

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



**RECUPERACIÓN ELECTROLÍTICA DE CROMO (III) DE EFLUENTES DE
CURTIDO DE PIELS DE ANIMALES**

TESIS

PRESENTADA POR:

OMAR QUISPE HUANCA

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO QUÍMICO

PUNO - PERÚ

2017

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA

**RECUPERACIÓN ELECTROLÍTICA DE CROMO (III) DE EFLUENTES DE
CURTIDO DE PIELS DE ANIMALES**

TESIS PRESENTADA POR:

Omar Quispe Huanca



PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE: INGENIERO QUÍMICO

FECHA DE SUSTENTACIÓN: 31 DE AGOSTO DEL 2017

APROBADA POR EL JURADO REVISOR CONFORMADO POR:

PRESIDENTE

:

M.Sc. Roger Huanqui Pérez

PRIMER MIEMBRO

:

M.Sc. Gavino José Flores Chipana

SEGUNDO MIEMBRO

:

Ing. Percy Eloy Mamani Luque

DIRECTOR/ASESOR DE TESIS

:

M.Sc. María Rodríguez Melo

Área: Procesos industriales

Tema: Tratamiento de aguas servidas

DEDICATORIA

A mis padres; Pedro y Toribia, a mis hermanos Juan y Julio, que todos ellos están a lado
de Papá DIOS

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todas las personas e instituciones que, en la forma de orientación, ayuda y estímulo fueron fundamentales para la realización de este trabajo.

Especialmente a:

Mis padres, por el apoyo incondicional, la cual me ha permitido lograr mis objetivos tan anhelados. A mis hermanos por comprenderme y apoyarme en los momentos más difíciles.

A la Universidad Nacional del Altiplano y Facultad de Ingeniería Química por la formación profesional brindada.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
ÍNDICE GENERAL	5
ÍNDICE DE TABLAS	7
ÍNDICE DE FIGURAS	8
ÍNDICE DE ACRÓNIMOS	9
RESÚMEN	10
ABSTRACT.....	11
I. INTRODUCCIÓN.....	12
1.1. Formulación del problema	13
1.2. Descripción del problema.....	13
1.3. Justificación.....	14
1.4. Objetivos	16
1.4.1. Objetivo general.....	16
1.4.2. Objetivos específicos	16
II. REVISION DE LITERATURA	17
2.1. Referencias Teoricas.....	17
2.1.1. Proceso de curtido de pieles	17
2.1.2. Curtido de pieles en un baño	17
2.1.3. Curtido de pieles en dos baños.....	18
2.1.4. Electroquímica	20
2.1.5. Electrodeposición	22
2.1.6. Electrólisis.....	23
2.1.7. Cromo	25
2.1.8. Efectos del cromo sobre la salud	26
2.1.9. Efectos ambientales del cromo.....	27
2.1.10. Electrólisis del Cr (VI).....	28
2.1.11. Leyes de Faraday	30
2.1.12. Composición de los voltajes de celda.....	32
2.2. Antecedentes.....	34
3.1. Materiales de laboratorio	37
3.1.1. Equipos y materiales.....	37

3.1.2. Reactivos e insumos	38
3.2. Colección de muestras y análisis.....	38
3.3. Procedimiento de electrodeposición de Cromo (III).....	39
3.4. Estudio del efecto de los parámetros de operación	40
3.4.1. Efecto del voltaje	40
3.4.2. Efecto del tiempo.....	40
3.4.3. Efecto del pH	40
3.4.4. Efecto de la agitación	40
3.5. Diseño experimental	40
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
4.1. Pruebas experimentales de electrodeposición de Cr (III)	43
4.1.1. Porcentaje de recuperación de Cr (III).....	43
4.2. Tratamiento estadístico del diseño BOX-BEHNKEN	44
4.3. Análisis de varianza	46
4.4. Diagrama de PARETO.....	48
4.5. Estimación de efectos y modelo matemático	49
4.6. Optimización de respuesta	50
4.7. Superficie de respuesta	51
4.8. Comparación y discusión de resultados.....	52
V. CONCLUSIONES.....	53
VI. RECOMENDACIONES	54
VII. REFERENCIAS.....	55
ANEXOS.....	58

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1: Niveles máximos y mínimos.	41
Tabla 2: La matriz del diseño experimental Box-Behnken.	41
Tabla 3: Recuperación de Cr(III).	43
Tabla 4: Resultados de pruebas de electrodeposición de Cr(III) de acuerdo al diseño.	44
Tabla 5: Resultados de porcentaje de recuperación de Cr(III) de acuerdo al diseño.	45
Tabla 6: Resultados de porcentaje de recuperación de Cr(III) decodificado.	46
Tabla 7: Análisis de Varianza para Recuperación - Electrodeposición de Cr(III).	46
Tabla 8: Efectos estimados para recuperación de Cr(III).	49
Tabla 9: Coeficientes de regresión para recuperación - Electrodeposición de Cr(III).	50
Tabla 10: Respuesta de optimización para recuperación de Cr(III).	51
Tabla 11: Comparación de resultados en la remoción de Cr(III).	52

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1: Esquema de transferencia de carga: a) reducción, b) oxidación.	22
Figura 2: Un sistema electrolítico, donde se muestra la entrada y salida de los electrones en la solución.	25
Figura 3: Dispositivo de celda electrolítica.	29
Figura 4: Celda mostrando flujo de electrones.	30
Figura 5: La segunda ley de Faraday.	32
Figura 6: Porcentaje de recuperación de cromo en función del tiempo.	44
Figura 7: Diagrama de Pareto estandarizado para la recuperación de Cr(III).	48
Figura 8: Efectos principales en la recuperación de Cr(III).	48
Figura 9: Efectos de interacciones en la recuperación de Cr(III).	49
Figura 10: Superficie de respuesta estimada (pH = 4.0).	51

ÍNDICE DE ACRÓNIMOS

<i>PA</i>	: peso atómico
<i>F</i>	: Faraday
<i>t</i>	: tiempo
<i>I</i>	: intensidad de corriente
<i>n</i>	: número de valencia
<i>E</i>	: Peso equivalente
<i>W</i>	: peso en gramos
<i>h</i>	: horas
<i>min</i>	: minutos
<i>mg</i>	: miligramos
<i>L</i>	: Litros
<i>R</i>	: resistencia
<i># eq-g</i>	: número de equivalente gramo
<i>V</i>	: voltaje
<i>EW</i>	: Electro-obtención

RESÚMEN

La Planta Piloto de Curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química, produce cueros a partir de cueros de animales utilizando sales de cromo que contienen Cr (III) y Cr (VI), siendo el Cr (III) el más estable en medio acuoso que puede ser recuperado evitando efluentes con alta carga contaminante. Tiene como objetivo primordial: Evaluar el tratamiento electrolítico como una alternativa de recuperación de cromo (III) de los efluentes de la curtiembre. En la metodología las aguas residuales de curtido fueron sometidos a electrólisis en una celda electrolítica de 300 mL de capacidad provistos de una lámina de plomo como ánodo y una lámina de cobre como cátodo. Los electrodos se conectaron a una fuente de poder de corriente continua. Se utilizaron 1% NaHCO_3 y 1% de HNO_3 como electrolitos y ajustándose a pH requerido. Se aplicó el diseño experimental Box-Behnken, el mismo que ha permitido optimizar las variables del proceso. Los resultados experimentales se ajustaron a un modelo de regresión de segundo orden utilizando el paquete estadístico STATGRAPHICS Centurion XV. Los ensayos experimentales se realizaron en el laboratorio de control de calidad de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Altiplano. Se han evaluado los parámetros como el voltaje, tiempo y pH. Los parámetros de operación que presentaron mejores resultados en la electrodeposición de cromo fueron: voltaje 1,10 V; tiempo de electrodeposición 120 min y pH 4,4. Bajo estas condiciones de operación se ha logrado recuperar el cromo 11 al 98%. El cromo fue removido en forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sobre cátodo de cobre y ánodo de plomo respectivamente

PALABRAS CLAVES: Electrólisis, efluentes de curtido, cromo, recuperación electrolítica.

ABSTRACT

The Pilot Tannery plant at the Chemical Engineering Faculty produces leather using Chromium salts with Cr (III) and Cr (IV), being Cr (III) the steadiest in an aqueous environment which may be recovered avoiding highly contaminating effluents. The main aim is: evaluate the electrolytic treatment as an alternative to the recuperation of chrome (III) from the tannery effluents. The sewage water methodology was electrolyzed in a 300 ml. electrolytic cell provided with a lead sheet as an anode and a copper sheet as a cathode. The electrodes were connected to a DC power source. NaHCO_3 at 1% and HNO_3 at 1% were used as electrolytes adjusting the required ph. The Box-Behnken experimental design was applied, which allowed the optimization of the variables of the process. The experimental results were fitted according to a second order regression model using the XV Centurion STATGRAPHICS statistics model. The experimental tries were done at the Quality Control laboratory of the Chemical Engineering Faculty at the UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO. The evaluated parameters were: voltage, time and ph. The operating parameters presenting the best results of chromo electro- deposition were: 1,10 voltages, 120 min. time of electro-deposition and 4,4 ph. Under these conditions the recovering chrome 11 was at 98%. The removed chrome was in the form of $\text{Cr}(\text{OH})_3$ and $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ over copper cathode and lead anode respectively.

KEY WORDS: electrolysis, tannery effluents, chrome, electrolytic recovering

I. INTRODUCCIÓN

El cromo (Cr) puede existir en el ambiente como Cr (III) o Cr (VI) (Rai et al., 1989). El cromo es usado en varias industrias como la metalúrgica, la de refractarios, pigmentos químicos, galvanoplastia y curtiembre (Apte et al., 2005). Las aguas residuales procedentes de estas industrias contienen grandes cantidades de cromo que son nocivos para la salud humana y el ambiente (Esmaeili et al., 2005). La industria de curtiembre es una de las industrias más importante en relación a la contaminación ambiental debido a que emplean grandes volúmenes de soluciones cromo en los baños de curtido (Cetin et al., 2013). La curtición es un proceso mediante el cual se convierte las pieles de los animales (bovinos, ovinos y porcinos) en cuero (Chávez, 2010). Las sales de cromo desempeñan un papel importante en los procesos de curtido incorporándose en la estructura de la piel formando complejos con el colágeno del cuero evitando de esta manera su putrefacción (Fabiani et al., 1996). La descarga de efluentes procedentes del proceso de curtido presenta altas concentraciones cromo representando de esta manera una amenaza seria para la salud humana y el ambiente (Cetin et al., 2013).

En las aguas la especiación del cromo tiene un interés especial debido a que su toxicidad para los organismos acuáticos y terrestres incluyendo los seres humanos dependen de su estado de oxidación (Kocaoba y Akcin, 2002). El Cr (VI) es tóxico para los humanos, animales, plantas y microorganismos. El Cr (VI) es carcinógeno y tiene una alta solubilidad en medio acuoso. El Cr (III) es mucho menos tóxico, tiene una baja solubilidad en soluciones acuosas y es un nutriente esencial para el metabolismo de plantas y animales en trazas (Ölmez, 2009; Zaroual et al., 2009). El estado divalente es inestable con respecto al desarrollo del oxígeno, el estado trivalente tiene amplia estabilidad y el cromo hexavalente se encuentre bajo condiciones oxidantes (Kocaoba y Akcin, 2002).

1.1. Formulación del problema

El cromo es introducido a las aguas naturales por las actividades de curtido de pieles (Kocaoba y Akcin, 2002). En este proceso se utilizan sales de cromo para el tratamiento de las pieles de animales, para la producción de cuero (O'Dwyer y Hodnett, 1995), las sales no se fijan en su totalidad en la piel, las que permanecen en los reflujos y los lodos de depuración (Chávez, 2010), se estima que solo parte de las sales de cromo reaccionan con la piel, aproximadamente entre un 60 a 70%, y entre un 30 y 40% del cromo utilizado en estos procesos son descargados en los efluentes (Costa, et al., 2005). Los efluentes generados presentan altas concentraciones de cromo y componentes orgánicos e inorgánicos que son una amenaza para la salud humana y el ambiente (Cetin *et al.*, 2013).

El Cr(VI) es tóxico para los humanos, animales, plantas y microorganismos (Ölmez, 2009). En los efluentes del proceso de curtido de pieles el cromo puede encontrarse como Cr(VI) y Cr(III) de las cuales el Cr(III) es la más estable en medio acuoso. Los efectos tóxicos del Cr(III) son menos a los del Cr(VI), conocido como cancerígeno, puede ocasionar manifestaciones agudas y crónicas en las personas expuestas (Chávez, 2010). Su toxicidad está en función de su estado de oxidación y concentración (Rai *et al.*, 1989).

1.2. Descripción del problema

El CIP-Curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química de la UNA-Puno genera efluentes líquidos con alta concentración de cromo en el curtido de pieles de animales, es necesario realizar el tratamiento de los efluentes generados, principalmente del cromo

para que dichos efluentes sean vertidos al ambiente sin que generen problemas ambientales. En el presente trabajo se plantea la siguiente pregunta de investigación:

¿Mediante el tratamiento electrolítico será posible la recuperación de Cr(III) de los efluentes de curtido de pieles de animales de la curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Altiplano-Puno?

De la pregunta de investigación general se derivan las siguientes sub preguntas:

¿Qué parámetros operacionales serán los más significativos en la recuperación electrolítica de cromo de los efluentes de curtido de pieles de animales?

¿Cuáles serán los porcentajes de recuperación de Cr (III) de los efluentes de curtido de pieles de animales?

1.3. Justificación

El CIP- Curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química de la UNA-Puno no cuenta con tecnologías para el tratamiento de sus efluentes líquidos generados durante el proceso de curtido de pieles de animales. Según Szpyrkowicz *et al.*, 1995 y Cetin *et al.*, 2013, estos efluentes pueden contener amoníaco, sustancias orgánicas, concentraciones elevadas de cloruros y cromo. Los métodos de tratamiento convencionales empleados generan lodos con contenidos de cromo como subproducto del tratamiento (Apte *et al.*, 2005). Las tecnologías electroquímicas son opciones válidas para el tratamiento de estos efluentes líquidos (Cañizares *et al.*, 2004). En nuestra región de Puno estas tecnologías han sido poco estudiadas, por lo que sería importante profundizar los estudios relacionados al tratamiento de efluentes industriales y sea una alternativa a los tratamientos convencionales.

La industria de curtido emplea anualmente grandes cantidades de sales de cromo para el tratamiento de las pieles de animales en la producción de cueros (O'Dwyer y Hodnett, 1995; Apte *et al.*, 2005). Según Costa *et al.* (2005), menciona que no toda la sal de cromo reacciona con la piel, siendo descargados en los efluentes entre un 30 y 40%. Por lo que en términos económicos estas cantidades representan cuantiosas pérdidas de dinero. En la presente investigación se pretende recuperar el cromo (III) de los efluentes de curtido por procedimientos electrolíticos para su posterior reutilización en el proceso de curtido. Por lo expuesto anteriormente se lograría una reducción significativa de gastos en adquisición de estas sales y en la producción de cueros.

Uno de los mayores contaminantes presentes en los efluentes de curtido de pieles es el cromo (Cetin *et al.*, 2013); encontrándose en su forma hexavalente Cr (VI) (Cr O_4^{2-} o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) o trivalente Cr(III) (Cr (OH)^{2+} , Cr (OH)_2^+ , Cr (OH)_4^- o Cr O_2^-) (Farmer *et al.*, 1997; Chávez, 2010). Según la International Agency for Research on Cancer (IARC) el Cr (VI) es considerado carcinógeno (Cuberos *et al.*, 2009). La ingestión de cromo puede producir en las personas un cuadro gastrointestinal en forma de vómitos, dolores abdominales, diarreas y hemorragias intestinales. Según estudios realizados el cromo se acumulan en muchas especies acuáticas, en especial en los peces (Chávez, 2010). En general el cromo y sus compuestos presentan alta toxicidad para los seres humanos, animales y plantas (Kocaoba y Akcin, 2002). Según estas consideraciones es necesario reducir las concentraciones de cromo en los efluentes de curtido de pieles para que su vertido final en los cuerpos receptores no representen riesgos a la salud humana y el ambiente.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Evaluar el tratamiento electrolítico como una alternativa de recuperación de Cr(III) de los efluentes procedentes del curtido de pieles de animales de la curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Altiplano-Puno.

1.4.2. Objetivos específicos

- Evaluar los factores de operación, voltaje, tiempo y pH que afectan en la recuperación electrolítica de Cr (III) con la finalidad de determinar las mejores condiciones de operación.
- Determinar el porcentaje de Cr (III) recuperado de los efluentes del proceso de curtido de pieles de animales con tratamiento electrolítico.

II. REVISION DE LITERATURA

2.1. Referencias Teóricas

2.1.1. Proceso de curtido de pieles

Chávez P. Á., (2010). La curtición es por definición una transformación de cualquier piel en cuero, crea una estabilización de la proteína de la piel por el tratamiento de la misma con un agente curtiente, el cual a través de reacciones químicas, produce una reticulación (unión de las cadenas poliméricas), aumentando la rigidez y la temperatura de retracción entre otras propiedades. El proceso de curtición puede describirse tanto como un fenómeno químico (reacción entre los diversos componentes), como físico (difusión de los mismos hacia el interior de la piel). La curtición se puede dividir de acuerdo al tipo de curtiente: curtición con productos orgánicos y curtición con productos inorgánicos. Dentro de la curtición con productos orgánicos encontramos a las sales de cromo, las cuales representan el 80% de la producción total de cueros en el mundo, esto debido a las diferentes ventajas que se obtienen, entre las cuales se pueden mencionar:

- Muy buen nivel de calidad constante y uniforme.
- Producción racional
- Acabado económicamente ventajoso

2.1.2. Curtido de pieles en un baño

Chávez P. Á., (2010). La curtición a un solo baño consiste en curtir directamente, en una sola operación, con sales básicas de cromo trivalentes. Estas sales básicas de cromo trivalentes se pueden encontrar en forma de:

- Combinaciones de cromo (es lo más utilizado) ya preparadas que se venden en

forma líquida o atomizada, como el sulfato monobásico de cromo.

- A partir de dicromato y un reductor,
- A partir de alumbre de cromo y carbonato sódico como basicificante,

En este tipo de baño, se requiere tener una basicidad alta, la cual solo es posible en forma limitada. Así, que una basicidad del curtiente al cromo de más del 50 %, donde la astringencia del curtiente es relativamente elevada, para agotar totalmente, esto imposibilita prácticamente la difusión, y el curtiente se precipita sobre la superficie del cuero. La causa para esto es la formación de grandes complejos de cromo. Todo lo anterior transcurre a pH elevados.

Para ello se requiere curtir dentro de los valores de pH bajos hasta lograr una total penetración a través del corte transversal de la piel. Entonces se puede aumentar la basicidad elevando el pH.

2.1.3. Curtido de pieles en dos baños

En este procedimiento, las pieles se impregnan en el primer baño con ácido crómico que se ha obtenido a partir del bicromato ($K_2Cr_2O_7$ ó $Na_2Cr_2O_7$) de potasio (K) ó (Na). En el segundo baño se transforma el ácido crómico en sal de cromo verde (reducción). El curtido propiamente dicho de la piel tiene lugar en el segundo baño con el concurso de la sal verde de cromo.

Como medio reductor para la transformación del ácido crómico (que se liga muy frágilmente a la piel sin llegar a curtir) en la sal de cromo verde (valencia +3, de carácter curtiente), se emplea la mayoría de las veces hiposulfito (procediéndose así a un tipo de reducción inorgánica. Después del baño crómico (1er. Baño) se dejan, durante uno o dos días en reposo. Durante este tiempo se favorece la distribución

uniforme del ácido crómico, el que se fija fuertemente a las fibras. Antes del tratamiento en el segundo baño se pasan las pieles cromadas por la máquina de escurrir y estirar para eliminar el sobrante de bicromato sin ligar. El ácido crómico fijado en la piel no es expulsado si la presión es moderada. El estirado asegura, además, una superficie de la piel lisa y sin dobleces. Aunque el curtido con un baño se utiliza ampliamente, el curtido en 2 baños presenta algunas ventajas:

- El curtido en dos baños es muy aplicado para la fabricación de cabritilla y pieles de cordero, excepción hecha de algunos curtidos especiales.
- Este tipo de curtido (en dos baños) confiere una particular resistencia a la tracción y una suavidad especiales y esta última característica se cree debida a la precipitación de azufre (S^o) producida en el baño de reducción. Aun cuando el azufre que se encuentra contenido en el interior de la piel condiciona un aumento de la suavidad de ésta (una precipitación excesiva de azufre da un curtido flojo).
- La diferencia entre el cromado en uno o dos baños está más condicionada por la repartición del cromo y por la basicidad de la sal de cromo. La repartición del cromo es más uniforme en cromado en dos baños que en el de uno, pues el ácido crómico es absorbido por la piel más homogéneamente y es reducido en emplazamiento definitivo, es decir, en las fibras de la piel.
- La basicidad de la sal de cromo en los curtidos en dos baños es más reducida que en los de uno. La práctica del curtido en un baño demuestra que se obtiene un grano tanto más delicado, cuanto menos básica es la solución de curtido; es decir, cuanto más ácida es la curtición que se ha adoptado.
- Los curtidos en dos baños son casi siempre menos resistentes al agua hirviendo que los cromados en un baño. Esto explica el que la resistencia a la rotura de los cueros pesados, por ejemplo, el cuero para correas u otros cueros industriales,

sea notablemente superior a los cromados en un baño.

2.1.4. Electroquímica

Es la rama de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química. Los procesos electroquímicos son reacciones redox (oxidación - reducción) en donde la energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad o la energía eléctrica se aprovecha para inducir una reacción química. En la reacción redox se transfiere electrones de una sustancia a otra. (Chang, 2006).

Existe una gran preocupación por los procesos y factores que afectan el transporte de las cargas a través de la interfase entre las fases químicas. El electrolito es una fase a través de la cual la carga es llevada por el movimiento de iones. Los electrolitos pueden ser soluciones líquidas o sales fundidas, o pueden ser conductores iónicos sólidos. La segunda fase en el límite puede ser otro electrolito o puede ser un electrodo, el cual es una fase a través de la cual la carga es llevada por el movimiento electrónico. Los electrodos pueden ser metales o semiconductores, y estos pueden ser sólidos o líquidos.

Es natural pensar en eventos en una interfaz simple, pero encontramos que uno no puede tratar experimentalmente como un límite tan aislado. En lugar de esto, debemos estudiar las propiedades de colecciones de interfaces llamadas celdas electroquímicas. Estos sistemas están definidos generalmente como dos electrodos separados por al menos un electrolito.

En general hay una diferencia medible de potencial entre los dos electrodos si la celda está pasando corriente o no. Esta diferencia es realmente una manifestación de las diferencias en el potencial eléctrico entre varias fases en el camino de la corriente y encontramos que la transición en el potencial eléctrico que cruza una fase conductora a otra, usualmente ocurre casi totalmente en la interface misma. La intensidad de la

transición implica un campo eléctrico alto existente en la interface, y uno puede esperar que ejerce efectos sobre el comportamiento cinético del transporte de cargas (electrones o iones) en la región interfacial. También la magnitud de la diferencia de potencial en la interfase afecta las energías relativas del transporte en las dos fases; de ahí controla la dirección de la transferencia de cargas. Así las mediciones y control de la potencial de celda (la diferencia de potencial a través de los electrodos de una celda) es uno de los aspectos más importante de la electroquímica experimental.

Las reacciones químicas globales toman lugar en una celda hecha de dos medias reacciones independientes, las cuales describen los cambios químicos reales en los dos electrodos. Cada media reacción responde de diferencia de potencial interfacial correspondiente al electrodo. La mayoría de las veces uno está interesado en solo una de estas reacciones, y el electrodo al cual ocurre es llamado electrodo de trabajo (o indicador). Para enfocarnos en el electrodo de trabajo, el otro electrodo de la media celda debe de estar hecho de fases que tengan composición constante.

Ya que el electrodo de referencia tiene un comportamiento constante, su potencial es fijo. Además algún cambio en la celda es adscrito al electrodo de trabajo. En por ello que se dice que se controla o se observa el potencial de electrodo de trabajo con respecto al de referencia y que es equivalente a observar o controlar la energía de los electrones dentro del electrodo de trabajo. Para manejar al electrodo a potenciales más negativos, la energía de los electrones es elevada y entonces eventualmente se buscara un nivel alto suficiente para ocupar las vacantes en la especies en el electrolito.

En este caso, ocurre un flujo de electrones del electrodo a la solución (corriente de reducción) Figura 1(a). Similarmente la energía de los electrones puede ser disminuida para imponer un potencial más positivo y al mismo tiempo los electrones sobre el soluto en el electrolito encontraran una energía más favorable sobre el electrodo. Su flujo, de la

solución al electrodo es una corriente de oxidación Figura 1(b). El potencial crítico al cual los procesos ocurren está relacionado con el potencial estándar, E° , para sustancias químicas en el sistema.

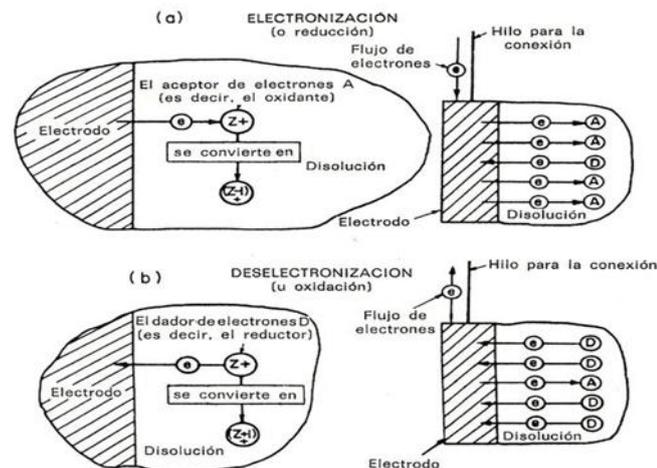


Figura 1: Esquema de transferencia de carga: a) reducción, b) oxidación.

Fuente: Vargas, H.J.(2008) Tesis: Estudio Electroquímico y Termodinámico para la reducción de Cr(VI) a Cr(III).Instituto Politécnico Nacional México.

2.1.5. Electrodeposición

La electrodeposición es un proceso electroquímico en el que se usa una corriente eléctrica para reducir cationes en una solución acuosa que los contienen para propiciar la precipitación de estos, que suelen ser metales, sobre un objeto conductor que será el cátodo de la celda, creando un fino recubrimiento alrededor de este con el material reducido. (Misari, 1993)

El ánodo: material sólido conductor en cuya superficie se realiza un proceso de oxidación con liberación de electrones.

El cátodo: electrodo sólido conductor en cuya superficie se realiza un proceso de reducción con los electrones provenientes del ánodo.

En la actualidad tiene una gran importancia económica, al permitir el beneficio de

recursos lixiviables, tanto el oro como el cobre, plata, etc. Cuyo tratamiento por otras vía resultaría económicamente inviable. Existen otros tipos de metales que se recuperan por EW, junto a las características del electrolito y del cátodo usado en cada caso. La precipitación por reducción eléctrica comúnmente conocida como electro – obtención (EW), es actualmente uno de los procedimientos más sencillos para recuperar metales, en forma pura y selectiva, respecto a las impurezas existentes en soluciones. Su característica principal radica en que el metal ya está en solución y solamente se trata de recuperarlo depositándolo en cátodos, mientras el ánodo es esencialmente insoluble.

2.1.6. Electrólisis

La electrólisis consiste en la descomposición química de una sustancia por medio de la electricidad. El paso de la corriente eléctrica a través de un electrólito (en disolución o fundido), por ejemplo, NaCl fundido, nos demuestra que en el cátodo o polo negativo el catión sodio (Na^+) se reduce a Na por ganancia, en cambio en el ánodo o polo positivo los aniones cloruro (Cl^-) entregan sus electrones oxidándose a Cl_2 (gaseoso).

El proceso de electrólisis se caracteriza porque:

- a) Es un fenómeno redox no espontáneo producido por una corriente eléctrica
- b) La reducción se lleva a efecto en el polo negativo o cátodo y la oxidación en el ánodo o polo positivo.

El proceso electrolítico se realiza debido a que, la corriente eléctrica circula desde el cátodo hacia el ánodo, siempre que entre ellos esté presente una sustancia conductora (electrólito).

En algunas electrólisis, si el valor de la diferencia de potencial aplicada están sólo ligeramente mayor que el calculado teóricamente, la reacción es lenta o no se produce,

por lo que resulta necesario aumentar el potencial aplicado. Este fenómeno se da, sobre todo, cuando en algunos de los electrodos se produce algún desprendimiento gaseoso.

El potencial añadido en exceso en estos casos recibe el nombre de sobretensión.

La cantidad de producto que se forma durante una electrólisis depende de los 2 factores siguientes:

- a) De la cantidad de electricidad que circula a través de la pila electrolítica.
- b) De la masa equivalente de la sustancia que forma el electrolito.

La cantidad de electricidad que circula por una cuba electrolítica puede determinarse hallando el producto de la intensidad de la corriente, expresada en amperios por el tiempo transcurrido, expresado en segundos. Es decir, $Q \text{ (culombios)} = I \cdot t$.

Una celda electrolítica debe contener cuatro componentes esenciales tales como:

- a) Una superficie anódica donde ocurre la oxidación.
- b) Una superficie catódica donde ocurre la reducción.
- c) Un conductor eléctrico para llevar corriente.
- d) Un electrolito (un conductor iónico).

Una fuente de potencia eléctrica debe estar disponible con la finalidad de forzar a las reacciones a que ocurran ya que ellas no son espontáneas de por sí.

A mediados de siglo XIX, Faraday estableció la relación entre la cantidad de electricidad que fluye y la cantidad de material liberada. Sus investigaciones condujeron a la formulación de las dos leyes de la electrólisis.

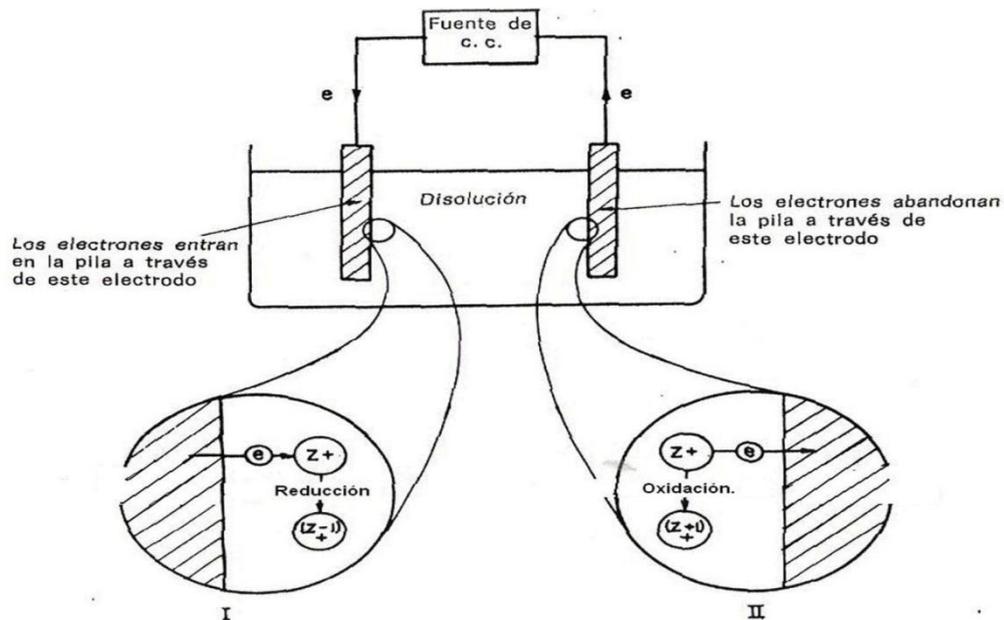


Figura 2: Un sistema electrolítico, donde se muestra la entrada y salida de los electrones en la solución.

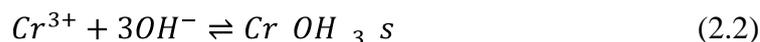
Fuente: Vargas, H.J.(2008) Tesis: Estudio Electroquímico y Termodinámico para la reducción de Cr(VI) a Cr(III).Instituto Politécnico Nacional México.

2.1.7. Cromo

El cromo (Cr) es un elemento que puede encontrarse en las rocas, plantas, suelos, animales y en los humos y gases volcánicos (Albert, 1997). Sus características son las siguientes: peso atómico 52; número atómico 24; densidad 7.2 g/cm³; punto de fusión 1857±20 °C; punto de ebullición 2672 °C y estados de oxidación +2, +3, +6 (Nordberg *et al.*, 2007). Bajo condiciones de oxidación aeróbica, el cromo está presente en su estado VI, usualmente como ion cromato CrO₄²⁻, sin embargo bajo condiciones levemente ácidas este oxianión se protona a HCrO₄⁻.



Los oxianiones de Cr (VI) son altamente solubles en agua. Bajo condiciones reductoras anaeróbicas el cromo puede estar en el estado III. La solubilidad acuosa del Cr(III) no es alta y se precipita a menudo como Cr(OH)₃ bajo condiciones alcalinas, neutrales o levemente ácidas (Baird y Michael, 2012).



Las industrias como la metalúrgica, refractarios y química son las principales industrias consumidoras de cromo (Nordberg *et al.*, 2007). En la industria metalúrgica es un componente esencial de los aceros inoxidables y otras aleaciones metálicas. Los usos del cromo en materiales refractarios incluyen la fabricación de ladrillos a base de magnesita y en hornos metalúrgicos. En la industria química el cromo es utilizado en el cromado, manufactura de pigmentos y colorantes y curtido de pieles y tratamiento de madera (Albert, 1997).

En el ambiente se encuentra en varias formas; siendo las más comunes el cromo trivalente (Cr(III)) y cromo hexavalente (Cr(VI)). El Cr(III) es un nutriente esencial para los seres humanos, las que promueven la acción de la insulina. El Cr(0) y los derivados del Cr(VI), usualmente son de origen antropogénico (Albert, 1997).

2.1.8. Efectos del cromo sobre la salud

La gente puede estar expuesta al Cromo a través de respirarlo, comerlo o beberlo y a través del contacto con la piel con Cromo o compuestos del Cromo. El nivel de Cromo en el aire y el agua es generalmente bajo. En agua para beber el nivel de Cromo es usualmente bajo como en el agua de pozo, pero el agua de pozo contaminada puede contener el peligroso Cromo (VI); Cromo hexavalente. Para la mayoría de la gente que come comida que contiene Cromo III es la mayor ruta de entrada de Cromo, como Cromo III ocurre naturalmente en muchos vegetales, frutas, carnes, levaduras y granos. Varias maneras de preparación de la comida y almacenaje pueden alterar el contenido de Cromo en la comida. Cuando la comida es almacenada en tanques de acero o latas las concentraciones de Cromo pueden aumentar. El Cromo III es un nutriente esencial para los humanos y la falta de este puede causar

condiciones del corazón, trastornos metabólicos y diabetes. Pero la toma de mucho Cromo III puede causar efectos sobre la salud también, por ejemplo erupciones cutáneas.

El Cromo (VI) es un peligro para la salud de los humanos, mayoritariamente para la gente que trabaja en la industria del acero y textil. La gente que fuma tabaco también puede tener un alto grado de exposición al Cromo. El Cromo (VI) es conocido porque causa varios efectos sobre la salud. Cuando es un compuesto en los productos de la piel, puede causar reacciones alérgicas, como es erupciones cutáneas. Después de ser respirado el Cromo (VI) puede causar irritación de la nariz y sangrado de la nariz. Otros problemas de salud que son causados por el Cromo (VI) son;

- Erupciones cutáneas.
- Malestar de estómago y úlceras.
- Problemas respiratorios.
- Debilitamiento del sistema inmune.
- Daño en los riñones e hígado.
- Alteración del material genético.
- Cáncer de pulmón.
- Muerte.

2.1.9. Efectos ambientales del cromo

Hay varias clases diferentes de Cromo que difieren de sus efectos sobre los organismos. El Cromo entra en el aire, agua y suelo en forma de Cromo (III) y Cromo (VI) a través de procesos naturales y actividades humanas.

Las mayores actividades humanas que incrementan las concentraciones de Cromo (III) son el acero, las peleterías y las industrias textiles, pintura eléctrica y otras

aplicaciones industriales del Cromo (VI). Estas aplicaciones incrementarán las concentraciones del Cromo en agua. A través de la combustión del carbón el Cromo será también emitido al agua y eventualmente se disolverá.

El Cromo (III) es un elemento esencial para organismos que puede interferir en el metabolismo del azúcar y causar problemas de corazón, cuando la dosis es muy baja.

El Cromo (VI) es mayoritariamente tóxico para los organismos. Este puede alterar el material genético y causar cáncer. Los cultivos contienen sistemas para gestionar la toma de Cromo para que esta sea lo suficientemente baja como para no causar cáncer.

Pero cuando la cantidad de Cromo en el suelo aumenta, esto puede aumentar las concentraciones en los cultivos. La acidificación del suelo puede también influir en la captación de Cromo por los cultivos. Las plantas usualmente absorben sólo Cromo (III). Esta clase de Cromo probablemente es esencial, pero cuando las concentraciones exceden cierto valor, efectos negativos pueden ocurrir.

No es conocido que el Cromo se acumule en los peces, pero altas concentraciones de Cromo, debido a la disponibilidad de metales en las aguas superficiales, pueden dañar las agallas de los peces que nadan cerca del punto de vertido. En animales el Cromo puede causar problemas respiratorios, una baja disponibilidad puede dar lugar a contraer las enfermedades, defectos de nacimiento, infertilidad y formación de tumores.

Fuente: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/cr.htm#ixzz4rSyI0ZSc>

2.1.10. Electrólisis del Cr (VI)

La celda electrolítica para la reducción de Cr (VI) de la solución está conformada por dos electrodos que actúan como cátodo, y un electrodo que actúan como ánodo. El material del electrodo son láminas de acero al carbono. Se utilizó una fuente de poder como suministro de energía eléctrica, Figura 3.

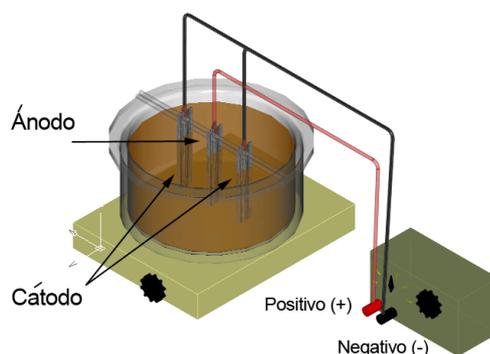


Figura 3: Dispositivo de celda electrolítica.

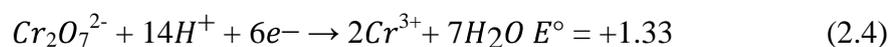
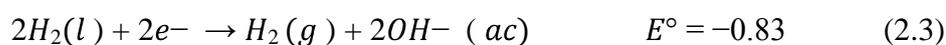
Fuente: Vargas, H.J.(2008) Tesis: Estudio Electroquímico y Termodinámico para la reducción de Cr(VI) a Cr(III).Instituto Politécnico Nacional México.

Reacciones durante la reducción de Cr (VI).

A través del proceso electrolítico desarrollado ocurren diferentes reacciones en cada parte del reactor, como lo es: en el cátodo, en el ánodo y en el seno de la solución

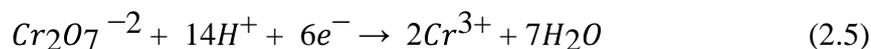
Reacciones en el cátodo.

Cuando se usa una solución acuosa en una celda electrolítica, debemos considerar si es el agua o el soluto el que se va a oxidar o reducir. El agua se puede oxidar (formando O_2) o reducir (formando H_2). En nuestra celda el Cr^{6+} se reduce con más facilidad que el H^+ , como podemos ver en los potenciales estándar de reducción siguientes:



Mientras más positivo (o menos negativo) es el valor de E°_{red} , más favorable es la reducción. Por tanto se produce Cr^{3+} en el cátodo de la celda electrolítica.

Cátodo



Los electrones provenientes del ánodo viajan a través del medio externo (cable cobre) y llegan al cátodo el cual los envía a la solución por medio provocando la reducción del ión dicromato Cr_2O_7 , donde este cede 6 electrones por cada ion cromato el cual libera los iones oxígenos y a su vez estos reaccionan con el Hidrógeno en solución para formar moléculas de agua.

Es por ello que se trabajó con dos cátodos y un ánodo, ya que de esta forma permite que ambos cátodos introduzcan los electrones al seno de la solución y de esta forma puedan captar la mayor parte posible de iones cromato obteniendo una conversión mayor debido a una mayor área de contacto.

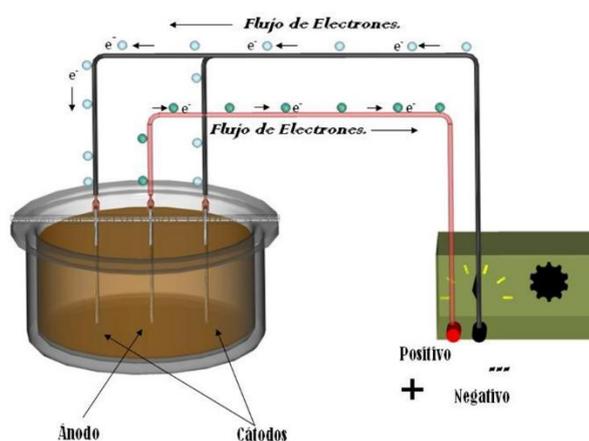


Figura 4: Celda mostrando flujo de electrones.

Fuente: Vargas, H.J.(2008) Tesis: Estudio Electroquímico y Termodinámico para la reducción de Cr(VI) a Cr(III).Instituto Politécnico Nacional México.

2.1.11. Leyes de Faraday

a) primera ley de Faraday

La cantidad de sustancias que se depositan (o altera su número de oxidación) en un electrodo, es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa por el sistema. Lo anterior significa que a mayor Faraday mayor cantidad de sustancia depositada. Así,

por ejemplo, para liberar 96 gramos de oxígeno se necesitan 12 Faraday de electricidad. Se denomina equivalente electroquímico de una sustancia a la masa en gramos de dicha sustancia depositada por el paso de un culombio (Hounget al, 1986).

De acuerdo con esta definición podemos escribir la expresión:

$$W = \frac{E.I.t}{96500} \quad (2.6)$$

Dónde:

w = Peso en gramos

E = Peso equivalente $\left(\frac{\text{Peso atómico}}{\text{valencia}} \right)$

I = Intensidad de corriente en amperios

t = Tiempo en segundos

$1F = 96500C$.

b) Segunda Ley de Faraday

La cantidad de diferentes sustancias depositadas o disueltas por una misma cantidad de electricidad, son directamente proporcionales a sus respectivos pesos equivalentes. Por ejemplo, si la corriente eléctrica se hace pasar por una serie de celdas electrolíticas que contienen distintas sustancias, la cantidad de electricidad que circula a través de cada electrodo es la misma y las cantidades de elementos liberados son proporcionales a sus respectivos pesos equivalentes.

Como la cantidad de electricidad en Coulomb es igual al producto de la intensidad de la corriente I en amperios por el tiempo t en segundos que ha pasado la corriente, combinando las dos leyes resulta que la masa m de material depositado o disuelto en cada electrodo será igual a lo siguiente (Hounget al, 1986):

$$m = \frac{I \cdot t \cdot PA}{F \cdot n} \quad (2.7)$$

Dónde:

m = Masa depositada

I = Intensidad en amperios

t = tiempo en segundos

PA= peso atómico.

F = Faraday.

n = Número de valencia

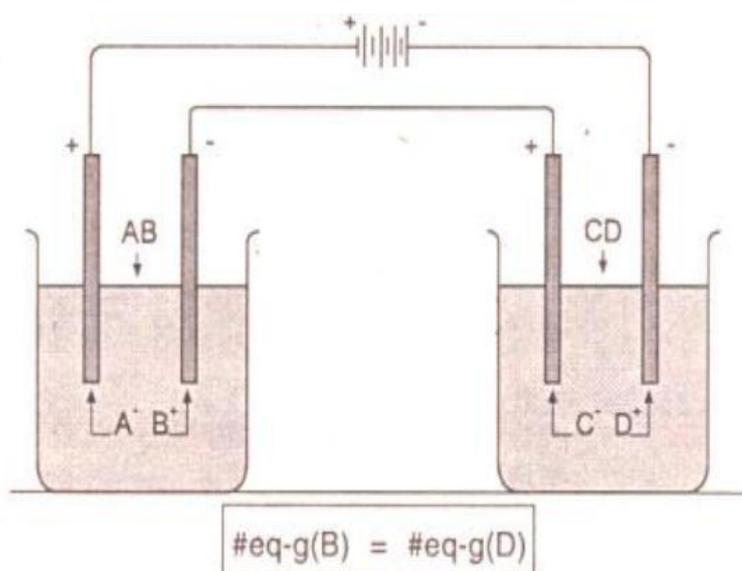


Figura 5: La segunda ley de Faraday.

Fuente: Vargas, H.J.(2008) Tesis: Estudio Electroquímico y Termodinámico para la reducción de Cr(VI) a Cr(III). Instituto Politécnico Nacional México.

2.1.12. Composición de los voltajes de celda

El voltaje de una celda electrolítica no afecta directamente la cantidad depositada; pero lo afecta la intensidad de corriente aplicada. Y en la mayoría de las celdas no existe una relación proporcional entre la cantidad de voltaje y corriente. Esto es porque la relación voltaje corriente dada por la ley de Ohm, $I=E/R$, se aplica sólo a uno de los factores en el voltaje total de la celda.

La fuerza electromotriz necesaria que origina la corriente que pasa a través de una celda electrolítica debe realizar lo siguiente.

- Debe vencer la resistencia óhmica del electrolito. Esta parte del voltaje cumple la ley de ohm $E=IR$, donde R es la resistencia del electrolito como un conductor, análogo a la resistencia de un conductor de cobre o cualquier conductor de primera clase. Se denotará esta componente del voltaje por E_c .
- Como la corriente no puede pasar a través de un electrolito sin que haya electrólisis, la f.e.m. debe suministrar el cambio de energía involucrada en la reacción química que se efectúa en la celda. Este potencial de reacción es directamente equivalente a la disminución de energía libre que acompaña el cambio químico envuelto en la reacción de la celda. Este voltaje no tiene ninguna relación con la ley de Ohm. Mientras el cambio de energía libre varía con la temperatura a la cual se efectúa la reacción, la variación es, prácticamente no muy grande, y para toda electrólisis de electrolitos acuosos, éste componente puede prácticamente ser considerado una constante para cualquier celda dada siempre que la reacción química en la celda no cambie. Este componente, incluye no sólo la energía correspondiente al calor de reacción sino también el correspondiente al cambio de temperatura en la celda. Se denotará este componente del voltaje total por E_{rp} .
- La f.e.m. debe considerar la polarización de la celda. Generalmente gran parte del voltaje de polarización en celdas electrolíticas industriales es debido al voltaje que se requiere para liberar gas en ambos electrodos en adición al potencial de reacción. Efectivamente, el voltaje de polarización incluirá alguno requerido para vencer la concentración de polarización y frecuentemente otras pequeñas polarizaciones, pues bien, éstas son generalmente relativamente pequeñas, y de

ordinario cuando no se libera gas en una celda, el componente polarización puede ser despreciado. Cuando se trata de que tiene una considerable polarización debido a partículas sólidas u otras causas se deberá especificar en forma separada. Desde que la mayor parte del voltaje de polarización es debido al gas, se denotará este componente del voltaje de la celda por E_g .

Adicionalmente a estos 3 componentes antes mencionados, el voltaje que se aplica a una celda electrolítica es incrementada mesuradamente por la resistencia de contactos (Cáceres, 1986).

2.2. Antecedentes

Kocaoba y Akcin (2002), emplearon resinas de intercambio catiónico como la amberlita IRC 76, IRC 718 y IR 120 en la remoción y recuperación de cromo de soluciones sintéticas preparadas a partir de $Cr_4(SO_4)_5(OH)_2$. Los resultados obtenidos mostraron que las amberlitas IRC 76 y 718 actuaron mejor frente a la amberlita IR 120. Las condiciones óptimas de operación se dieron a una concentración de 10 mg/L, pH 5, tiempo de 20 minutos y cantidad de resina de 250 mg.

Chaudhary et al. (2003), removieron Cr(III) de soluciones sintéticas y muestran industriales por electrolisis usando como cátodos acero inoxidable y malla de titanio. Los experimentos consistieron en la electroreducción de Cr(VI) a Cr(III) seguida de una electroprecipitación. La reducción del Cr(VI) fue completada después de 5 horas de electrolisis a pH 1 y corriente de 0.25 A, luego de 8 horas a pH 5.5 y corriente de 1 A se logró remover un 98.6% de Cr(III).

Esmaeili et al. (2005), realizaron estudios de remoción y recuperación de cromo mediante procesos de precipitación. Emplearon agentes precipitantes como el hidróxido de calcio, hidróxido de sodio y óxido de magnesio. Estudiaron el efecto del pH, tiempo de agitación, velocidad de sedimentación y volumen de lodos. Los resultados experimentales mostraron que el pH óptimo estuvo en el rango de 8-9, teniendo bajos volúmenes de lodos y alta velocidad de sedimentación al emplear el MgO como agente precipitante.

Golder et al. (2007), investigaron la remoción de Cr(III) de soluciones acuosas por electrocoagulación empleando electrodos de acero dulce. Las variables estudiadas fueron el tiempo de operación, velocidad de agitación, densidad de corriente, pH inicial, concentración de Cr(III) y electrolito de soporte (NaCl). La concentración de Cr(III) se redujo de 1000 mg/L a 2 mg/L con una concentración del electrolito de soporte de 1000 mg/L, pH inicial de 3.4, densidad de corriente de 48.78 mA/cm² y tiempo de 40 minutos.

Sirajuddin et al. (2007), recuperaron electrolíticamente sales de cromo de aguas residuales de curtiembre en una celda simple provistas de dos electrodos. Los electrodos fueron de plomo como ánodo y láminas de cobre como cátodo, lograron recuperar el cromo de las aguas residuales de curtido en un 99% en 2 horas con un potencial de celda de 1 V, pH 5 y velocidad de agitación de 500 rpm. En el cátodo el cromo se depositó como Cr(OH)₃ y en el ánodo como Na₂Cr₂O₇.

Ölmez (2009), emplearon el Diseño Compuesto Central (DCC) para la optimización del proceso de electrocoagulación y la evaluación del efecto y la interacción de las variables como la corriente aplicada, concentración de electrolito y tiempo aplicado en la remoción de Cr(VI). Los electrodos fueron de acero inoxidable 316. Utilizaron el agua

residual de una industria de acabados metálicos en los experimentos, la concentración de Cr(VI) en estas aguas residuales fue de 1470 mg/L. La remoción de Cr(VI) fue del 100% a una corriente de 7.4 A, concentración de NaCl de 33.6 mM y tiempo de 70 minutos.

Zaroual et al. (2009), reportaron estudios de optimización para la remoción de Cr(III) de soluciones por electrocoagulación empleado electrodos de aluminio mediante un diseño compuesto central (DCC). Las variables consideradas en el diseño experimental fueron el pH, potencial, tiempo y temperatura. Los valores óptimos de pH, potencial, tiempo y temperatura fueron 4.23, 9.14 V, 10 minutos y 27.5 °C respectivamente. La eficiencia de remoción de cromo fue del 91% con un consumo de energía de 3.536 kWh/m³.

Mayta (2012), reportó estudios de remoción de cromo de aguas residuales por electrocoagulación empleando electrodos de aluminio. Las aguas residuales a tratar provenieron de la curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Altiplano-Puno. La concentración de cromo se redujo de 490 mg/L a 5.6 mg/L con un potencial de 10 V y tiempo de 45 minutos. Luego del tratamiento se observó un incremento de la temperatura y pH con una ligera disminución de la conductividad.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales de laboratorio

3.1.1. Equipos y materiales

- Espectrofotómetro UV SPECTRONIC 21D
- Cuba electrolítica
- Rectificador de corriente
- Electrodo de cobre
- Electrodo de plomo
- Cronómetro
- Balanza analítica Metler Toledo
- Agitador mecánico
- Agitador magnético
- pH-metro METROHM
- Estufa marca Memmert
- Bureta digital
- Matraz erlenmeyer
- Vasos de precipitados
- Probeta
- Pipeta
- Vasos de precipitados de 250 mL.
- Matraces Erlenmeyer de 50 y 100 mL
- Pipetas de 5 y 10 mL.
- Embudos de vidrio y soporte.
- Espátula.
- Frasco lavador.

- Papel filtro.
- Cronómetro.

3.1.2. Reactivos e insumos

- Ácido clorhídrico, P. A. 37% Riedel
- Ácido sulfúrico, P.A. 98% Riedel
- Hidróxido de sodio, P.A. 99%, Scharlau
- Bicarbonato de sodio 98%
- Ácido nítrico 46%
- Dicromato de potasio.
- Ácido ascórbico.
- EDTA- Na_2 sal disódica.
- Ácido acético.
- Acetato de sodio.
- Ácido sulfúrico.
- Bicarbonato de sodio.
- Agua destilada.

3.2. Colección de muestras y análisis

Las muestras de agua residual que contienen cromo se colectaron del CIP- Curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Altiplano de la ciudad de Puno en el año 2017, en envases de plástico de capacidad de 5 litros y se acidificaron inmediatamente con 2 mL de HNO_3 por cada 100 mL de muestra (acidez del 1.3%). La concentración de cromo en las muestras de agua residual y muestras tratadas se analizará por el método descrito por Den Boef *et al.* (1960) y Spínola *et al.* (1999), que consiste en la determinación espectrofotométrica de cromo con EDTA. Este

método se basa en la formación de un complejo de color violeta Cr(III)-EDTA lecturada a una longitud de onda 542 nm. Siendo de esta manera un método sencillo y de bajo coste para la determinación de cromo.

3.3. Procedimiento de electrodeposición de Cromo (III)

La ejecución de los experimentos se realizó siguiendo el siguiente procedimiento experimental:

1. El efluente líquido se diluyó de 1100 mg/L hasta tener una concentración de 300 mg/L de cromo según lo sugerido por Sirajuddin *et al.* (2007).
2. La celda electroquímica se llenó con 300mL de agua residual. El valor del pH se ha ajustado con soluciones diluidas de NaHCO₃ y H₂SO₄ según lo reportado por Sirajuddin *et al.* (2007).
3. Se colocaron los electrodos de plomo (ánodo) y cobre (cátodo) en la celda de tal manera estos se encuentren separados en paralelo a una distancia de 3 cm según lo sugerido por Sirajuddin *et al.* (2004).
4. Se conectaran los electrodos a la fuente de poder la cual proporcionará corriente continua. Se encendera la fuente de poder, en la cual se ajustara el voltaje a trabajar. De la misma manera se encendera el agitador magnético para agitar las muestras.
5. Cumplido el tiempo de tratamiento electrolítico, se procedera a apagar la fuente de poder. Los electrodos fueron retirados de la celda electroquímica. Las muestras de agua residual tratadas fueron analizadas para la determinación de Cr (III) según la metodología espectrofotométrica reportada por Den Boef *et al.* (1960) y Spínola *et al.* (1999).

3.4. Estudio del efecto de los parámetros de operación

3.4.1. Efecto del voltaje

El efecto del voltaje se estudió en el rango de 0,8-1,2 V, tiempo de 120 minutos, pH concentración de Cr(III) de 300 mg/L, distancia entre electrodos de 3 cm y agitación de 200 rpm.

3.4.2. Efecto del tiempo

El efecto del tiempo de electrolisis se ejecutaron en el rango de 60-120 minutos, 1V, pH 4, concentración de Cr(III) de 300 mg/L, temperatura ambiente, distancia entre electrodos de 3 cm y agitación de 200 rpm.

3.4.3. Efecto del pH

El estudio de las condiciones de operación para el pH se realizó en el rango de 3-5, tiempo de 120 minutos, concentración de Cr(III) 300 mg/L, temperatura ambiente, distancia entre electrodos de 3 cm y agitación de 200 rpm.

3.4.4. Efecto de la agitación

El efecto de la agitación se estudió en el rango de 150- 200 rpm, 1 V, tiempo de agitación de 120 minutos, pH 4, concentración de Cr(III) 300 mg/L, temperatura ambiente y distancia entre electrodos de 3 cm.

3.5. Diseño experimental

En el presente estudio, se empleará el diseño experimental de Box-Behnken para la investigación de los siguientes parámetros de operación: voltaje (V): 0,8-1,2 V, tiempo (t): 60-120 min y pH: 3.0-5.0. El porcentaje de cromo (III) recuperado (Y) será la

variable respuesta. Los parámetros de operación a estudiar y sus respectivos niveles se muestran en la Tabla. 1.

Tabla 1: Niveles máximos y mínimos.

Parámetros, unidades	Factores <i>X</i>	Niveles		
		-1	0	1
Voltaje, <i>V</i> (V)	<i>x</i> ₁	0,8	1	1,2
Tiempo, <i>t</i> (min)	<i>x</i> ₂	60	90	120
<i>pH</i>	<i>x</i> ₃	3,0	4,0	5,0

Fuente: Elaboración propia.

Los valores adimensionales de las variables se codificaran empleando la siguiente ecuación:

$$X_i = \frac{x_i - x_{0i}}{\Delta x_i}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, k \quad (3.1)$$

Donde *X_i* es el valor adimensional de las variables independientes, *x_i* es el valor real de la variable independiente, *x_{0i}* es el punto central y Δx_i representa el cambio de nivel.

Tabla 2: La matriz del diseño experimental Box-Behnken.

N°	<i>X</i> ₁ (Voltaje)	<i>X</i> ₂ (Tiempo)	<i>X</i> ₃ (pH)	<i>Y</i> (%)
1	-1	-1	0	<i>Y</i> ₁
2	1	-1	0	<i>Y</i> ₂
3	-1	1	0	<i>Y</i> ₃
4	1	1	0	<i>Y</i> ₄
5	-1	0	-1	<i>Y</i> ₅
6	1	0	-1	<i>Y</i> ₆
7	-1	0	1	<i>Y</i> ₇
8	1	0	1	<i>Y</i> ₈
9	0	-1	-1	<i>Y</i> ₉
10	0	1	-1	<i>Y</i> ₁₀
11	0	-1	1	<i>Y</i> ₁₁
12	0	1	1	<i>Y</i> ₁₂
13	0	0	0	<i>Y</i> ₁₃
14	0	0	0	<i>Y</i> ₁₄
15	0	0	0	<i>Y</i> ₁₅
16	0	0	0	<i>Y</i> ₁₆
17	0	0	0	<i>Y</i> ₁₇

Fuente: Elaboración propia en base a resultados del matriz de diseño Box-Behnken

Los datos experimentales serán evaluados mediante el ajuste de la variable respuesta al modelo de segundo orden en la forma polinomial cuadrática:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (3.2)$$

Donde Y representa a la variable respuesta (Porcentaje de cromo, %R), β_0 es el término independiente, β_i es la pendiente o efecto lineal del factor de entrada x_i , β_{ii} es el efecto cuadrático del factor de entrada x_i y β_{ij} es el efecto lineal por la interacción entre el factor de entrada x_i y x_j .

Para los fines de análisis estadístico se empleará el paquete estadístico STATGRAPHICS Centurion XV versión 15.2.05.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Pruebas experimentales de electrodeposición de Cr (III)

CONDICIONES DE OPERACIÓN

- Volumen de agua residual de curtiembre : 300 mL
- Concentración inicial de cromo : 300 mg/L
- Cantidad de cromo : 0,09 g
- Voltaje aplicado : 1,0 V
- pH : 4,5
- Velocidad de agitación : 200 rpm

4.1.1. Porcentaje de recuperación de Cr (III)

Tabla 3: Recuperación de Cr (III).

Tiempo (min)	Concentración de cromo (mg/L)	% recuperación de Cr
0	300	0,000
15	173,58	42,14
30	122,4	59,20
45	89,61	70,13
60	65,31	78,23
90	26,64	91,12
120	6,60	97,80
150	5,67	98.11

Fuente: Resultado de prueba de electrodeposición de Cr(III)

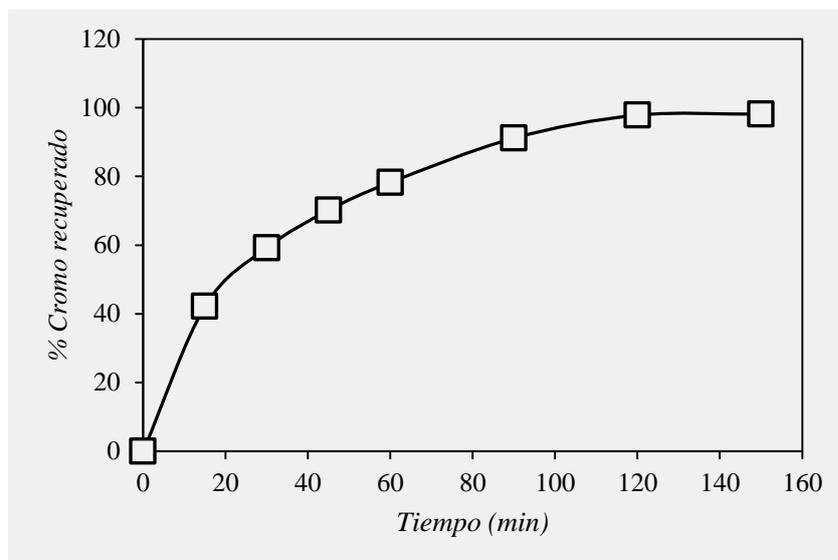


Figura 6: Porcentaje de recuperación de cromo en función del tiempo.

La Figura 6, nos muestra el porcentaje de recuperación de Cr(III) a diferentes tiempos. La máxima recuperación alcanzada fue de 98 % de Cr(III), en un tiempo de 120 min. La gráfica nos muestra que a 15 min alcanza 42,14%, esto nos indica que la cinética de reacción es rápida en los primeros minutos.

4.2. Tratamiento estadístico del diseño BOX-BEHNKEN

Tabla 4: Resultados de pruebas de electrodeposición de Cr (III) de acuerdo al diseño.

N° de ensayo	X ₁ (Voltaje)	X ₂ (Tiempo)	X ₃ (pH)	Concentración inicial de Cromo (mg/L)	Concentración final de cromo (mg/L)
1	0,8	60	4	300	88,47
2	1,2	60	4	300	73,14
3	0,8	120	4	300	34,11
4	1,2	120	4	300	24,84
5	0,8	90	3	300	88,17
6	1,2	90	3	300	85,71
7	0,8	90	5	300	90,90
8	1,2	90	5	300	25,23

Tabla 4: Resultados de pruebas de electrodeposición de Cr (III) de acuerdo al diseño (continuación).

N° de ensayo	X ₁ (Voltaje)	X ₂ (Tiempo)	X ₃ (pH)	Concentración inicial de Cromo (mg/L)	Concentración final de cromo (mg/L)
9	1	60	3	300	88,26
10	1	120	3	300	50,10
11	1	60	5	300	89,67
12	1	120	5	300	26,40
13	1	90	4	300	28,65
14	1	90	4	300	29,37
15	1	90	4	300	25,20
16	1	90	4	300	26,61
17	1	90	4	300	25,89

Fuente: Elaboración propia en base a resultados del matriz de diseño Box-Behnken.

Tabla 5: Resultados de porcentaje de recuperación de Cr(III) de acuerdo al diseño.

N°	X ₁ (Voltaje)	X ₂ (Tiempo)	X ₃ (pH)	Y (%)
1	0,8	60	4	70,51
2	1,2	60	4	75,62
3	0,8	120	4	88,63
4	1,2	120	4	91,72
5	0,8	90	3	70,61
6	1,2	90	3	71,43
7	0,8	90	5	69,70
8	1,2	90	5	91,59
9	1	60	3	70,58
10	1	120	3	83,30
11	1	60	5	70,11
12	1	120	5	91,20
13	1	90	4	90,45
14	1	90	4	90,21
15	1	90	4	91,60
16	1	90	4	91,13
17	1	90	4	91,37

Fuente: Elaboración propia en base a resultados del matriz de diseño Box-Behnken.

Tabla 6: Resultados de porcentaje de recuperación de Cr (III) decodificado.

N°	X ₁ (Voltaje)	X ₂ (Tiempo)	X ₃ (pH)	Y (%)
1	-1	-1	0	70,51
2	1	-1	0	75,62
3	-1	1	0	88,63
4	1	1	0	91,72
5	-1	0	-1	70,61
6	1	0	-1	71,43
7	-1	0	1	69,70
8	1	0	1	91,59
9	0	-1	-1	70,58
10	0	1	-1	83,30
11	0	-1	1	70,11
12	0	1	1	91,20
13	0	0	0	90,45
14	0	0	0	90,21
15	0	0	0	91,60
16	0	0	0	91,13
17	0	0	0	91,37

Fuente: Elaboración propia en base a resultados del matriz de diseño Box-Behnken.

4.3. Análisis de varianza

Tabla 7: Análisis de Varianza para Recuperación - Electrodeposición de Cr(III).

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Voltaje	119.429	1	119.429	18.48	0.0036
B: Tiempo	578.51	1	578.51	89.53	0.0000
C: pH	88.9778	1	88.9778	13.77	0.0075
AA	159.175	1	159.175	24.63	0.0016
AB	1.0201	1	1.0201	0.16	0.7030
AC	110.986	1	110.986	17.18	0.0043
BB	42.6723	1	42.6723	6.60	0.0370
BC	17.5142	1	17.5142	2.71	0.1437
CC	338.858	1	338.858	52.44	0.0002
Error total	45.2315	7	6.46164		
Total (corr.)	1554.16	16			

Fuente: Análisis de varianza calculada por programa STATGRAPHICS Centurion.

- Valor de P en rojo es significativo porque este influye en la recuperación de Cr (III).
- Valor de P en negro es no significativo porque este no influye en la recuperación de Cr (III)

R-cuadrada = 97.0897 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 93.3478 por ciento

Error estándar del est. = 2.54197

Error absoluto medio = 1.34753

Estadístico Durbin-Watson = 1.29632 (P=0.1068)

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0.229313

La Tabla ANOVA particiona la variabilidad de Recuperación en grupos separadas para cada uno de los efectos. Entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 7 efectos tienen un valor-P menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 97.0897% de la variabilidad en Recuperación. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 93.3478%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 2.54197. El error medio absoluto (MAE) de 1.34753 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor-P es mayor que 5.0%, no hay indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5.0%.

4.4. Diagrama de PARETO

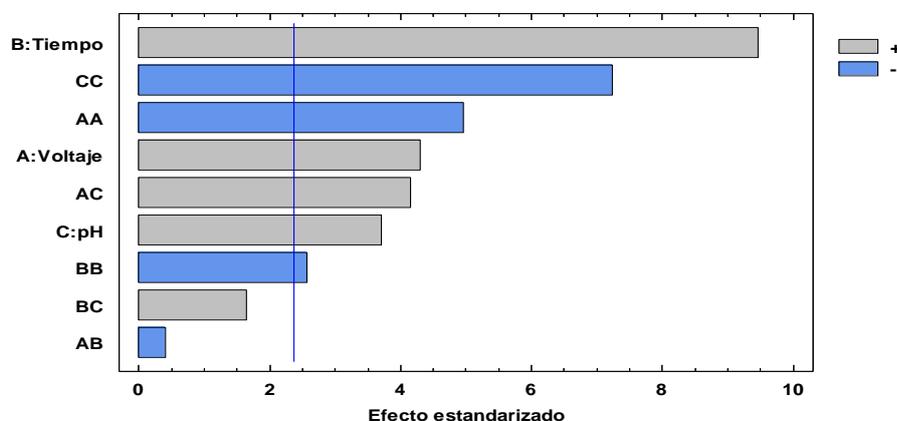


Figura 7: Diagrama de Pareto estandarizado para la recuperación de Cr(III).

El diagrama de Pareto de la Figura 7, nos muestra los efectos de las variables en la electrodeposición de cromo. El factor B (tiempo) tiene mayor efecto significativo en la remoción de cromo. Seguido del factor A (voltaje). El de menor efecto puro es el factor C (pH). Las interacciones CC y AA son altamente significativas y, las interacciones BB, BC y AB muestran efectos de menor significancia en la recuperación electrolítica de cromo.

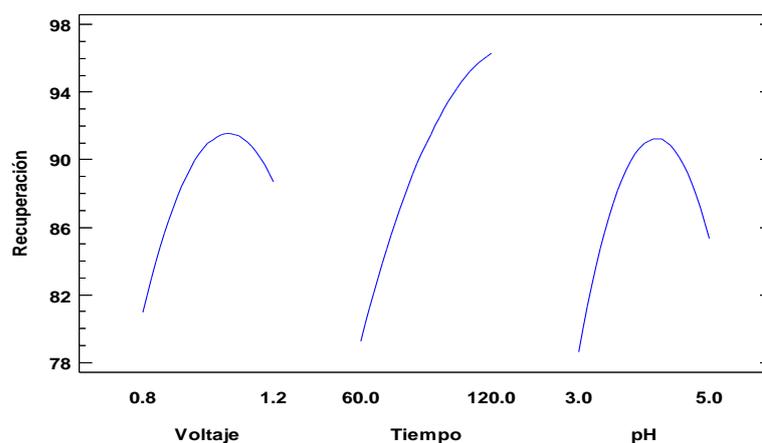


Figura 8: Efectos principales en la recuperación de Cr(III).

La Figura 8, nos indica los efectos principales de las variables voltaje, tiempo y pH. El efecto voltaje se incrementa de 0.8 V a 1,0 V y luego disminuye, el efecto tiempo se incrementa rápidamente de 60 min hasta 120 minutos con una pendiente bien pronunciada. El efecto pH incrementa rápidamente de pH 3 hasta pH 4.4 y disminuye a pH 5.

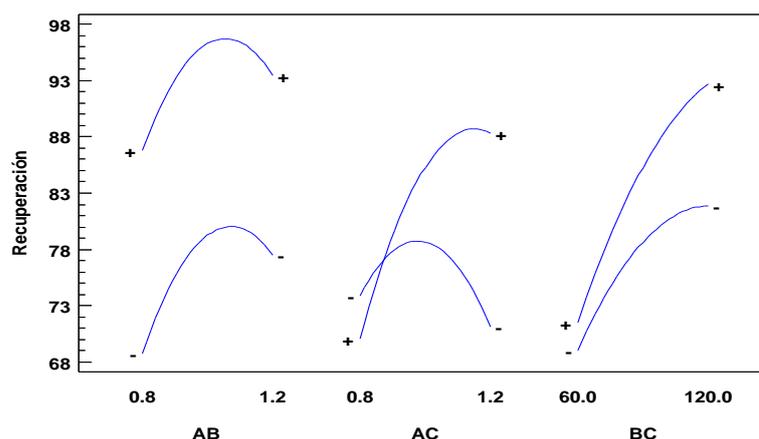


Figura 9: Efectos de interacciones en la recuperación de Cr (III).

La Figura 9, nos muestra las interacciones AB, AC y BC. La interacción AB son paralelas y distanciadas. La interacción AC es divergente y la interacción BC no es coincidente.

4.5. Estimación de efectos y modelo matemático

Tabla 8: Efectos estimados para recuperación de Cr (III).

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
Promedio	90.952	1.13681	
A:Voltaje	7.7275	1.79745	1.0
B:Tiempo	17.0075	1.79745	1.0
C:pH	6.67	1.79745	1.0
AA	-12.297	2.47761	1.00588
AB	-1.01	2.54197	1.0
AC	10.535	2.54197	1.0
BB	-6.367	2.47761	1.00588
BC	4.185	2.54197	1.0
CC	-17.942	2.47761	1.00588

Fuente: Efectos estimados por programa STATGRAPHICS Centurion XVI.

Esta Tabla 8, muestra los efectos estimados y las interacciones. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide su error de muestreo. Note también que el factor de inflación de varianza (V.I.F.) más grande, es igual a 1.00588. Para un diseño perfectamente ortogonal, todos los factores serían igual a 1. Factores de 10 o más normalmente se interpretan como indicativos de confusión seria entre los efectos.

Tabla 9: Coeficientes de regresión para recuperación - Electrodeposición de Cr (III).

Coeficiente	Estimado
Constante	-170.233
A: Voltaje	228.969
B: Tiempo	0.725325
C: pH	42.488
AA	-153.712
AB	-0.0841667
AC	26.3375
BB	-0.00353722
BC	0.06975
CC	-8.971

Fuente: Coeficientes estimados por programa STATGRAPHICS

La ecuación del modelo matemático ajustado es:

$$\begin{aligned}
 \text{Recuperación de Cr(III)} = & -170.233 + 228.969 * \text{Voltaje} + 0.725325 * \text{Tiempo} \\
 & + 42.488 * \text{pH} - 153.712 * \text{Voltaje}^2 - 0.0841667 * \text{Voltaje} * \text{Tiempo} \\
 & + 26.3375 * \text{Voltaje} * \text{pH} - 0.00353722 * \text{Tiempo}^2 \\
 & + 0.06975 * \text{Tiempo} * \text{pH} - 8.971 * \text{pH}^2
 \end{aligned}$$

En donde los valores de las variables están especificados en sus unidades originales.

4.6. Optimización de respuesta

Valor óptimo = 98,2338

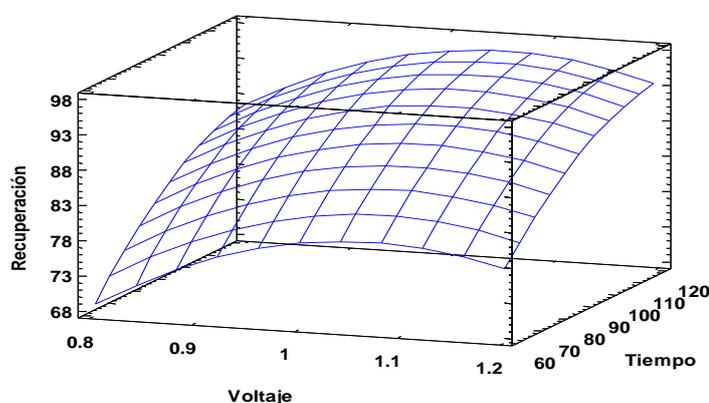
Tabla 10: Respuesta de optimización para recuperación de Cr (III).

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Voltaje	0,8	1,2	1,0922
Tiempo	60,0	120,0	120,0
pH	3,0	5,0	4,43903

Fuente: Optimización de respuesta por programa STATGRAPHICS XVI.

La Tabla 10, muestra la combinación de niveles de factores que maximiza la función recuperación electrolítica de Cr (III). También muestra la combinación de factores a la cual se alcanza el óptimo. La máxima optimización alcanzada en la remoción de cromo es 98%. Así mismo muestra las variables óptimas como el voltaje 1,1 V; tiempo 120 min y pH 4,4.

4.7. Superficie de respuesta

**Figura 10:** Superficie de respuesta estimada (pH = 4.0).

La Figura 10, nos muestra contornos de superficie de respuesta para la recuperación de Cr (III). La remoción de Cr (III) es aproximadamente de 98% en función de voltaje y tiempo. Considerando el pH 4,4 como promedio.

4.8. Comparación y discusión de resultados

Tabla 11: Comparación de resultados en la remoción de Cr (III).

Métodos de remoción de cromo	Autor	% de remoción de cromo
Electrólisis	Chaudhary et al. (2003)	98,6
Electrocoagulación	Golder et al. (2007)	98
Electrodeposición	Sirajuddin et al. (2007)	99
Electrocoagulación	Ölmez (2009)	100
Electrocoagulación	Zaroual et al. (2009)	91
Electrodeposición	Tesis actual	98

Fuente: Elaboración propia en base a antecedentes citados por los autores.

La Tabla 11, nos muestra el porcentaje de remoción de Cr (III) a partir de efluentes líquidos provenientes de la curtiembre por diferentes métodos y autores citados. Por lo tanto se concluye que los resultados obtenidos son comparables con otras investigaciones realizadas.

V. CONCLUSIONES

- En el proceso electrolítico de Cr (III), a menor voltaje aplicado se logra menores velocidades de electrodeposición de Cr (III), a voltaje de 1,0 voltios es adecuado la recuperación de Cr (III). Cabe señalar a voltajes mayores de 1,0 voltios la velocidad de electrodeposición de Cr (III) es mayor, pero sin embargo el ánodo de plomo se disuelve.
- El incremento de tiempo de electrodeposición incrementa el porcentaje de recuperación de Cr (III) como se aprecia en la Figura 6, la máxima recuperación de Cr (III) fue para un tiempo de 120 min.
- El pH es un factor importante en la electrodeposición de Cr (III), a pH 4,4 el Cr (III) se deposita como Cr (OH)₃ sobre cátodo de cobre y el Na₂Cr₂O₇ sobre ánodo de plomo. A pH menores a 4,0 no se logra la electrodeposición de Cr (III).
- La recuperación de 98% de Cr (III) se consiguió después de 2 horas de electrólisis. Las variables óptimas de electrodeposición de Cr (III) fueron: Voltaje 1.1 voltios, Tiempo 120 min y pH 4,4.
- La ecuación del modelo matemático obtenido es:

$$\text{Recuperación de cromo} = -170.233 + 228.969 * \text{Voltaje} + 0.725325 * \text{Tiempo} + 42.488 * \text{pH} - 153.712 * \text{Voltaje}^2 - 0.0841667 * \text{Voltaje} * \text{Tiempo} + 26.3375 * \text{Voltaje} * \text{pH} - 0.00353722 * \text{Tiempo}^2 + 0.06975 * \text{Tiempo} * \text{pH} - 8.971 * \text{pH}^2$$

VI. RECOMENDACIONES

- Aplicar la tecnología de electrodeposición de cromo (III) a nivel industrial para aguas residuales de curtiembre.
- Realizar el proceso de electrodeposición de cromo (III) a temperaturas mayores a temperatura ambiental.
- En la electrodeposición de cromo utilizar otros electrodos de cátodo y ánodo.
- Utilizar otros electrolitos en la electrodeposición de cromo.

VII. REFERENCIAS

Albert, L., (1997). Introducción a la toxicología ambiental México: Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. Organización Panamericana de la Salud.

Baird, C. & Michael, C., (2012) Environmental chemistry. Fifth ed. New York: W. H. Freeman and Company.

Apte A. D., Verma S., Tare V. and Bose P., (2005). Oxidation of Cr(III) in tannery sludge to Cr(VI): Field observations and theoretical assessment. *Journal of Hazardous Materials*, Issue B121, pp. 215-222.

Astucuri, V., (1984). Principios de hidrometalurgia y algunas aplicaciones fundamentales. (2da.ed). Perú: Editorial Gol SRL tda

Cañizares P., García G. J., Lobato J. and Rodrigo M. A., (2004). El tratamiento electroquímico en la depuración de efluentes industriales líquidos. *Ingeniería Química*, pp. 188-207.

Cetin G., Kocaoba S. and Akcin G., (2013). Removal and recovery of chromium from solutions simulating tannery wastewater by strong acid cation exchanger. *Journal of Chemistry*.

Chaudhary A. J., Goswami N. C. and Grimes S. M., (2003). Electrolytic removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Issue 78, pp. 877-883.

Chávez P. Á., (2010). Descripción de la nocividad del cromo proveniente de la industria curtiembre y de las posibles formas de removerlo. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 9(17), pp. 41-50.

Costa M. y otros, (2005). *Chromium electrolytic recovery from tannery wastewater*. Rio de Janeiro: 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering. 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering.

Cuberos E., Rodríguez A. y Prieto E., (2009). Niveles de cromo y alteraciones de salud en una población expuesta a las actividades de curtiembres en Bogotá, Colombia. *Rev. Salud Pública*, 11(2), pp. 278-289.

Den Boef G., De Jong W. J., Krijn G. C. and Poppe H., (1960). Spectrophotometric determination of chromium(III) with EDTA. *Analytica Chimica Acta*, Issue 23, pp. 557-564.

Domic, M. (2001). Hidrometalurgia, Fundamentos, Procesos y Aplicaciones. Primera edición, Santa Elena Santiago-Chile.

Esmaeili A., Mesdaghi A. and Vazirinejad R., (2005). Chromium (III) removal and recovery from tannery wastewater by precipitation process. *American Journal of Applied Sciences*, 2(10), pp. 1471-1473.

Fabiani, C., Ruscio. F., Spadoni, M. & Pizzichini, M., (1996). Chromium (III) salts recovery process from tannery wastewaters. *Desalination*, Issue 108, pp. 183-191

Houng, D.H.H.; Twidwel, D.L.G. y Miller, D.J.D. (1986). Hidrometalurgia, Tomo II Editorial San Marcos, Lima.

Golder A. K., Samanta A. N. and Ray S., (2007). Removal of trivalent chromium by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, Issue 53, pp. 33-41.

Kocaoba S. and Akcin G., (2002). Removal and recovery of chromium and chromium speciation with MINTEQA2. *Talanta*, Issue 57, pp. 23-30.

Mayta R., (2012). Efecto del proceso de electrocoagulación en las aguas residuales de la curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química. *Tesis para optar el Título de Ingeniero Químico*, Volumen Universidad Nacional del Altiplano-Puno.

Misari, Ch., Fidel Sergio, (1993). Metalurgia del Oro, Volumen I y II, Primera Edición, editorial Litoral, Lima-Perú.

Nordberg, G. F., Fowler, B. A. & Nordberg, M. F. L., (2007) Handbook on the Toxicología of metals. Third ed. San Diego: Elsevier B.V.

O'Dwyer T. F. and Hodnett B. K., (1995). Recovery of chromium from tannery effluents using 301 a redox-adsorption approach. *J. Chem. Tech. Biotechnol*, Issue 62, pp. 30-37.

Ölmez T., (2009). The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, Issue 162, pp. 1371-1378.

Rai, D., Eary, L. E. & Zachara, J. M., (1989). Envirometal Chemistry of chromium. *The Science of the Total Environment*, Issue 26, pp. 1077-1091

Sirajuddin y otros, (2007). Electrolytic recovery of chromium salts from tannery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, Issue 148, pp. 560-565.

Spínola C. A., Rosa, A. J., Carvalho A., Costa S., Andrade K. M. & Gomes T. L., (1999). Uso de irradiação de microondas na determinação espectrofotométrica de cromo com EDTA. *Quím. Nova*, 22(2).

Vargas, H. J.(2008) Tesis: Estudio Electroquímico y Termodinámico para la reducción de Cr(VI) a Cr(III). Instituto Politécnico Nacional México

Zaroual, Z. y otros, (2009). Optimizing the removal of trivalent chromium by electrocoagulation using experimental design. *Chemical Engineering Journal*, Issue 148, pp. 488-495.

ANEXOS



Universidad Nacional del Altiplano - Puno
 FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
 LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD



N0128

L.Q - 2017

Certificado de Análisis

ASUNTO : ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES DE: CURTIEMBRE

PROCEDENCIA : Curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química de la UNA-Puno

PROYECTO : Ejecución de tesis "Recuperación electrolítica de cromo (III) de efluentes de curtido de pieles de animales"

INTERESADO : Bach. Omar Quispe Huanca

MOTIVO : Determinación de concentración de Cromo (III)

MUESTREO : 20/06/2017, por el interesado

ANÁLISIS : 22/06/2017

COD. MUESTRA: B - 2110

RESULTADOS DE LOS ANALISIS DE AGUAS RESIDUALES DE CURTIEMBRE

ANTES DEL TRATAMIENTO

Parámetro	Unid.	AGUA RESIDUAL DE REMOJO	METODO ANALITICO
Grado de acidez o basicidad	pH	7,69	Potenciométrico
Cromo (III)	mg/l	300,00	Espectrofotométrico

DESPUES DE TRATAMIENTO

Parámetro	Unid.	AGUA RESIDUAL DE REMOJO	METODO ANALITICO
Grado de acidez o basicidad	pH	4,5	Potenciométrico
Cromo (III)	mg/l	5,67	Espectrofotométrico

OBSERVACION

- Temperatura promedio de análisis: 15 °C

Puno, C.U. 31 de julio de 2017.

V°B°



M. Sc. Edith Tello Palma
 DECANA F.I.Q.



Ing. M.Sc. María Rodríguez Mollo
 Jefe Laboratorio Control de Calidad
 FACULTAD INGENIERÍA QUÍMICA
 UNA - PU



Universidad Nacional del Altiplano-Puno
 FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
 LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD-LCC



"Año del Buen Servicio al Ciudadano"

REGISTRO DE RESULTADOS DE PRUEBAS DE ELECTRODEPOSICIÓN DE Cr (III) REALIZADOS EN EL LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD – FIQ - UNAP

INTERESADO : Bach. Omar Quispe Huanca
 MOTIVO : Ejecución de tesis
 EJECUTADO : Del 07/08/2017 al 21/08/2017 por el interesado
 ANÁLISIS : Determinación de Cr (III) según diseño experimental

REGISTRO DE DATOS Y RESULTADOS

Nº de ensayo	Voltaje (V)	TIEMPO (min)	pH	Concentración inicial de Cromo (mg/L)	Concentración final de Cromo (mg/L)
1	0.8	60	4	300	88.47*
2	1.2	60	4	300	73.14*
3	0.8	120	4	300	34.11*
4	1.2	120	4	300	24.84*
5	0.8	90	3	300	88.17*
6	1.2	90	3	300	85.17*
7	0.8	90	5	300	90.90*
8	1.2	90	5	300	25.23*
9	1	60	3	300	88.26*
10	1	120	3	300	50.10*
11	1	60	5	300	89.67*
12	1	120	5	300	26.40*
13	1	90	4	300	28.65*
14	1	90	4	300	29.37*
15	1	90	4	300	25.20*
16	1	90	4	300	26.61*
17	1	90	4	300	25.89*

OBSERVACIONES:

- 1.- Los ensayos se realizaron a temperatura ambiental.
- 2.- El pH inicial de la muestra inicial no tratada fue de 7.69
- 3.- *Método: Complexometría / Espectrofotometría (EDTA) / 542 nm.

Puno, C.U. 24 de agosto del 2017

VºBº



Ing. M.Sc. María Rodríguez Melo
 Jefe Laboratorio Control de Calidad
 FACULTAD INGENIERIA QUÍMICA
 UNA - PUNO

A.3. TOMANDO 300 ml DE MUESTRA EN LA CELDA



A.4. CALENTADO UN POCO LA MUESTRA EN UNA COCINA ELECTRICA



A.5.-INSTALACION DE LA CELDA CON UNA FUENTE DE PODER



A.6.-VISTA DE ANODO (PLOMO) Y CATODO (COBRE)



A.7.- ENCENDIDO DE LA FUENTE DE PODER



A.8.- FILTRACION DE LA MUESTRA



A.8.- PESADO DE MUESTRA



A.10.- PREPACION DE SOLUCION



A.11.- FIOLAS PARA ANALISIS



A.12.- FIOLAS CON PRESENCIA DE CROMO



A.13.- ANALISIS DE CROMO EN ESPECTROFOTOMETRO



**A.13. LÍMITE MÁXIMO PERMISIBLE DE EFLUENTES PARA
ALCANTARILLADO DE LAS ACTIVIDADES DE CEMENTO, CERVEZA.
PAPEL Y CURTIEMBRE**

PARAMETROS	CEMENTO		CERVEZA		PAPEL		CURTIEMBRE	
	EN CURSO	NUEVA	EN CURSO	NUEVA	EN CURSO	NUEVA	EN CURSO	NUEVA
pH	6 - 9	6 - 9	6 - 9	6 - 9	6 - 9	6 - 9		6.0 - 9.0
Temperatura (°C)	35	35	35	35	35	35	35	35
Sólidos Susp. Tot. (mg/l)	100	50	500	350	1000	500		500
Aceites y Grasas (mg/l)			20	15	100	50	100	50
DBO ₅ (mg/l)			1000	500		500		500
DQO (mg/l)			1500	1000		1000		1500
Sulfuros (mg/l)	-							3
Cromo VI (mg/l)								0.4
Cromo Total (mg/l)								2
N - NH ₄ (mg/l)								30
Coliformes Fecales, NMP/100ml							*	*

Fuente: [http://www2.produce.gob.pe/dispositivos/publicaciones/2002/enero/pdf/DS-003-2002-PRODUCE%20\(Anexo%20I-II-III\).pdf](http://www2.produce.gob.pe/dispositivos/publicaciones/2002/enero/pdf/DS-003-2002-PRODUCE%20(Anexo%20I-II-III).pdf)

* En el caso del Subsector Curtiembre, no se ha fijado valores para el parámetro Coliformes fecales, dado que la data recopilada no era representativa, ni confiable. Asimismo, no ha sido posible identificar data a nivel nacional, ni en los países analizados sobre LMP específicos para éste parámetro en curtiembres, por lo que se ha desestimado la definición de éste LMP.

**LÍMITE MÁXIMO PERMISIBLE DE EFLUENTES PARA AGUAS
SUPERFICIALES DE LAS ACTIVIDADES DE CEMENTO, CERVEZA. PAPEL
Y CURTIEMBRE**

PARAMETROS	CEMENTO		CERVEZA		PAPEL		CURTIEMBRE	
	EN CURSO	NUEVA	EN CURSO	NUEVA	EN CURSO	NUEVA	EN CURSO	NUEVA
pH	6 - 9	6 - 9	6 - 9	6 - 9	6 - 9	6 - 9	5.0 - 8.5	5.0 - 8.5
Temperatura (°C)	35	35	35	35	35	35	35	35
Sólidos Susp. Tot. (mg/l)	50	30	50	30	100	30	50	30
Aceites y Grasas (mg/l)			5	3	20	10	25	20
DBO ₅ (mg/l)			50	30		30	50	30
DQO (mg/l)			250	50		50	250	50
Sulfuro (mg/l)							1	0.5
Cromo VI (mg/l)							0.3	0.2
Cromo Total (mg/l)							2.5	0.5
Coliformes Fecales, NMP/100 ml							4000	1000
N - NH ₄ (mg/l)							20	10

Fuente:

[http://www2.produce.gob.pe/dispositivos/publicaciones/2002/enero/pdf/DS-003-2002-PRODUCE%20\(Anexo%20I-II-III\).pdf](http://www2.produce.gob.pe/dispositivos/publicaciones/2002/enero/pdf/DS-003-2002-PRODUCE%20(Anexo%20I-II-III).pdf)

* En curso: Se refiere a las actividades de las empresas de los subsectores cemento, papel y curtiembre que a la fecha de vigencia del presente Decreto Supremo se encuentran operando.

** Nueva: Se refiere a las actividades de las empresas de los subsectores cemento, papel y curtiembre que se inicien a partir de la fecha de vigencia del presente Decreto Supremo.