro de la industria son nocivos para la salud de los trabajadores, tal es el caso de aquellos que contienen sulfuro, potenciales formadores de gas sulfhídrico que muchas veces ha provocado desmayos y accidentes fatales durante la limpieza de canaletas y tanques recolectores de efluentes. Los gases o vapores de solventes de la etapa de acabado son también nocivos para la salud si son inhalados por largos periodos de tiempo [25].

El cromo trivalente, tal como se lo encuentra en la naturaleza, en principio no es peligroso para el hombre. Pero si es sometido a altas temperaturas se convierte en cromo hexavalente, una sustancia que ingresa en el cuerpo a través de las vías respiratorias el agua o los alimentos y puede provocar gastroenteritis aguda, hepatitis aguda, dermatitis alérgica, laringitis crónica, úlcera gastroduodenal, conjuntivitis crónica, rinofaringitis crónica, perforación del tabique nasal y cáncer pulmonar (figura 19) [25].

El efecto carcinógeno de los compuestos del Cr (VI) no sólo ha sido demostrado experimentalmente con animales, sino también ha sido confirmado por los resultados de estudios epidemiológicos realizados con grupos humanos expuestos a esta sustancia en su lugar de trabajo [25].

Las intoxicaciones agudas con compuestos del Cr (VI) se manifiestan, por ejemplo, como lesiones renales. Las intoxicaciones crónicas pueden producir mutaciones en el tracto gastrointestinal y acumulaciones en el hígado, el riñón, la glándula tiroidea y la médula ósea. El índice de eliminación es lento [25].



Figura 19. Lesiones en la piel de un trabajador de curtiduría en Bangladesh [26].

5 IMPACTO AL MEDIO AMBIENTE

Los residuos de las tenerías pueden causar efectos negativos sobre el medio ambiente. La disposición de los residuos líquidos y sólidos sobre cuerpos de agua y el suelo, así como las emisiones gaseosas hacia el aire, dañan el medio ambiente y ocasionan daños muchas veces irreversibles [25].

5.1 *Efectos sobre los cuerpos de agua*

Las aguas residuales cuando se descargan directamente a un cuerpo de agua ocasionan efectos negativos en la vida acuática y en los usos posteriores del agua. Un cuerpo de agua contaminado disminuye el valor de su uso como agua para bebida o para fines agrícolas e industriales, afecta la vida acuática y los peces mueren por disminución del oxígeno disuelto. Por otra parte, si su uso es indispensable, los costos de tratamiento se tornan muy altos [25].

En los sistemas acuáticos, la toxicidad de los compuestos solubles del cromo, varía según la temperatura, dureza y acidez del agua y según las especies de organismos presentes [25].

En el caso de las aguas subterráneas, su contaminación es más problemática y persistente porque su autodepuración es lenta debido a que no presenta corrientes que le confieran una adecuada aireación. Esto se agrava cuando es la única fuente de abastecimiento de agua para una población

(figura 20). Los efluentes no tratados de las curtidurías ocasionan salinidad en las aguas subterráneas debido a la alta concentración de cloruros [25].



Figura 20. Calle con paso de aguas residuales, de una curtiduría, en El Cairo [27].

5.2 Efectos sobre el suelo

La descarga de un efluente tratado puede ser beneficiosa para la irrigación de un terreno agrícola. Sin embargo, los niveles de contaminación deben controlarse cuidadosamente para evitar el daño de la estructura del suelo, la consecuente disminución de la producción agrícola y la aceleración de la erosión. Por otra parte, debe tomarse en cuenta que la recuperación de un terreno deteriorado demanda un período largo [25].

En las plantas, la descarga de efluentes contaminados, provoca lesiones en el sistema radicular. Las distintas especies y partes internas difieren en el modo de asimilarlo y en el tipo de lesiones que provoca. En la avena, se comprobó que las raíces no se desarrollan y que las hojas se mantenían angostas, se oscurecía su coloración con pequeñas manchas necróticas (figura 21) [25].



Figura 21. Manchas negras en las hojas de una planta [28].

5.3 Efectos sobre la calidad del aire

Las virutas de cromo expuestas a altas temperaturas, durante el proceso de curtido, emanan gases que se expanden por el aire contaminándolo con cromo hexavalente, la forma más tóxica de este metal [25].

La descomposición de la materia orgánica, así como la emisión de sulfuro de las aguas residuales causan el característico mal olor de una curtiembre. Por ello, la localización de este tipo de industria es motivo de controversias en muchos países, de ahí que se les deba destinar áreas específicas [25].

Las emisiones de sulfuro provenientes del pelambre y de las aguas residuales, las emisiones de amoníaco y vapores de solventes que provienen del desencalado y de la etapa de acabado, así como las carnazas y grasas del descarte, son fuentes importantes de producción de olores (figura 22) [25].



Figura 22. Gases emitidos por una Curtiembre en Kolkata, Bengala occidental, India [56].

6 PROCESOS ALTERNATIVOS PARA EL CURTIDO DE PIEL

6.1 Alternativas orgánicas

Entre las diversas alternativas para el cromo, los taninos vegetales se consideran menos contaminantes debido a su origen natural. El curtido vegetal utiliza taninos (una clase de químicos astringentes polifenólicos), que se producen naturalmente en la corteza y las hojas de muchas plantas (figura 23). Los taninos se unen a las proteínas de colágeno en el cuero y las recubren, haciendo que se vuelvan menos solubles en agua y más resistentes al ataque bacteriano. El proceso también hace que el cuero se vuelva más flexible. Las cortezas primarias procesadas en molinos y utilizadas en los tiempos modernos son el castaño, el roble, el alma roja, el tanoak, la cicuta, el manglar, el zarzo (acacia). Las pieles se estiran sobre bastidores y se sumergen durante varias semanas en depósitos de concentraciones crecientes de tanino [14]. La piel curtida con vegetales

no es muy flexible y se usa para equipaje, muebles, calzado, cinturones y otros accesorios de vestir [9].



Figura 23. Tanino en el curtido vegetal [18].

Muchos investigadores han intentado mejorar el procesamiento de curtido con cromo más limpio o el uso de productos químicos alternativos como enzimas, aminoácidos, oxazolidina. [14].

La modificación química de la sal de curtido de cromo es una de las opciones para mejorar la absorción de cromo. El material de curtido sintético basado en cromo mejoró significativamente (90%) la absorción de cromo. El cromo se complejó usando una matriz polimérica multifuncional. Gupta y Babu (2009) informaron que la absorción de cromo utilizando el cromo sintano fue del 90%. Sundarapandiyan *et al.* (2011) observaron una mejora de la absorción de cromo en el curtido con oxazolidina y una disminución de la carga de cromo en las aguas residuales [14].

6.2 Químicos alternativos

Como las pieles y cueros curtidos con cromo se denominan azul húmedo, otras formas de curtido como las basadas en alumbre, circonio, titanio, sales de hierro, o una combinación de ellas, conducen a pieles conocidas como blanco húmedo (figura 24), [9].

El blanco húmedo también es una etapa semi elaborada como el azul húmedo, pero es mucho menos contaminante. La temperatura de contracción del blanco húmedo varía de 70 a 85 ° C, mientras que la del azul húmedo varía de 95 a 100 ° C [9].



Figura 24. El llamado “wet white” en el proceso de fabricación [30].

6.3 Curtido natural

Las condiciones presentes en los pantanos, que incluyen agua altamente ácida, baja temperatura y falta de oxígeno, se combinan para preservar, pero curtir severamente la piel de animales que mueren atrapados en los pantanos [9].

6.4 Modificaciones en el proceso de curtido

Llevar a cabo el curtido con cromo aumentando la temperatura al final del proceso de curtido produce una reducción del 91% en el cromo descargado. La reducción del flotador, es otra herramienta para mejorar la absorción de cromo [14]. De acuerdo con Bacardit *et al.* (2008), al reducir el flotador, se mejora la fuerza impulsora para la penetración. La emisión de cromo se informó como 0.013 contra 6.5 kg de Cr₂O₃ por tonelada de piel para el proceso tradicional. [14].

7 CARACTERÍSTICAS DEL AGUA RESIDUAL DE CURTIDO

La concentración promedio de cromo (III) varía en un amplio rango (30–260 mg L⁻¹) dependiendo del proceso de curtido aplicado. Una salinidad muy alta se refleja en una concentración de SDT (Sólidos Disueltos Totales) (37,000 mgL⁻¹). En general, los efluentes de la curtiduría son ricos en nitrógeno, especialmente nitrógeno orgánico y pobres en fósforo. Aunque la DQO es el parámetro más común utilizado en la caracterización de aguas residuales de la curtiduría, el COT (Carbono Orgánico Total) es más confiable que la DQO, ya que la alta concentración de cloruros y sulfuros de estos efluentes puede afectar significativamente el análisis de DQO [14].

En la siguiente tabla (Tabla 1), tenemos una comparación entre los parámetros que caracterizan el agua residual de curtido [14].

Tabla 1. Caracterización del agua residual de curtido [1 , 2].

Parámetro	Unidad	Autor	
		Bianca Mella (2015)	Abdalahdi Deghles (2016)
pH		4.07 ± 0.04	4.10 a 6.5 ° C
Temperatura	°C	20.00 ±	
DBO	mg O ₂ /L	116.20 ± 0.1	
DQO	mg O ₂ /L	387.20 ±3.0	2200-3000
Conductividad	m/Scm	71.91 ±0.9	11.71
Cromo total ^a	mg/L	2000.0 ±0.00055	570
Turbidez	NTU	14.56 ± 0.01	
Sólidos suspendidos	mg/L	456 ± 0.1	912
Sulfuros	mg/L	0.05 ± 0.004	

Cloruros			1691
Color			824
NH ₃ -N			180
Nota: ^a El cromo total es determinado en la forma de Cr ₂ O ₃ , Color en unidades ADMI (10) Pt-Co			

8 TEORÍA DE LA ELECTROCOAGULACIÓN

8.1 Historia y antigüedad de la electrocoagulación

La EC (Electrocoagulación) es un proceso antiguo, tan antiguo como la electricidad. El uso de la EC en plantas de tratamiento de agua potable se informó en el siglo XIX en Inglaterra y las plantas de tratamiento de aguas residuales que operaron en los Estados Unidos. A principios del siglo XX, a finales de los años 30's, la electrocoagulación había sido reemplazado principalmente por coagulación química y por tratamientos biológicos para la reducción de los contaminantes orgánicos coloidales y solubles en las aguas residuales, respectivamente. La razón principal fue el mayor costo operativo, en particular el precio de la electricidad en este período. La situación, por supuesto, ha cambiado drásticamente y las ventajas de la EC han sido "redescubiertas" desde los años 90s [31].

8.2 Proceso de electrocoagulación

El sistema de electrocoagulación se compone principalmente de electrodos de arrastre sumergidos en aguas residuales. Uno de los electrodos es el ánodo y el otro es el cátodo. Cuando se aplica corriente continua al sistema, se producen reacciones redox en los electrodos. En el ánodo tienen lugar la disolución del metal (aluminio o hierro) y la oxidación de agua [32].

La EC consiste en generar especies coagulantes *in situ* por oxidación electrolítica del material del ánodo de sacrificio provocada por la corriente eléctrica aplicada a través de los electrodos. Los iones metálicos generados por la disolución electroquímica de un ánodo consumible se someten espontáneamente a la hidrólisis en agua, dependiendo del pH, formando diversas especies de coagulantes, incluidos precipitados de hidróxido (capaces de eliminar contaminantes por adsorción/sedimentación) y otras especies metálicas de iones [31].

La unidad de EC básica generalmente consiste en una celda electrolítica con electrodos metálicos de ánodo y cátodo conectados externamente a una fuente de alimentación de corriente continua, (CC) e inmersos en la solución a tratar como se muestra en la figura 25. Los electrodos de hierro y aluminio son los metales más utilizados ya que estos metales están disponibles y son confiables [33].

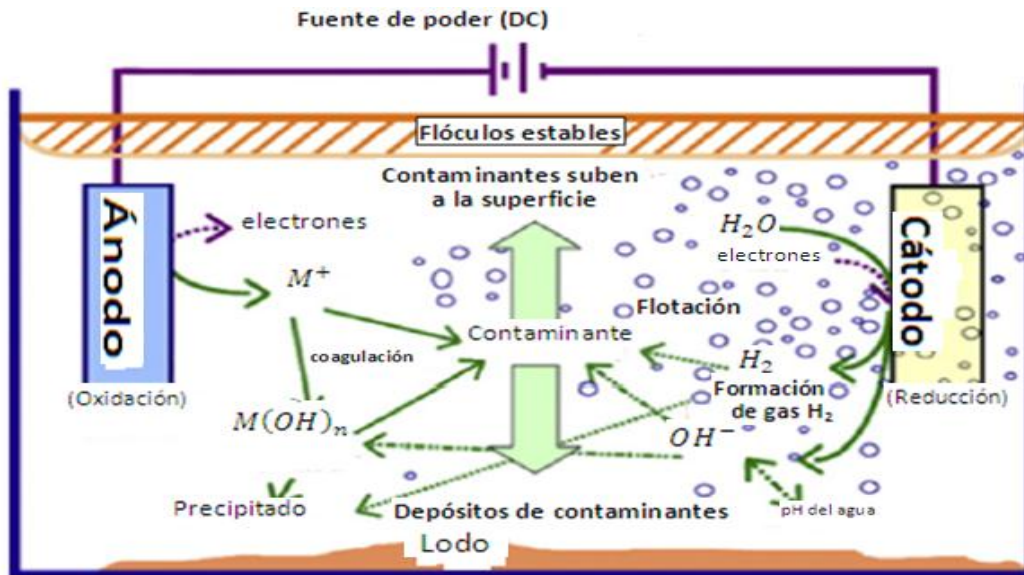


Figura 25. Esquema de las interacciones que ocurren en el reactor de EC [31].

El ánodo sirve para generar el agente coagulante en una celda EC, donde se disuelve para formar cationes metálicos cuando una CD (corriente directa) pasa a través de la celda. La disolución del ánodo sigue la ley de Faraday dada por (Ecuación 1) [33]:

$$m = \frac{ItM_w}{zF} \quad (1)$$

Donde I es la intensidad de corriente (A), t es el tiempo de la operación (s), M_w es el peso molecular (g/mol), F es la constante de Faraday (96,485 C/mol), Z es el número de electrones involucrados en la reacción y m es la masa del ánodo disuelto (g) [33].

Los materiales más comúnmente utilizados como electrodos en la electrocoagulación son hierro y aluminio. Por esta razón se tratarán de manera especial las reacciones que se desarrollan manteniendo electrodos de estos dos metales en la celda [34].

Dependiendo del pH de la solución y el potencial, el hierro puede formar cationes divalentes o trivalentes como se ilustra en el diagrama E-pH para el hierro (figura 26) Por otro lado, el aluminio sólo se disuelve como cationes trivalentes. Usando los diagramas E-pH de hierro y aluminio (figura 27), los compuestos estables de cada uno podrían predecirse en diferentes condiciones. Además, se producen la evolución de burbujas de hidrógeno en el cátodo junto con iones OH^- , lo que conduce a un aumento en el pH de la solución como se expresa por la ecuación 2 [33]:



El hidróxido metálico formado actúa para coagular impurezas y las burbujas de hidrógeno formadas en el cátodo permiten la formación de espuma que contiene la materia orgánica transportada a la parte superior de la solución donde se puede separar. Los agregados formados se pueden eliminar por decantación o flotación. La eficiencia de eliminación de contaminantes depende en gran medida del tamaño de las burbujas formadas que dependen de los materiales del cátodo, al igual que los materiales del ánodo [32].

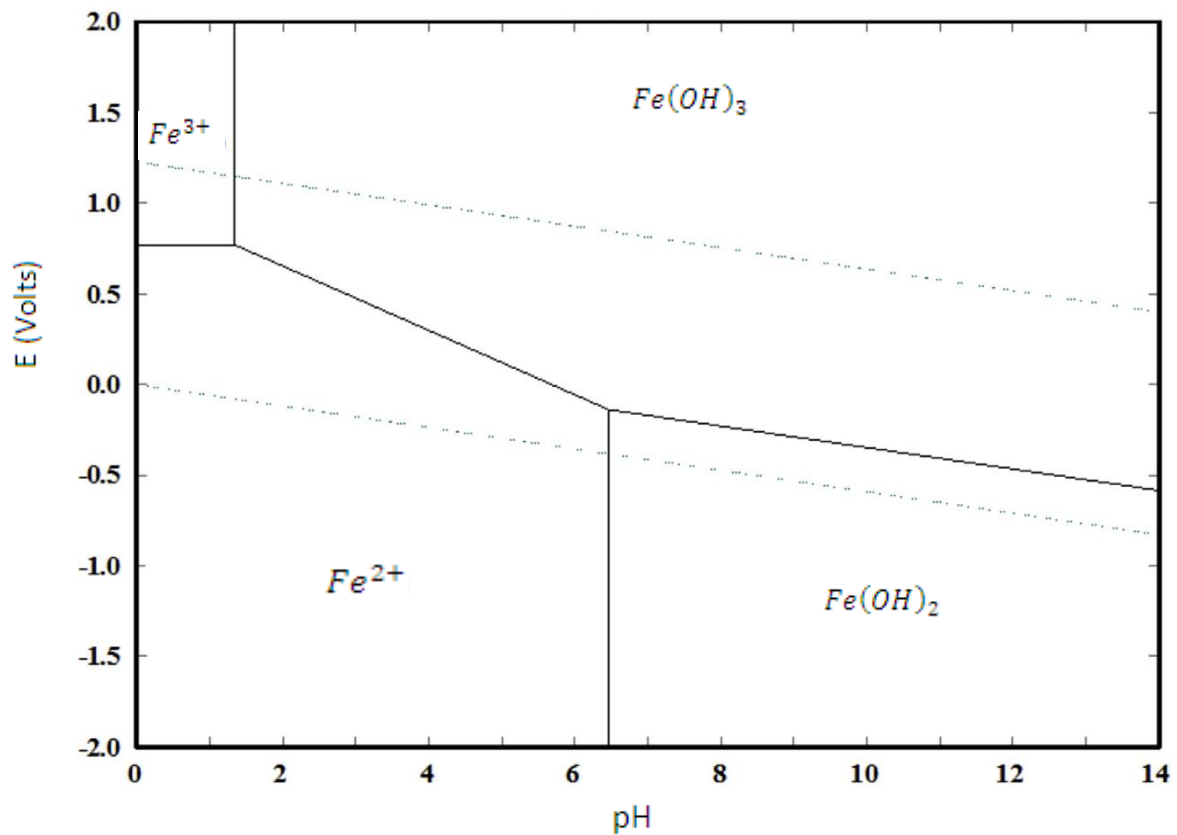


Figura 26. Diagrama de Pourbaix de hierro E-pH a 25 °C [33].

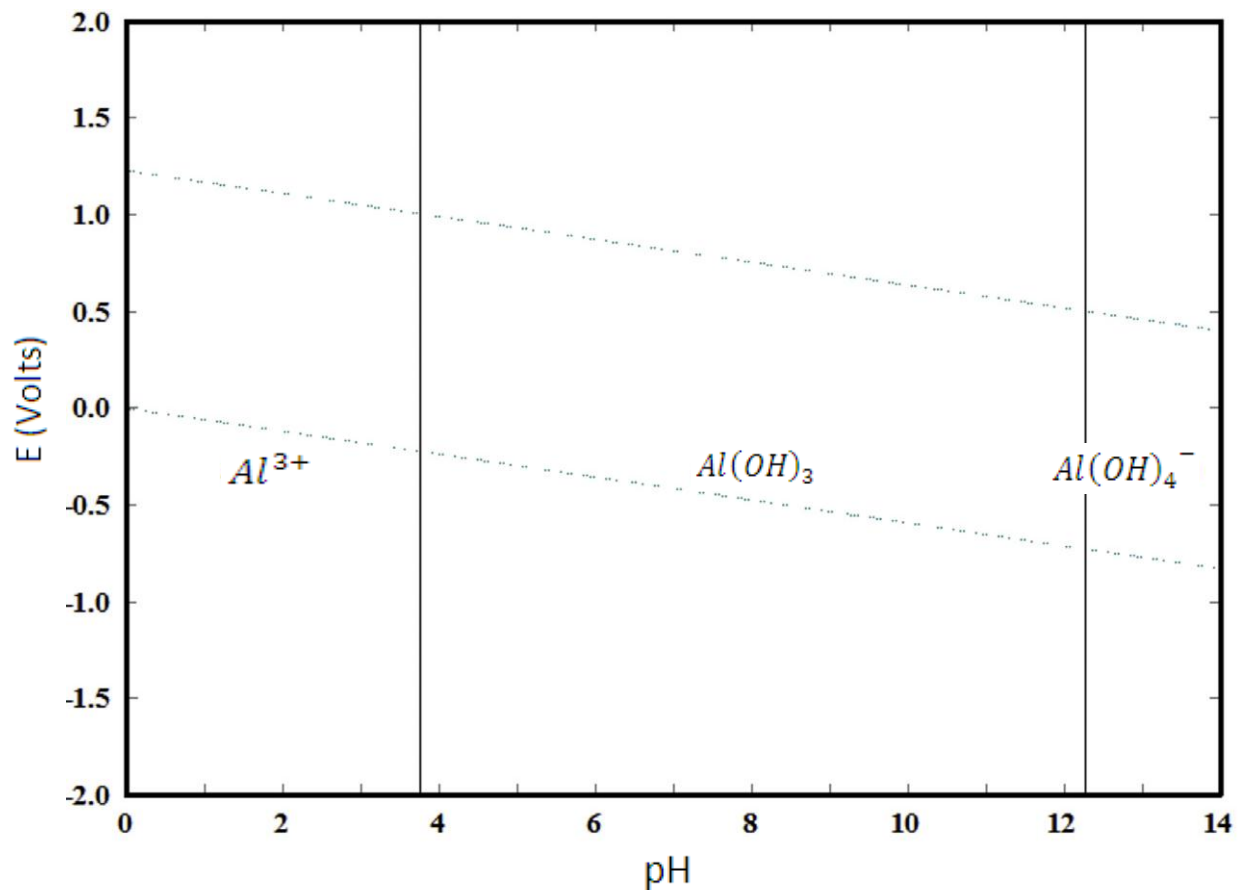
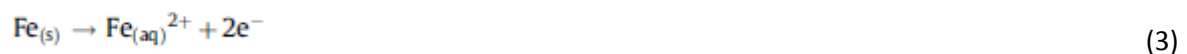


Figura 27. Diagrama de Pourbaix de aluminio E-pH a 25°C [33].

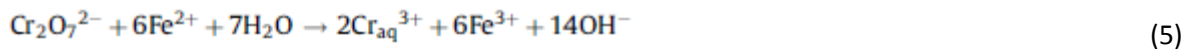
8.2.1 Reacciones con electrodos de Fe

Los resultados, mostrados en la figura 28, indican que el proceso de electrocoagulación es instantáneo cuando el hierro es usado como ánodo de sacrificio; el 100 % de remoción de cromo se llevó a cabo dentro de los primeros minutos de operación. Durante el mismo tiempo, la remoción de cromo usando electrodos de aluminio es más baja. Este comportamiento puede atribuirse a la reducción de Cr(VI) a Cr(III) en el cátodo (Ecuación 4 y 5), así como a la disolución de hierro en el ánodo (Ecuación 3), produciendo Fe(II), seguido de una reacción electroquímica con Cr(VI), resultando en productos insolubles $Cr(OH)_3$ y $Fe(OH)_3$, *in situ* (Ecuación 6 y 7). Estas reacciones se presentan a continuación [6]:

- Reacción en el ánodo:



- Reacción en el cátodo:



- Reacción de precipitación:

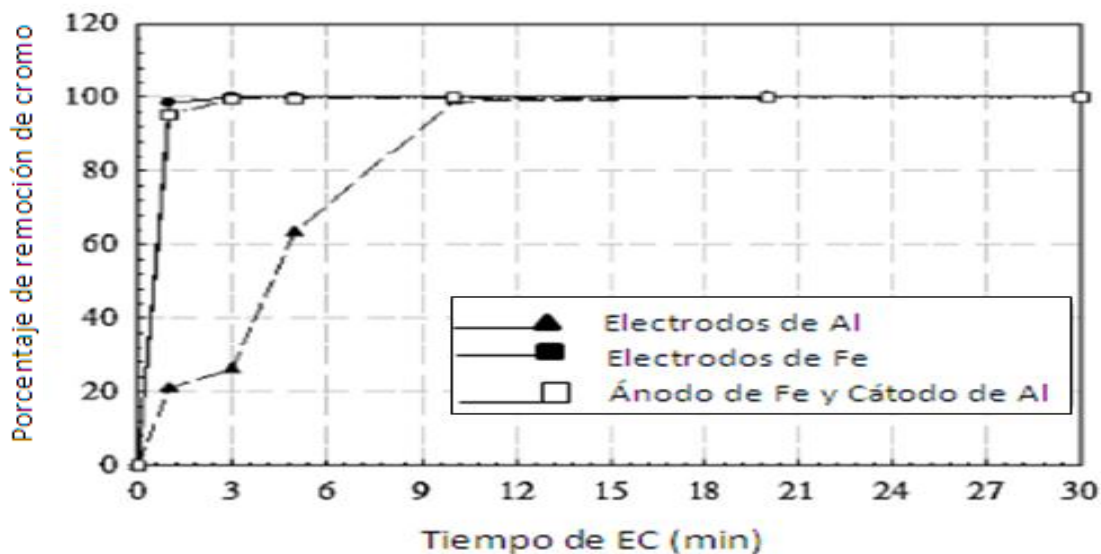


Figura 28. Influencia del tipo de electrodo en la remoción de cromo de agua residual mediante EC a 0.5 A y concentración inicial de cromo de 1 ppm [6].

8.2.2 Reacción con electrodos de Al

Se sabe que la superficie de aluminio está cubierta espontáneamente por una capa de óxido/hidróxido (película de pasivación) que es responsable de la inhibición de la electrodisolución del aluminio cuando se polariza anódicamente. Cuando el pH está entre 4 y 8.5, esta capa es estable pero sufre un ataque localizado (disolución de picadura) en presencia de aniones haluro, particularmente iones Cl^- [35].

- En el **ánodo** se lleva cabo la disolución de aluminio en el ánodo produciendo Al^{3+} (Ecuación 8) [35]:



- En el **cátodo**, se lleva a cabo la hidrólisis del agua, como se muestra en la Ecuación 2 [35].

Los iones de aluminio (Al^{3+}) producidos por la electrodisolución del ánodo, ecuación (8), actúan sólo como coagulantes, ya que no pueden participar en las reacciones de oxidación-reducción. En realidad, los fenómenos de coagulación son más complejos, ya que los iones Al^{3+} electrogenerados experimentan reacciones de hidrólisis espontánea que generan diversas especies monoméricas y poliméricas, como $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ [35].

Los iones de aluminio (Al^{3+}) producidos, pueden reaccionar con iones OH^{-} para formar el sólido $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ a granel [35].

Con respecto al carácter anfótero del aluminio, el aumento significativo del pH local en la vecindad del cátodo, debido a la evolución del hidrógeno, (Ecuación 2), induce un ataque "químico" del aluminio y su película de hidróxido de acuerdo con las siguientes reacciones (Ecuación 9 y 10) [32]:



El $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}$, este puede reaccionar con cationes para eliminar algunos contaminantes del agua residual, neutralizando así su carga y reduciendo su solubilidad, o puede transformarse en la solución como precipitado $\text{Al}(\text{OH})_3$ a granel, que se coagula con contaminantes coloidales y después precipita [32].

La neutralización de la carga negativa de algunos contaminantes del agua, se puede lograr mediante la cobertura de su superficie, con los precipitados de hidróxido de aluminio cargados positivamente (heterocoagulación) [35].

Con respecto al Cr, tenemos que [35]:

- En medio ácido, el ion dicromato reacciona se reduce a Cr^{3+} (Ecuación 11) [35]:



- En medio alcalino, el cromo en forma de ion cromato se reduce a Cr^{3+} (Ecuación 12) [35]:



Sin embargo el Al^{3+} no puede reducir al Cr (VI). Además, los iones hidroxilo formados en el cátodo aumentan el pH del agua residual, induciendo así la precipitación de los iones Cr (III), formándose su hidróxido correspondiente (Ecuación 13) [35]:



8.3 Aplicación de la electrólisis a una emulsión aceite-agua

Una emulsión es una dispersión en la cual el aceite constituye la fase dispersa y el agua forma la fase continua. Un ejemplo es la leche que constituye una emulsión que está formada por grasa dispersa en una fase acuosa. Esta emulsión es estabilizada por la presencia de agentes emulsificantes tales como surfactantes. Para la leche el emulsificante natural es la caseína, esta es una proteína que contiene grupos fosfatos. Los grupos aniónicos en la molécula de surfactante previene la agregación y coagulación de las gotas de aceite vía repulsión electrostática, como se esquematiza en la figura 29 [36].

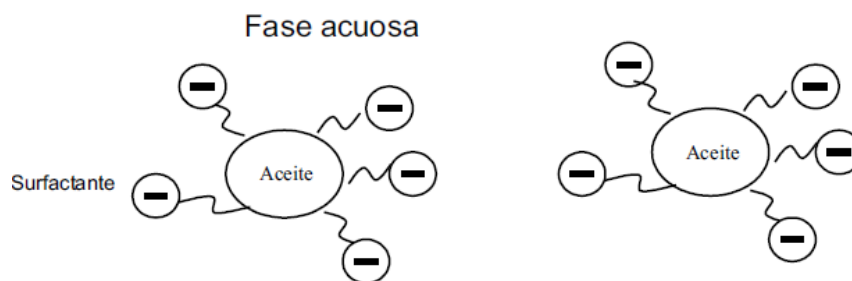


Figura 29. Emulsión de aceite-agua estabilizada por un surfactante [36].

Durante la electrólisis y en el caso de utilizar un ánodo de sacrificio de hierro (Fe) éste es oxidado a Fe^{2+} el cual es nuevamente oxidado a iones Fe^{3+} , (Ecuación 14) [36]:



Con la electrólisis la fuerza iónica del medio incrementa y la electrogeneración de cationes con su alta carga de +3 neutraliza eficientemente la superficie cargada de las moléculas de surfactante. Simultáneamente, el hidrógeno es liberado en el cátodo, (Ecuación 2) [36].

El pH del medio aumenta como consecuencia de la electrólisis. El resultado de las reacciones, (Ecuaciones 14 y 2), es que la emulsión es desestabilizada y las partículas de aceite coloidal comienzan a agregarse, como es esquematizado en la figura 30 [36].



Figura 30. Formación de agregados de aceite [36].

8.4 Los coloides

Los coloides son suspensiones estables, por lo que es imposible su sedimentación natural, son sustancias responsables de la turbidez y el color del agua [37].

El concepto de coloide se emplea para nombrar a aquella sustancia que, al encontrarse en un líquido, se dispersa poco a poco. Un coloide se compone de dos fases: una fase dispersora o dispersante y una fase dispersa [38].

La fase dispersora es un fluido: una sustancia continua. La fase dispersa, en cambio, se compone de las partículas coloides. En un sistema coloidal, las partículas coloides (que suelen ser elementos sólidos muy pequeños) se dispersan en la fase dispersora. Cabe destacar que, en ciertos casos, la fase dispersora del coloide no es un líquido, sino una materia en un estado de agregación diferente [38].

8.5 Carga eléctrica y doble capa

Dentro del agua superficial, las partículas coloidales, son las causantes de la turbiedad y del color por lo que el tratamiento del agua está orientado a la remoción de estas partículas; éstas poseen normalmente una carga eléctrica negativa situado sobre su superficie. Estas cargas llamadas cargas primarias, atraen los iones positivos del agua, los cuales se adhieren fuertemente a las partículas y atraen a su alrededor iones negativos acompañados de una débil cantidad de iones positivos, como se muestra en la figura 31 [37].

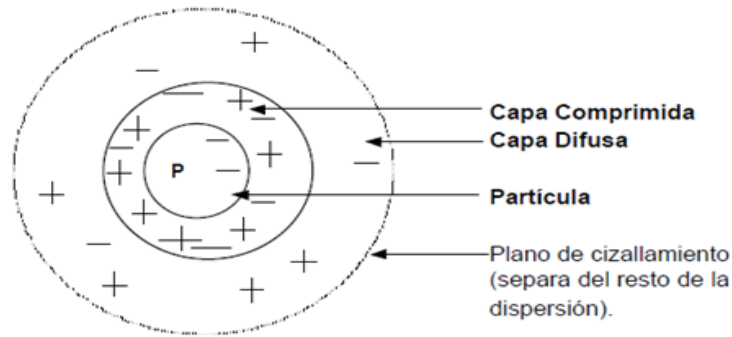


Figura 31. Doble capa de una partícula coloidal [37]

Los iones que se adhieren fuertemente a la partícula y se desplazan con ella, forman la capa adherida o comprimida, mientras que los iones que se adhieren débilmente constituyen la capa difusa, por lo tanto, hay un gradiente o potencial electrostático entre la superficie de la partícula y la solución, llamado Potencial Zeta [37].

8.6 Ventajas y desventajas del proceso de electrocoagulación

Tabla 2. Información de algunos autores comparando las ventajas y desventajas del proceso de EC.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Fácil de operar debido a la simplicidad de su equipo, por tanto, es posible automatizar el proceso [33].	La paliación del cátodo puede ocurrir, lo cual reduce la eficiencia del proceso [33].
Obtención de agua con menos olor, color y limpieza, tratada con electrocoagulación, comparada con otras técnicas [33].	En algunas áreas donde la electricidad no es abundante, la operación del proceso puede ser de alto costo [33].
Generación de burbujas de gas de hidrógeno, que pueden ser recuperadas para usarlas como fuente de energía o como reactivo en aplicaciones [1].	Algunos compuestos orgánicos clorados tóxicos pueden formarse <i>in situ</i> si también hay cloruros presentes [39].
Flóculos formados son más largos que los producidos en la técnica convencional de floculación, y por tanto son más fáciles de separar por filtración [33].	Es necesario reponer los electrodos de sacrificio [34].
Produce menos cantidad de lodos que la técnica convencional y a su vez estos son menos tóxicos y más estables [33].	Los lodos contienen altas concentraciones de hierro y aluminio, dependiendo del material del electrodo de sacrificio utilizado [34].

Aun las partículas coloidales más pequeñas son removidas, debido a que la corriente aplicada favorece la colisión entre éstas, facilitando la coagulación [33].

Potencial para tratar agua contaminada con grasas, donde la corriente eléctrica contribuye a la aglomeración de las gotas de grasa [33].

Los materiales de electrodos, generalmente, aluminio y hierro son baratos, fácilmente disponibles y han demostrado su eficiencia [1].

Necesita poca corriente y puede funcionar incluso con procesos ecológicos, como energía solar, molinos de viento y celdas de combustible [39]

Es amigable con el medio ambiente y es ahorrador de energía [6].

La electrocoagulación necesita equipos simples, que se puedan diseñar para prácticamente cualquier tamaño. Los costos iniciales y operativos son relativamente bajos. Requiere un bajo costo de mantenimiento sin partes móviles [39].

9 MATERIALES ALTERNOS

9.1 *Uso de electrodos de cobre*

En el proceso de electrocoagulación (EC), para liberar el agente coagulante, los iones metálicos y los radicales hidroxilos, se aplica una diferencia de potencial a los electrodos. A medida que el ánodo de sacrificio se corroe, el catión activo es liberado a la solución [2].

Usando cobre como material constituyente del electrodo, se producen las siguientes reacciones, de acuerdo con las ecuaciones (15-18) [2].

En el ánodo, se libera el catión de cobre a la solución:



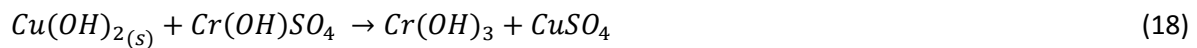
En el cátodo, se lleva a cabo la hidrólisis del agua, donde se libera el radical hidroxilo:



En la reacción global, se forma el agente coagulante (hidróxido de cobre):



La formación del complejo de cromo ocurre mediante una reacción de sustitución del agente coagulante con el sulfato básico de cromo para formar el precipitado de cromo (III):



9.2 *Uso de electrodos de Zinc*

La principal desventaja de la electrocoagulación con aluminio, es que el aluminio residual, según las pautas de la USEPA (Agencia de protección del medio ambiente de Estados Unidos), sugieren que la contaminación máxima sea como máximo de 0.05-0.2 mg/L en el agua tratada, debido a su conocida disolución catódica. La presencia de aluminio, especialmente a una concentración mayor a la sugerida, conducirá a graves problemas de salud como el cáncer. A diferencia de los electrodos de aluminio, los electrodos de zinc no tienen ninguna desventaja. Las pautas de USEPA sugieren que el nivel máximo de contaminación del zinc en el agua es de 5 mg/L [40].

10 **CLASIFICACIÓN DE LOS REACTORES PARA LA ELECTROCOAGULACIÓN**

10.1 *Reactor tipo batch*

Los reactores para la electrocoagulación pueden clasificarse en primera instancia como reactores tipo batch o reactores de sistema continuo. La selección de uno de estos tipos de reactor depende de las características del contaminante y de su concentración, así como de las cantidades de agua residual a tratar [34].

Analizando el reactor tipo batch, encontramos que éste debe operar con un volumen determinado de agua residual para tratar en un ciclo. Tiene como desventaja que sus condiciones cambian con el tiempo, pero tiene también la ventaja de ser simple y de bajo costo para el tratamiento de aguas [34].

El reactor utilizado para realizar la electrocoagulación en una operación por batch, en su forma más simple, está formado por una celda electroquímica con un ánodo y un cátodo dispuestos en forma vertical y conectados a una fuente de energía externa [36].

El diseño formado por un par de electrodos no es el más adecuado a la hora del proceso ya que para obtener un porcentaje adecuado de disolución del metal se requiere de electrodos de gran área superficial, es por esta razón que se utilizan celdas con electrodos monopolares en paralelo o conectados en serie, como se muestra figura 32 [36].

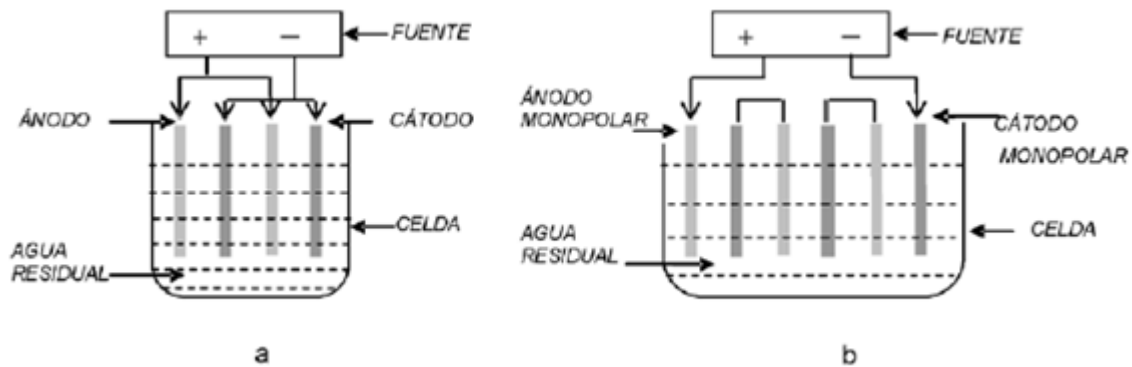


Figura 32. Reactores para electrocoagulación tipo batch: a) Reactor con electrodos monopolares conectados en paralelo, b) Reactor con electrodos monopolares conectados en serie [34].

En el reactor tipo batch, durante su manejo, se realizan las siguientes operaciones [57]:

1. Se agrega una carga de reactivos
2. Se lleva el reactor a condiciones de operación
3. Se mantiene a estas condiciones por un lapso de tiempo determinado, durante el cual se realiza la reacción
4. Se lleva al reactor a las condiciones necesarias para descargar el producto
5. Se lava el reactor

Con los cinco pasos anteriores se conforma el llamado ciclo de operación. La característica principal de los reactores de este tipo es la variación de concentraciones dentro del reactor con el tiempo [57].

10.2 Reactor de flotación y sedimentación

Una segunda clasificación de los reactores está dada en función de la flotación. Una vez que el contaminante ha sufrido el proceso de coagulación existen dos formas de separarlo del medio acuoso, a saber: flotación y sedimentación. Así pues, los reactores en los que se aprovechan las burbujas generadas para realizar la flotación de los agregados del contaminante, reciben el nombre de reactores de coagulación y flotación, como se muestra en la figura 33 [34].



Figura 33. Agregados de un contaminante se observan en la capa de la superficie un reactor de flotación en la industria [44].

La separación por sedimentación es la más común. La densidad de corriente empleada en el reactor determina la cantidad de burbujas generadas. Se ha podido observar de la experimentación que a bajas corrientes se producen bajas densidades de burbujas, obteniéndose un bajo flux de momentum hacia arriba que hace que predomine la sedimentación sobre la flotación, como se observa en la figura 34. Situación contraria se presenta cuando se aumenta la corriente, pues la densidad de burbujas aumenta resultando en un aumento del flux de momentum hacia arriba, favoreciendo la flotación de las partículas contaminantes [34].

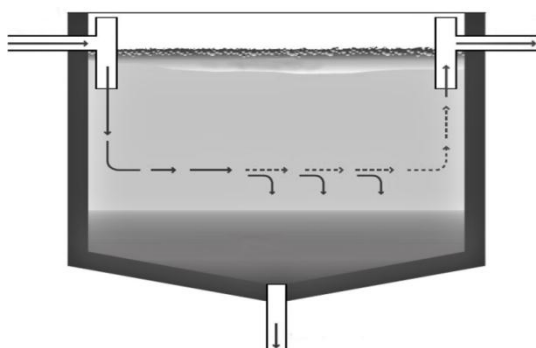


Figura 34. Reactor de sedimentación [45].

10.3 Otros tipos de reactores para EC

10.3.1 Reactor tipo prensa

Existen otros tipos de reactores para la electrocoagulación. Uno de ellos es el tipo filtro prensa, constituido por un par de marcos. Uno de ellos soporta el ánodo y el otro el cátodo en forma de placas, de manera que su acople forma una cámara como se muestra en la figura 35. El agua a ser tratada entra por la parte lateral a la cámara y es inducida a flujo turbulento, para incrementar la eficiencia del proceso. Este sistema hace que su operación y mantenimiento sean relativamente simples [34].

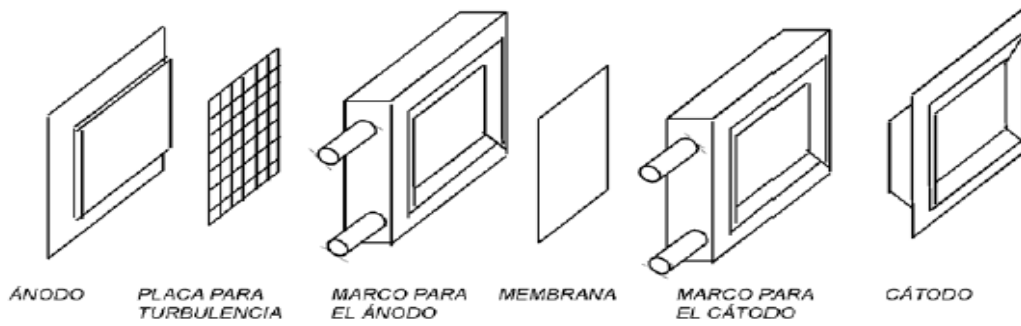


Figura 35. Reactor tipo filtro prensa [34].

10.3.1 Reactor para remoción de metales

Para la remoción de metales se usa el reactor cilíndrico rotatorio, en el cual el cátodo gira en el centro del reactor y el ánodo se encuentra fijo, como se muestra en la figura 36. Esta disposición permite aumentar la transferencia de masa en los electrodos y remover partículas de metal del cátodo.

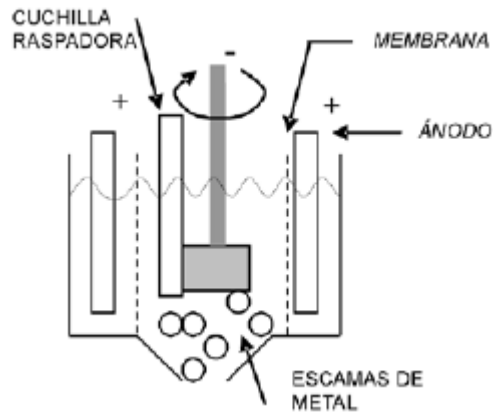


Figura 36. Reactor de electrodo cilíndrico rotativo [34].

11 DESCRIPCIÓN Y PROPUESTA DE DISEÑO DE UN REACTOR DE ELECTROCOAGULACIÓN

Tomando como base el trabajo del diseño experimental de Z. Zaroual *et al.*, es posible tener una idea general de cómo llevar a cabo un diseño de un reactor de electrocoagulación, para la remoción de cromo trivalente.

Para empezar, el proceso se llevaría a cabo en un reactor de tanque agitado (RTA), como se muestra en la figura 37. La solución de cromo se introduce continuamente en el reactor electroquímico, con una capacidad de 5 L. El RTA consistía en un tanque cilíndrico de fondo plano de diámetro interno $D = 20.6$ cm y relación $H/D = 0.73$ equipado con una hélice Rushton de 6 cm de diámetro colocada, a 6 cm del fondo para evitar el asentamiento y favorecer la EC. El ánodo y el cátodo son electrodos planos de aluminio de forma rectangular. El área efectiva del ánodo es $S = 109$ cm² y la distancia entre ambos electrodos es de $= 10$ mm. Estos electrodos están conectados a una fuente de alimentación de CC (corriente continua) digital (Didalab, Francia); esto luego se usa para aplicar el potencial deseado. Un amperímetro es opcional para monitorear la corriente de electrólisis durante el experimento. La conductividad y el pH se miden utilizando un conductímetro CD810 (Radiometer Analytical, Francia) y un medidor de pH Profilline pH197i (WTW, Alemania), respectivamente [39].

La velocidad de mezcla utilizada es de 300 rpm para garantizar una buena mezcla. Se prepara una solución madre de cromo (200 mg/L), con agua destilada, usando sulfato básico de cromo ($Cr(OH)SO_4$, 26% como Cr_2O_3) utilizado en el proceso de curtido. El pH se ajusta al valor deseable utilizando $NaOH$ o H_2SO_4 con alta pureza [39].

Durante este experimento, el pH de la solución se ajusta al valor requerido y el reactor se mantiene a una temperatura fija. Se aplican el potencial y el flujo deseados. Se toma una muestra del efluente de la unidad de electrocoagulación. Después de 30 minutos, se logra la operación en estado estable [39].

Las muestras se filtran con papel filtro comercial, y el Cr (III) restante se determina en la solución por espectrofotometría de absorción atómica (EAA, modelo Varian AA-20) [39].

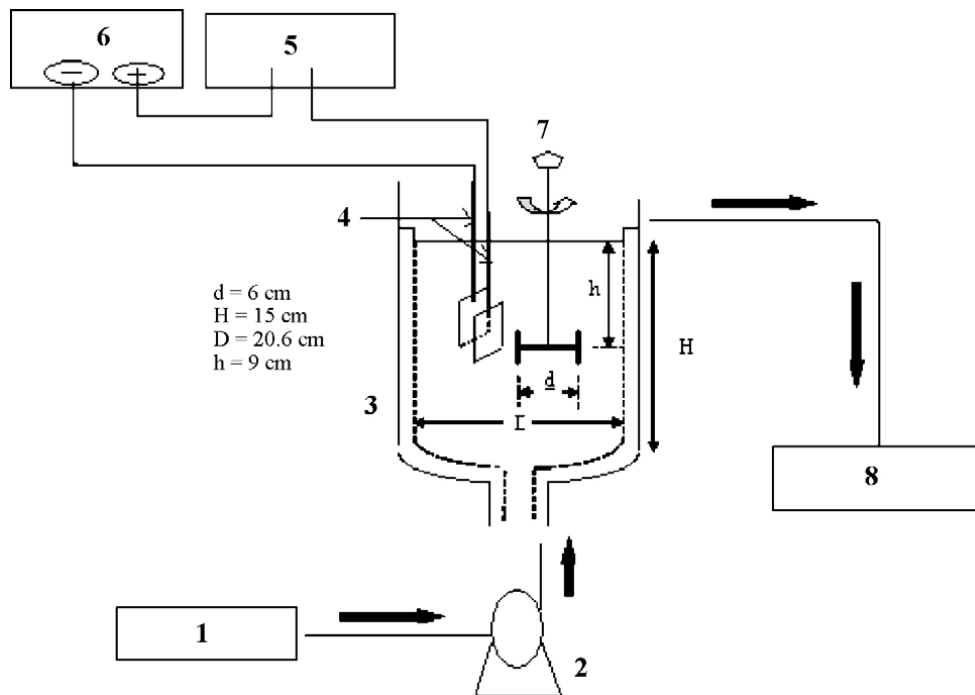


Figura 37. Diagrama de experimentación esquemático: 1) Depósito de entrada; 2) Bomba; 3) Reactor electroquímico encaquetado; 4) Cátodo y ánodo; 5) Amperímetro; 6) Fuente de poder CD; 7) Agitador; 8) Depósito de salida [39].

12 EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN

12.1 Material del electrodo

Seleccionar el material de electrodo adecuado es crítico, ya que determina las reacciones que tendrían lugar. Como se mencionó anteriormente, los electrodos de Al y Fe se usan más ampliamente debido a su confiabilidad y disponibilidad comprobadas, sin embargo, los estudios encontraron que el Fe (II) es un coagulante débil en comparación con el Fe (III) debido a su carga positiva más baja. Una carga positiva más baja indica que la capacidad del ion para comprimir los coloides eléctricos de doble capa es más débil. En la mayoría de los estudios, generalmente se demuestra que los electrodos de Al mejoran la eficiencia de la eliminación de contaminantes mejor que los electrodos de Fe [33].

Los electrodos de aluminio dan un mejor resultado para la eliminación de color y turbidez en lugar de electrodos de hierro, pero para el cromo total los electrodos de hierro son los mejores [46].

12.2 Efecto de la densidad de corriente en la eficiencia de remoción del Cr (VI)

La densidad de corriente, que es la corriente por área expuesta de electrodo, determina la cantidad de iones metálicos liberados de los electrodos. En general, la disociación de iones metálicos es directamente proporcional a la densidad de corriente aplicada [33]. En todos los procesos electroquímicos, la densidad de corriente (j) es el parámetro más importante para controlar la reacción en los reactores. Según la ley de Faraday, la j determina el porcentaje de producción de coagulantes, regula la cantidad, el tamaño de las burbujas y el crecimiento de los flóculos [7]. Sin embargo, cuando se usa una corriente demasiado grande, hay una alta probabilidad de desperdiciar energía eléctrica en el calentamiento del agua e incluso una disminución en la eficiencia de la corriente, expresada como la relación de la corriente consumida para producir un determinado producto con respecto al consumo total de corriente [33].

La búsqueda de un valor óptimo para eficiencia de remoción cuando se manipula la densidad de corriente, también se ve afectada por otros parámetros como el pH, la temperatura y el caudal de agua [33].

Elham Keshmirizadeh *et al.* llevaron a cabo una serie de pruebas de electrocoagulación mediante soluciones que contenían concentraciones iniciales constantes de Cr (VI) (50-1000 mg/L) con densidades de corriente que variaban de 40 a 230 A/m². La eficiencia de eliminación de Cr (VI) aumenta a una densidad de corriente más alta. La Tabla 3 muestra la eficiencia de eliminación de Cr (VI) frente a diferentes densidades de corriente [7].

Es notable que la mayoría de los autores estudiaron la concentración inicial de Cr hasta 50 mg/L y 180 mg/L; sin embargo, en este estudio se introdujeron densidades de corriente optimizadas para la eliminación de concentraciones más altas de Cr (VI) (500, 1000 mg/L) en base a la máxima eficiencia de eliminación (99.4, 99.9% respectivamente) que no han sido tratadas en la literatura [7].

Tabla 3. Parámetros operacionales para varias concentraciones de Cr (VI) en modo CA (corriente alterna), electrolito NaCl [7].

Concentración inicial de Cr (VI) (mg/L)	pH final	Densidad de corriente (A/m ²)	Tiempo de operación (min)	Consumo de energía (kWh/m ³ de agua residual)	Eficiencia de remoción de Cr (VI) (%)	Recuperación de agua (m ³ /m ³ de agua residual)
50	9	56	20	4.0	98.0	0.92
100	10	153	25	16.30	98.0	0.90
500	10	153	55	20.16	99.4	0.80
1000	10	222	110	58.0	99.4	0.70

12.3 Efecto del voltaje aplicado en la remoción de cromo

El rango mínimo de voltaje aplicado daría el beneficio de reducir el costo operativo, según Bouhezila *et al.* Los voltajes que se aplican están en el intervalo de 1.5V, 2.0V y 2.5V [46].

El aumento de voltaje influye en el porcentaje de remoción de metales pesados. Las eliminaciones aumentan por los voltajes aplicados para este experimento. Bouhezila *et al.*, informaron que aumentar el voltaje puede aumentar la eliminación de metales pesados. En su experimento, se encontró que el resultado para diferentes electrodos es diferente en la eficiencia de eliminación lograda. Los resultados obtenidos muestran la condición óptima de voltaje para la remoción de cromo (VI), como se aprecia en las figuras 38 y 39 [46].

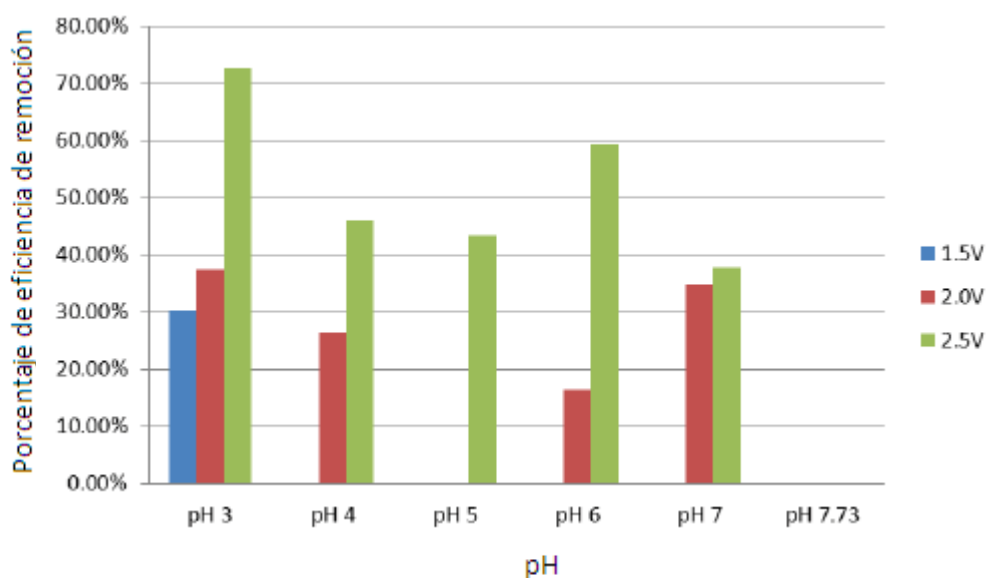


Figura 38. Porcentajes de comparación de remoción de cromo usando electrodos de aluminio a diferentes voltajes aplicados y a diferentes pH's.

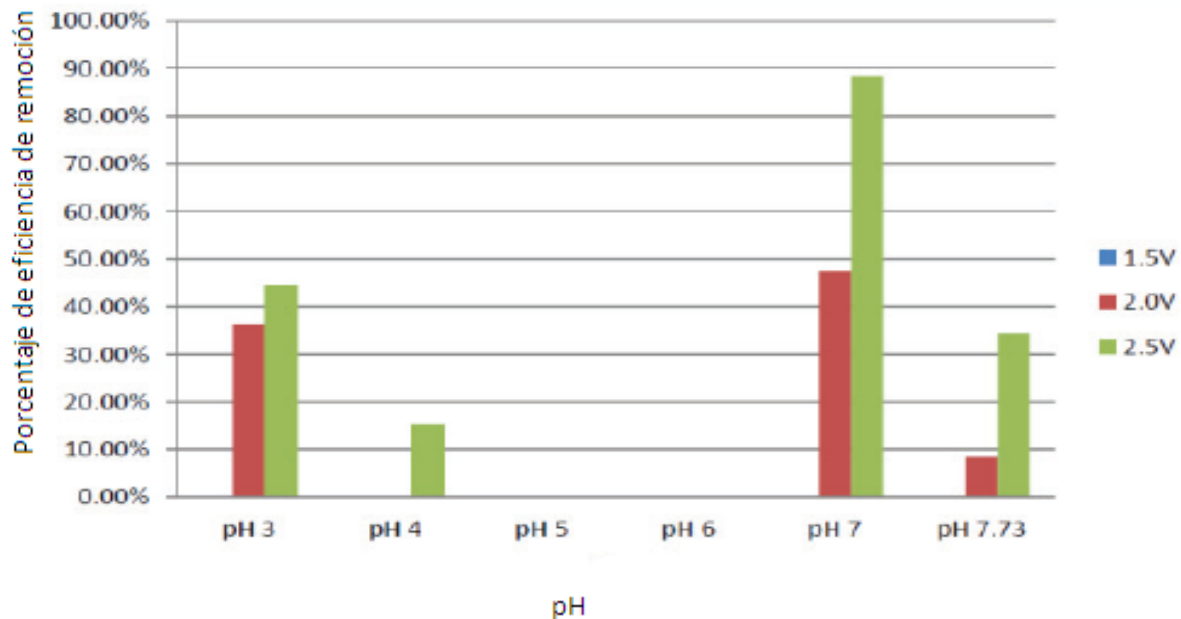


Figura 39. Porcentajes de comparación de remoción de cromo usando electrodos de hierro a diferentes voltajes aplicados y a diferentes pH's.

12.4 Efecto del tiempo de electrólisis en la eficiencia de remoción de cromo (VI)

De acuerdo con la ley de Faraday, el tiempo de reacción también influye en la eficiencia de eliminación de Cr (VI) en el proceso de EC y determina la cantidad de producción de iones Fe^{2+} o Fe^{3+} de los electrodos. Para investigar el efecto del tiempo sobre la eficiencia de eliminación de Cr (VI), se realizaron una serie de experimentos con soluciones que contenían concentraciones iniciales constantes de Cr (VI) (50–1000 mg/L) considerando cada densidad de corriente optimizada representada en la Tabla 3. Como puede observarse en la figura 40, la eficiencia de eliminación de Cr (VI) fue superior al 99% en los primeros 30 minutos y fue casi constante después de eso. El tiempo óptimo aumenta al incrementar la concentración inicial de Cr. A bajas concentraciones de Cr (100–1000 mg/L), el tiempo de funcionamiento es de 25–110 min respectivamente [7].

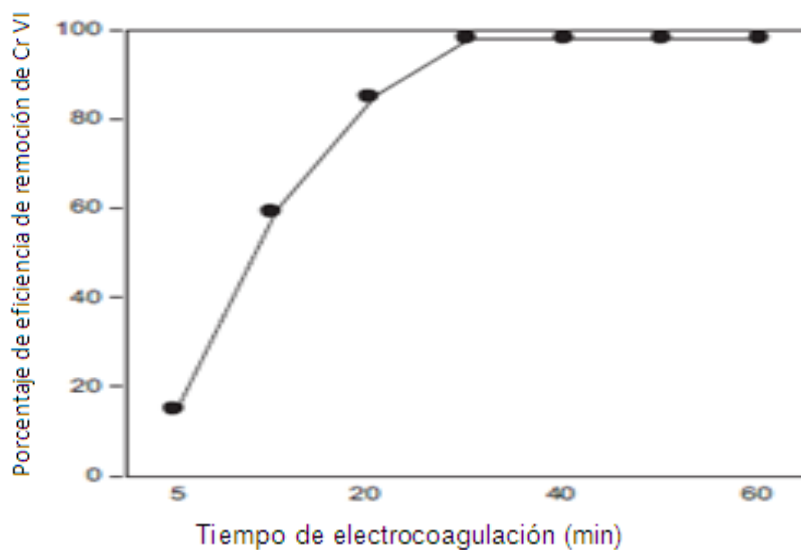


Figura 40. Efecto del tiempo en la eficiencia de remoción de Cr (VI), C_0 : 100 mg/L, CD: 153 A/m², electrolito: NaCl [7].

12.5 Efecto del pH inicial

La dependencia de la eficiencia de eliminación de Cr (VI) de los valores iniciales de pH se investigó en un intervalo de pH de 3-9. Se puede ver en la figura 41 que el pH inicial juega un papel importante en el rendimiento del proceso de EC. Si el pH es mayor que 8, la eficiencia disminuye a menos del 90%. Según la Tabla 3, la eficiencia máxima de eliminación de Cr (VI) dependiendo de las concentraciones fue 98-99.9% en medios ácidos (pH 3 y 5) [7].

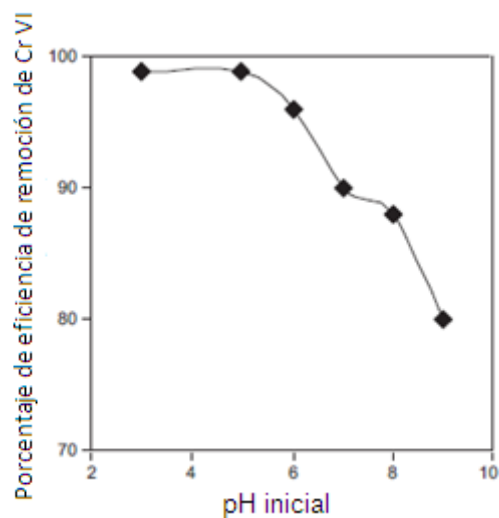


Figura 41. Efecto del pH inicial en la eficiencia de remoción del Cr (VI), C_0 = 100 mg/L, t_{EC} = 25 min, CD= 153 A/m², electrolito: KCl [7].

12.6 Arreglo de electrodos

La simplicidad de la configuración básica de EC no es adecuada para aplicaciones prácticas de tratamiento de aguas residuales, ya que requiere un área de superficie de electrodo enorme para superar la tasa de disociación del metal; esto se supera mediante el uso de configuraciones de electrodo monopolar o dipolar en conexiones en serie o en paralelo, como se ilustra en la figura 42. En la configuración monopolar-paralela (MP-P), todos los ánodos están conectados entre sí y al suministro de CD externo, y lo mismo se aplica a los electrodos catódicos. En esta configuración, la corriente se divide entre los electrodos, lo que resulta en una diferencia de potencial menor en comparación con los electrodos conectados en serie [33].

Por otro lado, la conexión de la serie monopolar (MP-S) se logra cuando los dos electrodos más externos están conectados al circuito externo que forma el ánodo y el cátodo, mientras que cada par de electrodos internos están conectados entre sí, sin una interconexión con los electrodos externos. En este caso, el voltaje de la celda se agrega dando una mayor diferencia de potencial. Los electrodos internos se conocen como los "electrodos de sacrificio" que podrían estar hechos de metales similares o diferentes y su función es reducir el consumo del ánodo y la pasivación del cátodo [33].

La configuración MP-P es la más rentable. Kobya y Demirbas (2015) demostraron los mismos resultados, donde el modo MP-P proporcionó las mayores eficiencias de eliminación y el menor costo operativo para el tratamiento de la EC de las aguas residuales de fabricación de latas [33].

En un experimento para eliminar Cr^{3+} de soluciones acuosas usando EC con electrodos de hierro, Golder *et al.* (2007) estudiaron el efecto de las conexiones monopolares y bipolares en la eficiencia actual, la eliminación de Cr^{3+} y el costo operativo. Los resultados mostraron que la conexión monopolar proporcionaba una eficiencia de corriente mucho mayor con un menor costo operativo en comparación con la conexión bipolar. Sin embargo, la conexión bipolar resultó en una eliminación casi completa de Cr^{3+} en comparación con el 81.5% con conexión monopolar [33].

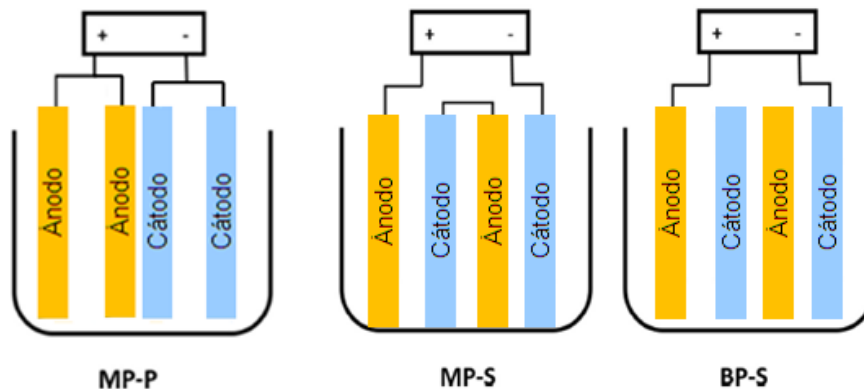


Figura 42. Diferentes configuraciones de conexiones de electrodos [33].

12.7 Tipo de fuente de energía (CD Y CA)

La fuente de alimentación de CD se usa típicamente para celdas de electrocoagulación; sin embargo, el uso de CD conduce a la oxidación/consumo del ánodo y a la formación de una capa de óxido en el cátodo conocida como pasivación catódica. La pasivación provoca un aumento del potencial sobre el potencial, lo que conduce a un mayor consumo de energía; la capa pasiva también produce una disminución del flujo de corriente entre los dos electrodos y disminuye la eficiencia de la EC. Yang *et al.* (2015) destacaron que el problema de pasivación podría solucionarse agregando una cantidad suficiente de iones de cloruro que descomponen la capa pasiva o aplicando una corriente alterna (CA) que impide la formación de la capa pasiva cuando se utilizan electrodos de Al o Fe [33].

Mollah *et al.* (2001) informaron que la CA garantiza una vida útil razonable del electrodo debido a la activación cíclica que retrasa el consumo tradicional de electrodos que se encuentra en CD. Vasudevan *et al.* (2011) estudiaron el efecto de CA y CD en la eliminación de cadmio del agua mediante electrocoagulación y los resultados demostraron que se logra un menor consumo de energía y una mayor eficiencia de eliminación de contaminantes utilizando la fuente de alimentación de CA. En un estudio del efecto de corriente alterna en la eliminación de colorantes de soluciones acuosas, Eyvaz *et al.* (2009) demostraron que se logra una mayor eficiencia de eliminación en un tiempo de operación más corto cuando se usa CA; además, la eficiencia de eliminación no disminuyó con el tiempo como en el caso de CD. También informaron que el costo operativo de CA es mucho menor que el sistema CD, lo que lo hace más económico [33].

12.8 Efecto de la concentración inicial de Cr (VI)

Soluciones de cromo con diferentes concentraciones iniciales en el intervalo de 50-1000 mg/L fueron tratadas por el proceso de la EC; sin embargo, otros estudios trabajaron en concentraciones iniciales de Cr (VI) de hasta 180 mg/L. En consecuencia, los parámetros operativos optimizados como la densidad de corriente, el tiempo de reacción y los valores de consumo de energía eléctrica (CEE) se representan en función de diversas concentraciones iniciales de Cr (VI) en la Tabla 3. Según los resultados, a altas concentraciones iniciales de Cr (VI), la eficiencia de eliminación de Cr (VI) fue cercana al 99% durante el tiempo de operación y el consumo de energía aumentó [7].

12.9 Concentración de aniones

La presencia de diferentes aniones tiene diferentes efectos sobre las propiedades de desestabilización de los iones metálicos. Se sabe que los iones sulfato inhiben la disolución del metal de los electrodos y, por lo tanto, disminuyen la desestabilización de los coloides y la eficiencia actual. Por otro lado, los iones cloruro y nitrato evitan la inhibición de los iones sulfato al romper la capa pasiva formada [33].

La conductividad de la solución es un factor importante que afecta la eficiencia y el consumo de energía de EC, cuanto mayor es la conductividad, menor es el consumo de energía de EC debido a la mayor eficiencia de eliminación de contaminantes. Por lo tanto, la conductividad de la solución se mejora mediante la adición de aniones en forma de sales como el NaCl. También se descubrió que la presencia de iones de cloro contribuye efectivamente a la desinfección del agua [33].

El efecto del tipo de electrolito soporte (KCl y NaCl) y la dosis del electrolito se muestra gráficamente en las figuras 43 y 44 (para una concentración de 100 mg/L de Cr (VI), densidad de corriente: 153 A/m², pH óptimo 5 y velocidad de agitación: 125 rpm se mantuvieron constantes en los experimentos) [7].

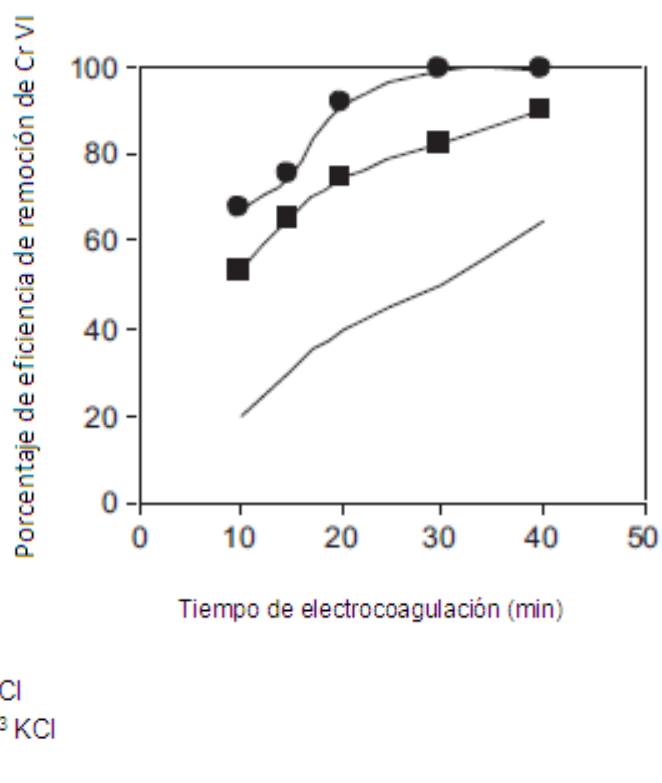
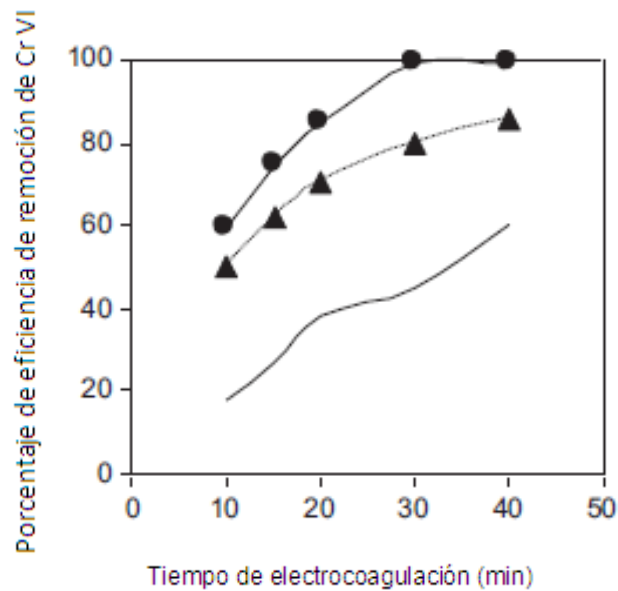


Figura 43. Variación de la eficiencia de remoción de Cr (VI) con el tiempo, para diferentes concentraciones de KCl, CD: 153 A/m², pH: 5, Concentración inicial de Cr (VI):100 mg/L [7].



- Sin NaCl
- ▲ 0.3 kg/m³ NaCl
- 0.57 kg/m³ NaCl

Figura 44. Variación de la eficiencia de remoción de Cr (VI) con el tiempo, para diferentes concentraciones de NaCl, CD: 153 A/m², pH: 5, Concentración inicial de Cr (VI):100 mg/L [7].

Como se esperaba, la tasa de reducción de Cr (VI) aumentó con un aumento en la concentración de electrolito de soporte. Por ejemplo, la eficiencia de eliminación de Cr (VI) fue cercana al 99% a 0.57 kg de KCl/m³ de aguas residuales, y al 70% a 0.3 kg de KCl/m³ de aguas residuales. Además, el consumo de energía disminuyó con el aumento de la concentración de electrolito de soporte debido al potencial [7].

12.10 Efecto de la agitación

Los experimentos por lotes de EC se realizaron durante 60 minutos con agitador en rpm a 200, 450 y 600. Otras condiciones del experimento fueron: 16.26 mA/cm² de densidad de corriente, 1000 mg/L de concentración inicial de Cr (VI), pH inicial de 3 y 4 y 1000 mg/L de concentración de electrolito soporte (NaCl). El progreso de la EC indicado por la eliminación acumulativa (mg/L) de Cr (VI) en solución con el tiempo se muestra en la figura 45. La EC se inicia con la formación de hidróxidos de hierro, sus polímeros y complejos. Aquí encontramos que aumentar las rpm de agitación de 200 a 450 mejora la eliminación de Cr pero la mejora adicional es mínima. La mejora en la eliminación de Cr (VI) con revoluciones más altas del agitador se atribuye al contacto mejorado entre Cr (VI) y diferentes hidróxidos de hierro y complejos formados en las proximidades de los electrodos [5].

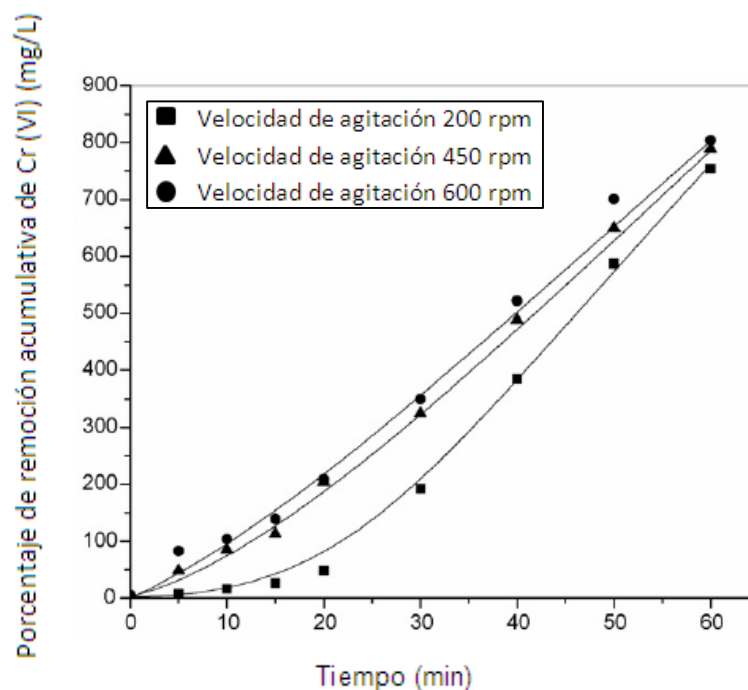


Figura 45. Remoción acumulativa de Cr (VI) ^{vs} tiempo (a diferentes velocidades de agitación) [5].

13 REMOCIÓN DE OTROS CONTAMINANTES PRESENTES EN EL AGUA RESIDUAL

13.1 Remoción de DQO

Jing-wei Feng *et al.*, llevaron a cabo un estudio experimental, donde determinaron que la corriente de celda es uno de los parámetros importantes para controlar la velocidad de reacción en los procesos electroquímicos. Las figuras 46 y 47 muestran el comportamiento de eliminación de DQO cuando la corriente de celda varía de 0.4 a 1.0 A [48].

Durante un tiempo determinado, la eficiencia de eliminación aumentó con el incremento de la corriente de celda. El proceso de eliminación de DQO puede involucrar oxidación electroquímica y adsorción por atracción electrostática y atrapamiento físico [48].

A mayor corriente de celda, la cantidad de metal oxidado aumentó, lo que resultó en una mayor cantidad de flóculos de hidróxido para la eliminación de contaminantes. Además, la densidad de las burbujas aumentó y su tamaño disminuyó con el aumento de la corriente de celda, lo que resultó en una eliminación más rápida de contaminantes [48].

La corriente de celda más alta produjo la reducción del tratamiento, que ocurre después de 60 min. Puede ser el hecho de que la cantidad de corriente de celda determina la tasa de producción de

coagulante y eliminación de contaminantes, los cuales llegan a su punto máximo de remoción a ese tiempo [48].

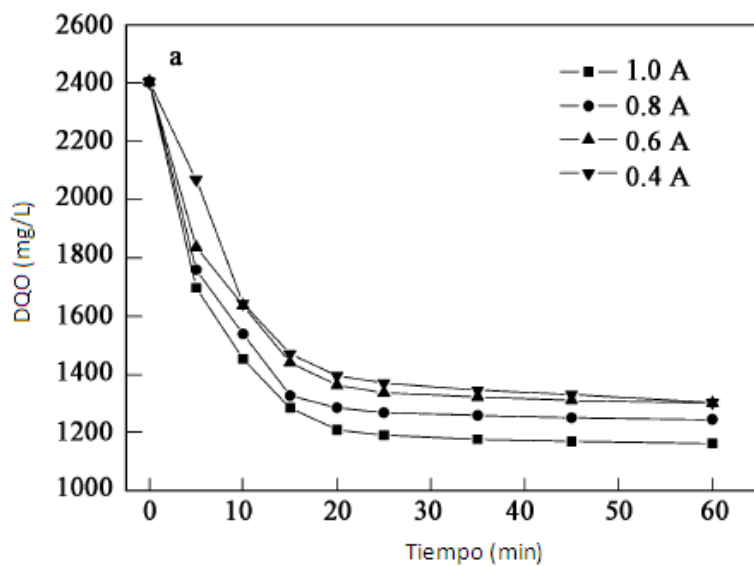


Figura 46. Efecto de la corriente de celda en la eficiencia de remoción de DQO. a) Ánodo y cátodo de aluminio [48].

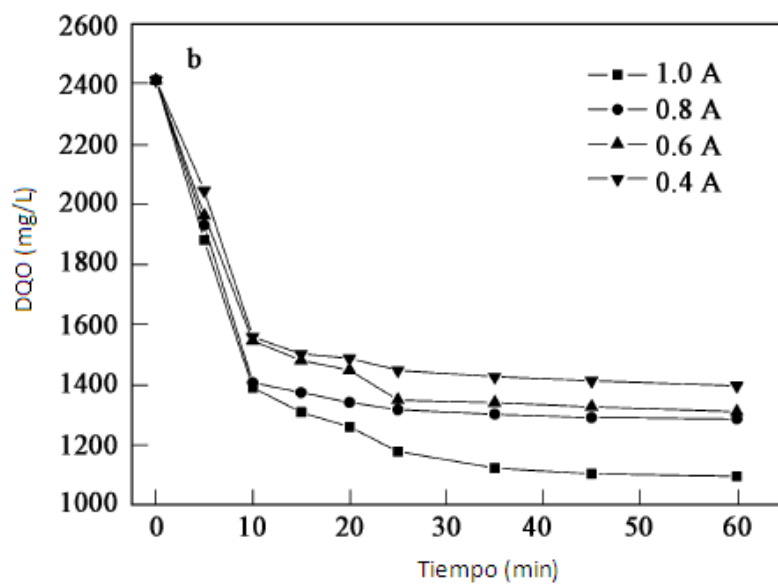


Figura 47. Efecto de la corriente de celda en la eficiencia de remoción de DQO. b) ánodo y cátodo de hierro [48].

No hubo diferencias significativas entre los electrodos de acero suave y los electrodos de aluminio para la eliminación de DQO en la misma condición [48].

13.2 Remoción de COT

En base al estudio de Jing-wei Feng *et al.*, como se puede ver en la figura 48, la concentración de COT decreció en los primeros 15 min en un porcentaje relativamente alto comparado con el que resultó después de 45 min de tiempo de reacción. Bajo la misma condición, el porcentaje de eliminación de COT usando electrodos de aluminio fue mayor que la de los electrodos de hierro. La eliminación de COT por electrocoagulación podría deberse a la eliminación de sólidos en suspensión y la precipitación de moléculas orgánicas disueltas. El proceso de eliminación de COT también puede implicar oxidación electroquímica y adsorción por atracción electrostática y atrapamiento físico [48].

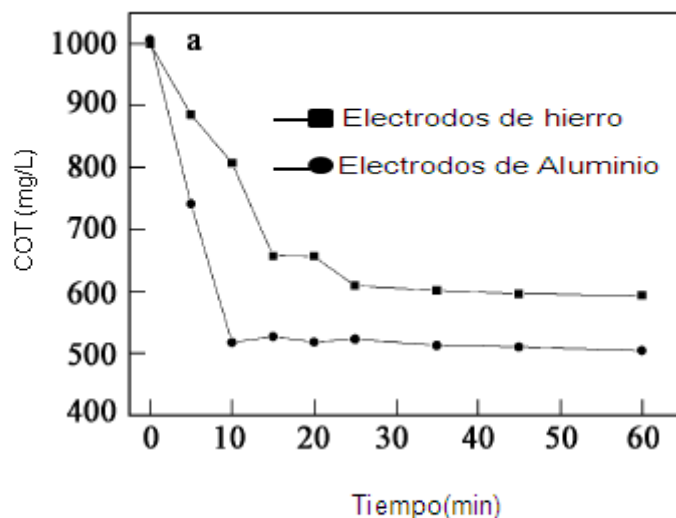


Figura 48. Cambios de las concentraciones de COT durante el proceso de electrocoagulación [48].

13.3 Remoción de sulfuro

13.3.1 Electrodos de Fe

Como se muestra en la figura 49, la descomposición inicial de sulfuro fue bastante rápida, la concentración de sulfuro se redujo en un 91.9% durante los primeros 5 minutos de electrocoagulación usando electrodos de hierro. Esto fue una indicación de la velocidad de eliminación muy rápida, mientras que el color de la solución se oscureció [48].

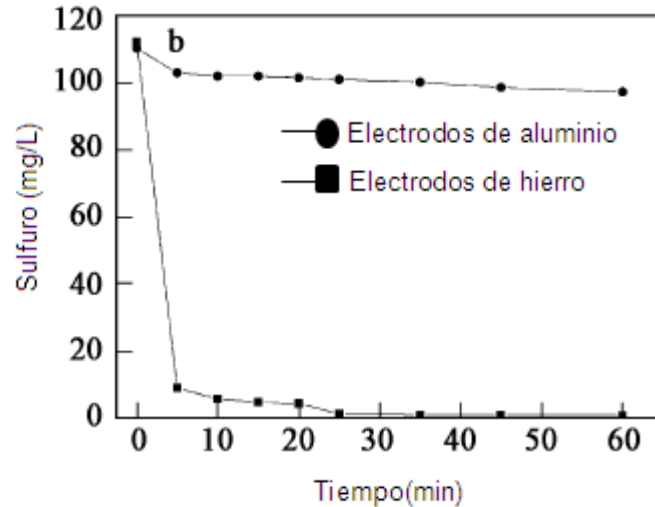


Figura 49. Cambios de las concentraciones de sulfuro durante el proceso de electrocoagulación [48].

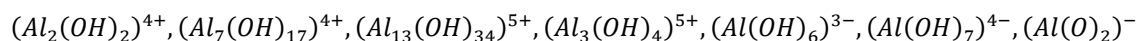
Dependiendo del pH, el sulfuro existe como H_2S , HS^- y S^{2-} . Debido a la disolución del metal en la superficie de los electrodos, en el caso de electrodos de acero suave, Fe^{2+} se liberó en el licor (Ecuación 14) [48].

Como resultado de la reacción entre Fe^{2+} y H_2S , las especies HS^- y S^{2-} , el precipitado FeS de color negro que era insoluble apareció y el color del licor se oscureció rápidamente, la concentración de sulfuro disminuyó rápidamente (Ecuaciones 19-21) [48].



13.3.2 Electrodo de Al

En el caso de los electrodos de aluminio, la tasa de eliminación de sulfuro fue muy baja, inferior al 12%. Sin embargo, el color de la solución se volvió pálido después de la electrocoagulación. En el caso de los electrodos de aluminio, diferentes especies formadas, complejos polinucleares de hidroxilaluminio altamente cargados, tales como [48]:



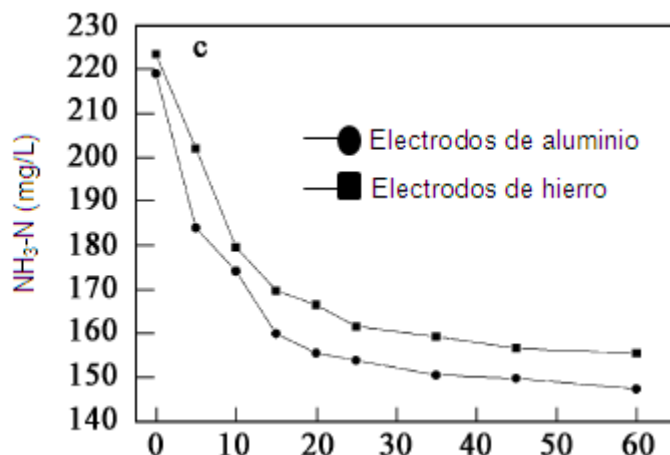
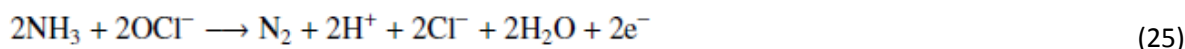
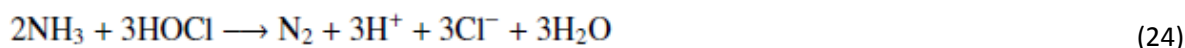
Estaban contenidos en el licor. Al mismo tiempo, la interacción entre Al^{3+} y sulfuro condujo a la formación de Al_2S_3 , debido a la inestabilidad de Al_2S_3 en la solución, este se convirtió en $Al(OH)_3$ ($K_{ps} = 2 \times 10^{-33}$) y se volvió a liberar sulfuro, lo que explicaba la baja tasa de eliminación de éste.

Estos complejos poli-nucleares de hidroxilaluminio podrían coagular sólidos coloidales en las muestras, lo que fue útil para eliminar el color de la muestra [48].

13.4 Eliminación del NH₃-N (con electrodo de Al y Fe)

Como se muestra en la figura 50, la concentración de NH₃-N se redujo de 223.4 a 155.5 mg/L usando electrodos de hierro durante los primeros 60 min, mientras que en el caso de electrodos de aluminio fue de 219.1 a 147.4 mg/L, las tasas de eliminación correspondientes fueron 30.4% y 32.7%, respectivamente. La eliminación de NH₃-N probablemente podría deberse al cloro generado, el atrapamiento físico y las burbujas de hidrógeno a un pH más alto. En estudios anteriores se ha observado la generación de cloro molecular incluso a baja corriente de celda (0.8 A). Además, hubo un aumento del valor de pH durante el proceso de electrocoagulación, como se aprecia en la figura 51, lo que fue favorable para la purga de NH₃-N [48].

Los electrodos utilizados en el experimento fueron susceptibles a reaccionar, lo que provocó la erosión del metal, por lo que se formó la película protectora de óxido. La película aumentó el potencial y condujo a la descarga de iones de cloro, (Ecuación 22). El cloro molecular generado (Cl₂) se hidrolizó para formar ácido hipocloroso (Ecuación 23), que se cambió consecutivamente a ion hipoclorito, dependiendo del pH. El ácido hipocloroso y el ion hipoclorito podrían descomponer el amoníaco en nitrógeno gaseoso debido a sus altos potenciales oxidativos (Ecuaciones 24, 25) [48].



Tiempo(min)

Figura 50. Cambios de las concentraciones de $\text{NH}_3\text{-N}$, durante el proceso de electrocoagulación [48].

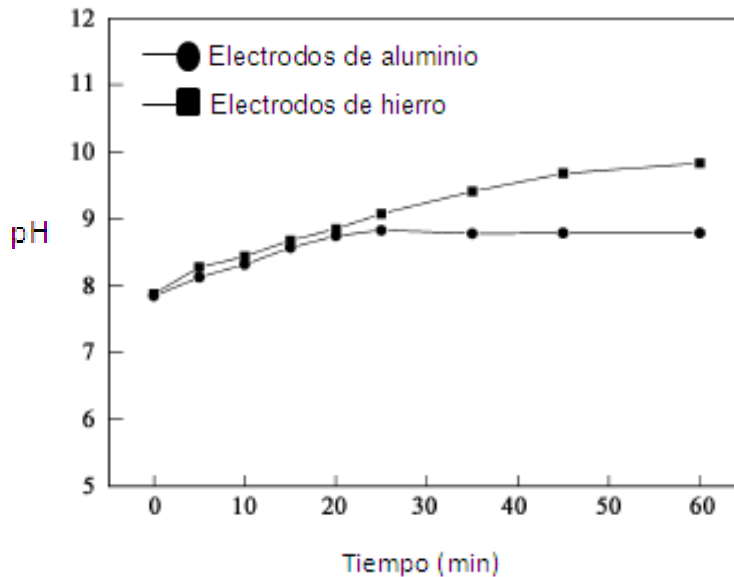


Figura 51. Cambios de pH durante el proceso de electrocoagulación [48].

14 REUTILIZACIÓN DEL CROMO

Después de estos procesos, el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ se redisuelve con la adición controlada de un ácido fuerte. El Cr así obtenido puede reutilizarse en el proceso de curtido. Después de su recuperación de las aguas residuales, el Cr recuperado se prueba como agente de curtido y se verifica la viabilidad económica de estos procesos [2].

Este lodo se densifica previamente en una centrífuga para obtener un licor de Cr más concentrado cuando se redisuelve con ácido sulfúrico. Shen *et al.* (2001) compararon tres ácidos minerales (ácidos sulfúrico, clorhídrico y nítrico) para la extracción de Cr^{3+} y demostraron la extracción de más del 70% de Cr^{3+} con valores de pH bajos de 3.0. Prefirieron el ácido sulfúrico debido a una mejor solubilización del cromo [2].

14.1 Pruebas de curtido utilizando sales de cromo recuperadas

Bianca Mella *et al.*, realizaron pruebas para entender la absorción de cromo en las pieles. Se realizaron cortes transversales en estas, como muestra en la figura 52, las tres secciones transversales (muestras b-d) mostraron el color cromo azulado en el espesor de la piel,

comparándolas con la piel antes del tratamiento (muestra a). La última figura (muestra e) presenta un color marrón oscuro a lo largo del corte, debido a la presencia de cromo metálico y Fe oxidado. Ante esto, puede concluirse que el curtido fue llevado a cabo asegurando una total absorción de cromo [2].



Figura 52. Curtido utilizando sales de cromo recuperadas de pruebas (en el proceso de separación del cromo): a) piel antes del proceso de curtido; b) PQ (Precipitación química); c) EC Al-Al; d) EC Cu-Cu; e) EC Fe-Fe [2].

Las pieles que son resistentes al agua hirviendo normalmente tienen suficiente Cr en sus estructuras. El colágeno natural de la piel exhibe típicamente retracción en agua hirviendo. La retracción es debido a la transición del colágeno a partir de una estructura de triple hélice a una estructura en espiral aleatoria y este fenómeno también se conoce como desnaturalización [2].

Mientras que el colágeno soluble se desnaturaliza en una solución acuosa a 37 ° C, el colágeno insoluble se desnaturaliza (contrae) a una temperatura de aproximadamente 65 ° C. La temperatura de contracción de la hélice depende principalmente del número y la distribución de los aminoácidos, y su secuencia en la cadena de colágeno [2].

De acuerdo a las pruebas de retracción a alta temperatura, las muestras de piel curtidas con cromo recuperadas por PQ (precipitación química) y por EC usando electrodos de Cu, mostraron una buena estabilidad hidrotérmica y no mostraron retracción, en tanto que las muestras tratadas con cromo recuperadas por EC usando electrodos de Al y Fe mostraron retracción

15 ECUACIONES DE EFICIENCIA Y CONSUMO DE ENERGÍA

15.1 Cálculo del porcentaje de Cromo removido

El porcentaje de eficiencia de eliminación de cromo se calculó de la siguiente manera [6]:

$$\text{Eficiencia de remoción de Cromo} = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (26)$$

Donde C_i y C_f son las concentraciones de cromo inicial y final (al concluir el proceso de EC) en mg/L respectivamente [6].

15.2 Cálculo de la masa de electrodo de sacrificio consumida

Teniendo en cuenta las leyes de electrólisis de Faraday, que pueden usarse para relacionar la masa del material del ánodo de sacrificio consumido con la cantidad de carga que pasa y el peso equivalente del material producido, el electrodo consumido para el tratamiento se calculó de acuerdo con la ecuación 27 [2].

$$w = \frac{I \times t \times M}{z \times F \times V_r} \quad (27)$$

Donde w = masa del electrodo de sacrificio consumido (g); I = intensidad de corriente (A); t = tiempo (s) de tratamiento; M = peso molecular del electrodo de sacrificio (g/mol); z = número de electrones involucrados; F = constante de Faraday (96487 C) y V_r = volumen de efluente tratado (m^3) [2].

15.3 Consumo de energía (para la EC)

La energía consumida se calculó como el producto de la energía y el tiempo de electrólisis por unidad de volumen del efluente tratado, de acuerdo con la ecuación 28 [2]:

$$E = \frac{I \cdot V \cdot t}{V_r} \quad (28)$$

Donde E = energía eléctrica consumida (kWh/m^3); I = intensidad de la corriente eléctrica (A); V = voltaje (V); t = tiempo de tratamiento (h) y V_r = volumen de efluente tratado (m^3).

15.4 Ecuación de recuperación del agua

La recuperación de agua se midió de acuerdo con la ecuación 29 [7]:

$$\text{Agua recuperada} = \frac{\text{Volumen de agua final (después de la EC)}}{\text{Volumen de agua inicial (antes de la EC)}} \quad (29)$$

Se produce un promedio de 30 a 35 m^3 de aguas residuales por tonelada de cuero crudo. Sin embargo, la producción de aguas residuales varía en un amplio intervalo (10–100 m^3 por tonelada de piel) dependiendo de la materia prima, el producto de acabado y los procesos de producción [14].

16 ASPECTOS ECONÓMICOS

La industria de la curtiduría representa un sector económico importante en muchos países, pero al mismo tiempo, la industria mundial del cuero produce alrededor de 18 mil millones de pies cuadrados de cuero al año con un valor estimado de aproximadamente \$ 40 mil millones [1].

Adicional a lo anterior, se debe considerar el gasto económico requerido para el uso de algunos de los principales insumos que se necesitan para llevar a cabo el proceso de eliminación de cromo (VI) por medio de la técnica de electrocoagulación. A continuación, se muestra el precio de algunos de estos insumos (Tabla 5) [1].

Tabla 5. Costo de algunos insumos utilizados [2, 49, 50,51].

Insumo	Precio (en pesos \$)
Energía eléctrica (\$/kWh)	0.793
Aluminio(\$/Kg)	22
Cobre (\$/Kg)	96
Hierro (\$/Kg)	2.5

16.1 Costo total del tratamiento mediante EC

El costo total del tratamiento por EC puede calcularse como la suma de los costos de energía calculados a partir de la ecuación (28) y el electrodo consumido para el tratamiento se calculó a partir de la ecuación (27). El costo total del tratamiento se calcula con la siguiente ecuación (ecuación 30) [2]:

$$C_t = (E \times C_{EE}) + (w \times C_M) \quad (30)$$

Donde C_t = costo total del tratamiento (\$ / m³); C_{EE} = costo de energía (\$ / kWh) y C_M = costo de adquisición de metal (\$ / g).

17 NORMAS REGULATORIAS

17.1 Cantidad regulatoria de cromo para su descarga en el agua

Es de notar que la descarga de Cr (VI) al agua superficial está regulada a <0.05 mg/L, según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), mientras que el cromo total (Cr (III), Cr (VI) y otras formas de cromo) está regulado para ser descargado a <0.1 mg/L [35].

17.2 Normas Mexicanas de regulación ambiental

17.2.1 NOM-001-SEMARNAT-1996

Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales [52].

Especificaciones

La concentración de contaminantes básicos, metales pesados y cianuros para las descargas de aguas residuales a aguas y bienes nacionales, no debe exceder el valor indicado como límite máximo permisible en las tablas 6 y 7 de esta Norma Oficial Mexicana. El rango permisible del potencial hidrógeno (pH) es de 5 a 10 unidades [52].

Tabla 6. Límites máximos permisibles para contaminantes básicos [53].

PARÁMETROS	RÍOS						EMBALSES NATURALES Y				AGUAS COSTERAS				SUELO					
	Uso en riesgo agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riesgo agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Exploración pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		Estuarios (B)		Uso en riesgo agrícola (A)		Humedales Naturales (B)	
(miligramos por litro, excepto cuando especifique)	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Temperatura °C (1)	N.A	N.A	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	N.A	N.A	40	40
Grasas y Aceites (2)	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25
Materia Flotante (3)	au	au	au	au	au	au	au	au	au	au	au	au	au	au	au	au	au	au	au	au
	sen	sen	sen	sen	sen	sen	sen	sen	sen	sen	sen	sen	sen	sen	sen	sen	sen	sen	sen	sen
	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Sólidos Sedimentables (mL/L)	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	N.A	N.A	1	2
Sólidos Suspendedos Totales	150	200	75	125	40	60	75	125	40	60	150	200	75	125	75	125	N.A	N.A	75	125
Demanda Bioquímica de Oxígeno	150	200	75	150	30	60	75	150	30	60	150	200	75	150	75	150	N.A	N.A	75	150
Nitrógeno Total	40	60	40	60	15	25	40	60	15	25	N.A	N.A	N.A	N.A	15	25	N.A	N.A	N.A	N.A
Fósforo Total	20	30	20	30	5	10	20	30	5	10	N.A	N.A	N.A	N.A	5	10	N.A	N.A	N.A	N.A

1) Instantáneo

2) Muestra simple promedio ponderado

3) Ausente según el método de prueba definido en la NMX-AA-006

P.D. = Promedio diario

P.M.= Promedio mensual

N.A = No es aplicable

(A), (B), (C) = Tipo de cuerpo receptor de acuerdo a la Ley Federal de Derechos

Tabla 7. Límites máximos permisibles para metales pesados y cianuros [53].

PARÁMETROS (*) (miligramos por litro)	RÍOS						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS						SUELOS			
	Uso en riesgo agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riesgo agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Exploración pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		Estuarios (B)		Uso en riesgo agrícola (A)		Humedales Naturales (B)	
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.2
Cianuros	0.1	3	1	2	1	2	2	3	1	2	1	2	2	3	1	2	2	3	1	2
Cobre	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6
Cromo	1	1.5	0.5	1	0.5	1	1	1.5	0.5	1	0.5	1	1	1.5	0.5	1	0.5	1	0.5	1
Mercurio	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Níquel	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
Plomo	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	5	10	0.2	0.4
Zinc	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20

(*) Medidos de manera total

P.D. = Promedio diario

P.M.= Promedio mensual

N.A = No es aplicable

(A), (B), (C) = Tipo de cuerpo receptor de acuerdo a la Ley Federal de Derechos

17.2.2 NOM-002-ECOL-1996.

Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal [54].

Especificaciones

Los límites máximos permisibles para contaminantes de las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, no deben ser superiores a los indicados en la tabla análisis practicados a cada una de las muestras simples [54].

Tabla 8. Límites máximos permisibles [54].

PARÁMETROS (miligramos por litro, excepto cuando se especifique otra)	Promedio mensual	Promedio diario	Instantáneo
Grasas y aceites	50	75	100
Sólidos sedimentables (mililitros por litro)	5	7.5	10
Arsénico total	0.5	0.75	1
Cadmio total	0.5	0.75	1
Cianuro total	1	1.5	2
Cobre total	10	15	20
Cromo hexavalente	0.5	0.75	1
Mercurio total	0.01	0.015	0.02
Níquel total	4	6	8
Plomo total	1	1.5	2
Zinc total	6	9	12

17.2.3 NOM-003-SEMARNAT-1997

Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se rehúsen en servicios al público [55].

Especificaciones

Los límites máximos permisibles de contaminantes en aguas residuales tratadas son los establecidos en la tabla 9 de esta Norma Oficial Mexicana [55].

Tabla 9. Límites máximos permisibles [55].

TIPO DE REUSO	Coliformes fecales	Huevos de helminto	Grasas y aceites	DBO ₅	SST
	NMP/100 mL	(h/L)	mg/L	g/L	mg/L
SERVICIOS AL PÚBLICO CON CONTACTO DIRECTO	240	≥1	15	20	20
SERVICIOS AL PÚBLICO CON CONTACTO INDIRECTO U OCASIONAL	1000	≤5	15	30	30

CONCLUSIONES

Mediante este trabajo de investigación, se logró conocer acerca del proceso de la técnica de electrocoagulación como un método para la remoción de cromo VI de las industrias de curtido mediante la recopilación de las propuestas, descubrimientos e innovaciones científicas de algunos autores, en los últimos años, y aprender más acerca del potencial de este método para la remoción no solo de metales pesados como el cromo, sino también de otros contaminantes presentes en las aguas residuales de dicha industria. En comparación con otras técnicas, la electrocoagulación necesita equipos simples, hechos de prácticamente cualquier tamaño, con costos iniciales y operativos relativamente bajos y que requieren un bajo costo de mantenimiento sin partes móviles.

La electrocoagulación es un método atractivo para el tratamiento de diversos tipos de aguas residuales contaminadas con metales pesados (en nuestro caso cromo VI), en virtud de los diversos beneficios que incluyen la disminución del impacto ambiental, versatilidad, eficiencia energética y rentabilidad. Por lo que es posible predecir que la electrocoagulación, seguirá siendo un método que aún tiene mucho campo de investigación y desarrollo en los años venideros, con miras a lograr mejoras y alternativas científicas que hagan de la electrocoagulación un método aún más eficiente.

Finalmente, esta investigación nos muestra que la industria del curtido es una de las industrias que más generación de contaminantes y daños genera hacia el medio ambiente, además de ser responsable de causar un gran daño a la salud de los trabajadores de dicha industria. Por lo anterior es necesario crear una mayor conciencia sobre el peligro de las condiciones a las que estas personas se exponen y ante esto se necesita mejorar sus condiciones de trabajo para una mejor y mayor seguridad laboral.

18 BIBLIOGRAFÍA Y CIBERGRAFÍA

- (1) A. Deghles, U. Kurt. (2016). **Treatment of tannery wastewater by a hybrid electrocoagulation/electrodialysis process**. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, Volumen 104, pp. 43-50.
- (2) B. Mella, A.C. Glanert, M. Gutterres. (2015). **Removal of chromium from tanning wastewater and its reuse**. Process Safety and Environmental Protection, Volumen 95, pp. 195-201.
- (3) El Heraldo. (Abril 2020). **El desafío de las Tenerías**. Recuperado de <https://www.heraldoleon.mx/el-gran-desafio-de-las-tenerias/>
- (4) LederPiel. (Abril 2020). **Investigación sobre cromo y cuero: un enfoque equilibrado de datos y hechos científicos**. Recuperado de <http://lederpiel.com/investigacion-sobre-cromo-y-cuero/>

- (5) K. Golder, A. N. Samanta, S. Ray. (2007). **Removal of trivalent chromium by electrocoagulation**. Separation and Purification Technology, Volumen 53, No. 1, 15, pp. 33-41.
- (6) Ñ. Shaima, S. Hamdan, H. Muftah. (2014). **Characterization of the removal of Chromium (VI) from groundwater by electrocoagulation**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volumen 20, No. 5, 25, pp. 2775-2781.
- (7) E. Keshmirizadeh, S. Yousefi, M. K. Rofouei. (2011). **An investigation on the new operational parameter effective in Cr (VI) removal efficiency: A study on electrocoagulation by alternating pulse current**. Journal of Hazardous Materials, Volumen 190, No. 1–3, pp. 119-124.
- (8) Revista de Química Práctica para Secundaria y Bachillerato-IES. Zaframagón-ISSN 2529-9581. (Abril 2020). **Estudio para la utilización experimental de los óxidos e hidróxidos de cromo en las enseñanzas medias**. Recuperado de [http://www.ieszaframagon.com/files/borax/Artículo Óxidos e Hidróxidos de Cromo_0.pdf](http://www.ieszaframagon.com/files/borax/Artículo%20Óxidos%20e%20Hidróxidos%20de%20Cromo_0.pdf)
- (9) Nisaruddin Md. Aadil Shaakir. (Mayo 2018). **Health and Environmental Security of Tannery Industry in Bangladesh**. Recuperado de https://www.academia.edu/35776214/_Health_and_Environmental_Security_of_Tannery_Industry_in_Bangladesh_by_Aadil_Shaakir_
- (10) Terrae Antiquae. (Abril 2020). **Redescubren adornos y arneses de cuero de un carro del antiguo Egipto**. Recuperado de <https://terraeantiquae.com/profiles/blogs/redescubren-adornos-y-arneses-de-cuero-de-un-carro-del-antiguo-eg>
- (11) Imperivm. (Abril 2020). **El calzado romano**. Recuperado de <https://www.imperivm.org/el-calzado-romano/>
- (12) Definición. DE. (Abril 2020). **Definición de Tanino**. Recuperado de <https://definicion.de/tanino/>
- (13) El baúl de Josete. (Abril 2020). **Las Industrias de Fez**. Recuperado de <https://elbauldejoseite.wordpress.com/2008/10/23/las-industrias-de-fez/>
- (14) G. Lofrano, S. Meriç, G. E. Zengin, D. Orhon. (2013). **Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review**. Science of the Total Environment, Volumen 461–462, 1, pp. 265-281.
- (15) M. Ramasubb. (2018). **Analysis of technical process and application of process models in tannery department of the leather industry**. International Journal of Advance Research, Ideas and Innovations in Technology, Volumen 4, No. 3, pp. 595-605.
- (16) Dreamstime. (Abril 2020). **El proceso del cuero**. Recuperado de <https://es.dreamstime.com/fotografía-de-archivo-libre-de-regalías-proceso-de-cuero-image18682077>
- (17) SlideShare. (Abril 2020). **El cuero y procesos de fabricación**. Recuperado de <https://es.slideshare.net/jadercardozo1/el-cuero-y-procesos>
- (18) Info Tannins. (Abril 2020). **El rol del tanino en el proceso del curtido al vegetal**. Recuperado de <https://www.tannins.org/es/curtido-al-vegetal/>

- (19) IntiSalta. (Abril 2020). **Recuperación de técnicas ancestrales de curtido artesanal por método vegetal.** Recuperado de <https://www.tannins.org/es/curtido-al-vegetal/>
- (20) Informativo. (Abril 2020). **Cuero wet blue, que es?** Recuperado de <https://dcuero.online/informativo/cuero-wet-blue/>
- (21) Industria de curtiembres. (Abril 2020). **Proceso.** Recuperado de <http://bombascompresoresencurtiembres.blogspot.com/p/blog-page.html>
- (22) I. A. Şengil, S. Kulaç, M. Özacar. (2009). **Treatment of tannery liming drum wastewater by electrocoagulation.** Journal of Hazardous Materials, Volumen 167, No. 1–3, 15, pp. 940-946.
- (23) Human Rights Wath. (Abril 2020). **Bangladesh: Las curtidorías dañan a los trabajadores y envenenan a las comunidades.** Recuperado de <https://www.hrw.org/es/news/2012/10/08/bangladesh-las-curtidurias-danan-los-trabajadores-y-envenenan-las-comunidades>
- (24) Pulitzer Center. (Abril 2020). **Bangladesh: Toxic Tanneries.** Recuperado de <https://pulitzercenter.org/reporting/bangladesh-toxic-tanneries>
- (25) Hipertextos del Área de la Biología. (Mayo 2020). **Impacto de los residuos de las tenerías sobre el ambiente y la salud humana.** Recuperado de http://www.biologia.edu.ar/tesis/forcillo/impacto_de_los_residuos.htm
- (26) The Guardian. (Abril 2020). **El 90% de los niños que trabajan en las curtidorías de Bangladesh morirá antes de cumplir 50 años.** Recuperado de https://www.eldiario.es/theguardian/trabaja-productos-quimicos-Bangladesh-morira_0_625038013.html
- (27) El País. (Abril 2020). **Rosas venenosas en las curtidorías de El Cairo.** Recuperado de https://elpais.com/elpais/2018/05/03/africa_no_es_un_pais/1525349808_228307.html
- (28) AgroHuerto. (Abril 2020). **Manchas negras en las hojas de las plantas, ¿porqué aparecen?** Recuperado de <https://www.agrohuerto.com/manchas-negras-en-las-plantas/>
- (29) Dreamstime. (Abril 2020). **Hombre que trabaja en las curtidorías FÃ’s Marruecos.** Recuperado de <https://es.dreamstime.com/imagen-editorial-hombre-que-trabaja-en-las-curtidurias-fã-s-marruecos-image93457670>
- (30) Pressrelease. (Abril 2020). **EasyWhite Tan de Clariant sentará un nuevo precedente en el sector.** Recuperado de https://www.pressreleasfinder.com/primages/2010/hi/CLAPR202b_513815.jpg
- (31) J. N. Hakizimana, B. Gourich, M. Chafi, Y. Stiriba, C. Vial, P. Drogui, J. Naja. (2017). **Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches.** Desalination, Volumen 404, pp. 1-21.
- (32) A. Benhadji, M. T. Ahmed, R. Maachi. (2011). **Electrocoagulation and effect of cathode materials on the removal of pollutants from tannery wastewater of Rouïba.** Desalination, Volumen 277, No. 1–3, pp. 128-134.

- (33) D. T. Moussa, M. H. El-Naas, M. Nasser, M. J. Al-Marri. (2017). **A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges**. Journal of Environmental Management, Volumen 186, No. 1, pp. 24-41.
- (34) A. Restrepo, *et al.* (2006). **La Electrocoagulación: retos y oportunidades en el tratamiento de aguas**. EN: Producción + Limpia, Volumen 1, No. 2, pp. 69.
- (35) G. Mouedhen, M. Feki, M. De Petris-Wery, H. F. Ayedi. (2009). **Electrochemical removal of Cr (VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: Towards a better understanding of the involved phenomena**. Journal of Hazardous Materials, Volumen 168, No. 2–3, 15, pp. 983-991.
- (36) A. Arango. (2005). **La electrocoagulación: una alternativa para el tratamiento de aguas residuales**. Revista Lasallista de Investigación, Volumen 2, No. 1, pp. 49-56.
- (37) SEDAPAL, Evaluación de Platas y Desarrollo Tecnológico. (Abril 2000). **Tratamiento de agua, coagulación y floculación**. Recuperado de <https://es.slideshare.net/jonattansaulpinoarroyo/tratamiento-de-agua-coagulacin-y-floculacin>
- (38) Definición. De. (Mayo 2020). **Definición de coloide**. Recuperado de <https://definicion.de/coloide/>
- (39) Z. Zaroual, H. Chaair, A. H. Essadki, K. El Ass, M. Azzi. (2009). **Optimizing the removal of trivalent chromium by electrocoagulation using experimental design**. Chemical Engineering Journal, Volumen 148, No. 2–3, 15, pp. 488-495.
- (40) S. Vasudevan, J. Lakshmi, R. Vanathi. (2010). **Electrochemical coagulation for chromium removal: process optimization, kinetics, isotherms and sludge characterization**. Wiley Inter science, Volumen 38, pp. 9-16.
- (41) A. López, D. Valero, L. García, A. Sáez, V. García, E. Expósito, V. Montiel. (2017). **Characterization of a new cartridge type electrocoagulation reactor (CTECR) using a three-dimensional steel wool anode**. Journal of Electroanalytical Chemistry, Volumen 793, pp. 93–98.
- (42) M. Kobya, R. D. Cheshmeh, P. I. Omwenea, A. Khataee. (2020). **A review on decontamination of arsenic-contained water by electrocoagulation: Reactor configurations and operating cost along with removal mechanisms**. Environmental Technology & Innovation, Volumen 17, pp. 1-27.
- (43) Bioingeniería. (Mayo 2020). **Reactor tipo batch**. Recuperado de <https://sites.google.com/site/bioingeneriauv15/unidad-2-biorreactores-y-su-aplicacion/2-1-reactor-tipo-batch>
- (44) Woodgrove. (Mayo 2020). **Reactores de flotación**. Recuperado de <http://www.woodgrovetech.com/reactor-de-flotacion-por-etapas-sfr-de-woodgrove/?lang=es>
- (45) Sustainable Sanitation and Water Management Toolbox. (Mayo 2020). **Sedimentador**. Recuperado de <https://sswm.info/es/gass-perspective-es/tecnologias-de/tecnologias-de-saneamiento/tratamiento-semi-centralizado/sedimentador>

- (46) M. K. N. Mahmad, M.A.Z. Mohd, I. Abustan, N. Baharun. (2016). **Electrocoagulation Process by Using Aluminium and Stainless Steel Electrodes to Treat Total Chromium, Colour and Turbidity** open access. Procedia Chemistry, Volumen 19, pp. 681-686.
- (47) A. K. Golder, A. N. Samanta, S. Ray. (2007). **Removal of Cr³⁺ by electrocoagulation with multiple electrodes: Bipolar and monopolar configurations**. Journal of Hazardous Materials, Volumen 141, No. 3, 22, pp. 653-661.
- (48) J. Feng, Y. Zheng, J. Zhang, Y. Tian. (2007). **Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation**. Journal of Environmental Sciences, Volume 19, No. 12, pp. 1409-1415.
- (49) CFE. (Mayo 2020). **Consulta tu tarifa**. Recuperado de https://app.cfe.mx/aplicaciones/ccfe/tarifas/tarifas/Tarifas_casa.asp?Tarifa=DACTAR1&anio=2018
- (50) Servicio Geológico Mexicano. (Mayo 2020). **Precio metales**. Recuperado de https://www.sgm.gob.mx/SINEMGobMx/precio_hist_metal.jsp
- (51) Más por más. (Mayo 2020). **La tierra del fierro viejo**. Recuperado de <https://www.masporamas.com/especiales/negocio-del-fierro-viejo>
- (52) Secretaria de medio ambiente, recursos naturales y pesca. (Mayo 2020). **NORMA Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996**. Recuperado de <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/DOFsr/60197.pdf>
- (53) Secretaria de medio ambiente y recursos naturales. (Mayo 2020). **Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996**. Recuperado de <https://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/3295/1/nom-002-semarnat-1996.pdf>
- (54) Secretaria de medio ambiente, recursos naturales y pesca. (Mayo 2020). **NORMA Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996**. Recuperado de <https://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/3295/1/nom-002-semarnat-1996.pdf>
- (55) Secretaria de medio ambiente, recursos naturales y pesca. (Mayo 2020). **NORMA Oficial Mexicana NOM-003-ECOL-1997**. Recuperado de <https://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/3297/1/nom-003-semarnat-1997.pdf>
- (56) Alamy. (Junio 2021). **Curtiembre en Kolkata, Bengala occidental**. Recuperado de <https://www.alamy.es/marzo-20-2018-en-kolkata-bengala-occidental-india-curtiembre>
- (57) Dr. Rogelio Cuevas García. (Junio 2021). **Introducción a los reactores químicos**. Recuperado de http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/IntroReactores_10564.pdf