



**UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO**

**DIVISIÓN DE INGENIERÍAS**

**DEPTO. DE INGENIERÍA EN MINAS, METALURGIA Y GEOLOGÍA**

---

---

**Electro-regeneración de resinas de intercambio  
iónico utilizadas en el tratamiento de efluentes  
con contenido metálico**

Tesis para obtener el grado de Ingeniero Metalúrgico

Presenta

**Dulce María Vargas Aguilera**

Dirección científica:

**Dra. Lucía Guadalupe Alvarado Montalvo**

Co-dirección:

**Dr. Martín Caudillo González**

Guanajuato, Gto., Marzo del 2021





**UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO**

**DIVISIÓN DE INGENIERÍAS**

**DEPTO. DE INGENIERÍA EN MINAS, METALURGIA Y GEOLOGÍA**

**Electro-regeneración de resinas de intercambio  
iónico utilizadas en el tratamiento de efluentes  
con contenido metálico**

Tesis para obtener el título de Ingeniero Metalúrgico

Presenta

**Dulce María Vargas Aguilera**

Dirigido por

**Dra. Lucía Guadalupe Alvarado Montalvo**

SINODALES

**Dra. Ma. Mercedes Salazar González**

**Dr. Juan Carlos Baltazar Vera**

**Dra. Guadalupe Vázquez Rodríguez**

Guanajuato, Gto., Marzo del 2021





Guanajuato, Gto, a 05 de agosto de 2020.

**Asunto:** Modalidad de Trabajo de Tesis

**C. DULCE MARÍA VARGAS AGUILERA**

**Presente.**

En respuesta a su solicitud de autorización de Tema de Tesis, "**Electro-regeneración de resinas de intercambio iónico utilizadas en el tratamiento de efluentes con contenido metálico**". para obtener el título de Ingeniero Metalúrgico por este conducto me permito informarle que se autoriza el tema, bajo la modalidad de Trabajo de Tesis, designando como Directora la Dra. Lucía Guadalupe Alvarado Montalvo y como codirector al Dr. Martín Caudillo González.

Sin otro particular por el momento, aprovecho la oportunidad para enviarle un cordial saludo.

**Atentamente**

**"La verdad os hará libres"**

**Dr. Luis Enrique Mendoza Puga**

**El Director**



LEMP/nagc

**CAMPUS GUANAJUATO  
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS**

**Sede Belén:** Av. Juárez 77, Centro  
Guanajuato, Gto., México, C. P. 36000



---

# Agradecimientos

Este trabajo de tesis debe ser reconocido como una labor conjunta realizada con mi asesor de tesis la Doctora Lucía Guadalupe Alvarado Montalvo, a quien agradezco de manera especial mi gusto por la investigación en el área de electrometalurgia. Esta investigación se llevó a cabo en los laboratorios del área de Ingeniería Metalúrgica del Departamento de Minas, Metalurgia y Geología de la Universidad de Guanajuato. Se agradece de manera especial al Téc. Juan Carlos Martínez Barrón, técnico académico por el apoyo en análisis de absorción atómica de cromo. Del mismo modo, a Claudia Zúñiga Chacón y Daniel Sebastián Pedraza Fonseca, estudiantes de verano de la ciencia, cuyo trabajo impacto en la presente tesis. Finalmente, a mis padres quien han sido un pilar en esta trayectoria.



---

# Resumen

Actualmente existe una gran variedad de métodos para el tratamiento de efluentes con concentraciones bajas de metales pesados, dentro de estos métodos se encuentra un proceso difusivo que permite la separación de especies iónicas disueltas mediante su transferencia, intercambio iónico (IO), una de las limitantes dentro de esta tecnología es la capacidad del intercambiador ya que al ser saturada es necesaria una etapa de elución, la cual involucra el uso de reactivos del tipo ácido o básico capaces de producir dicha elución y con ello liberar el ion metálico intercambiado, por lo que dentro de los principales inconvenientes de esta tecnología se destaca el tiempo de elución y los gastos asociados con el regenerante, siendo en este punto donde se propone como vía alterna el sustituir dicha etapa para que en un sistema trabaje en continuo, pudiéndose regenerar la resina. Así, aprovechando las bondades de la electroquímica, se busca aplicar una diferencia de potencial en un sistema que contiene un lecho de resina para poderlo regenerar mediante la producción *in situ* de protones y oxhidrilos ( $H^+$ ,  $OH^-$ ) sin el uso de reactivos químicos externos.

Una de las tecnologías que actualmente se basa en dicho principio de operación, es la electrodeionización, EDI, sin embargo, la etapa de electro-regeneración no suele ser muy evidente en algunos trabajos, de ahí que el presente estudio aborda la problemática de la electro-regeneración de resinas en soluciones sintéticas, donde por aplicación de una diferencia de potencial se ha verificado la regeneración del lecho. El estudio se realizó durante la remoción de cromo hexavalente, de soluciones sintéticas, ya que este tipo de soluciones son provenientes principalmente de industrias como galvanoplastia y metal-mecánica, donde la toxicidad del mismo lo hace un problema importante por resolver dado el impacto que este implica al medio ambiente.

Para el estudio se evaluaron las capacidades del intercambiador iónico mediante los sistemas de adsorción de Langmuir y Freundlich, así como las cinéticas de remoción y regeneración de resinas, para así en una segunda etapa del estudio determinar la regeneración de resinas de intercambio iónico en una celda de electrodeionización

con un área efectiva de 40 cm<sup>2</sup> y tres compartimentos correspondientes al diluido, concentrado y solución electrolítica, realizando experimentos de remoción de cromo hexavalente a una concentración de 100 ppm a 2 pH para posteriormente, realizar el análisis del comportamiento experimental.

Los resultados muestran que efectivamente es posible inducir la regeneración de la resina (regeneración *in situ*), logrando prolongar su uso en el sistema de tratamiento de efluentes.



# Contenido

	<b>Página</b>
<b>Resumen</b>	<b>i</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>vi</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>x</b>
<b>Simbología</b>	<b>xiii</b>
 <b>CAPÍTULO I</b>	
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Justificación</b>	<b>4</b>
<b>1.2 Objetivos</b>	<b>5</b>
<b>Meta</b>	<b>6</b>
 <b>CAPÍTULO II</b>	
<b>Antecedentes</b>	<b>7</b>
<b>2.1 Intercambio Iónico</b>	<b>8</b>

---

2.1.1 Principio	8
2.1.2 Tipos de Intercambiadores Iónicos	9
2.1.3 Clasificación de los Intercambiadores Iónicos	10
A. Por el Grupo Funcional en la Matriz	10
B. Por su Estructura de Red	13
2.1.4 Aplicaciones	15
2.1.5 Tipos de Sistemas de Intercambio	16
2.1.6 Modelos de Isotermas de Adsorción	19
A. Isoterma de Langmuir	22
B. Isoterma de Freudlinch	23
<b>2.2 Electrodeionización</b>	<b>25</b>
2.2.1 Principio	26
2.2.2 Ventajas de la Electrodeionización	32
<b>2.3 Aplicación de la electro-regeneración en sistemas acuosos con cromo VI</b>	<b>33</b>
2.3.1 El cromo	33
2.3.2 Sistema Termodinámico Cr (VI)-H <sub>2</sub> O	33
2.3.3 Electro-regeneración	37

### **CAPÍTULO III**

<b>Desarrollo Experimental</b>	<b>42</b>
<b>3.1 Intercambio Iónico, (IO)</b>	<b>43</b>
3.1.1 Selección y Acondicionamiento de Resinas	44

---

3.1.2 Dosificación	46
3.1.3 Isotherma de Adsorción	47
3.1.4 Cinética de Intercambio Iónico	47
<b>3.2 Electro-regeneración</b>	<b>48</b>
3.2.1 Diseño de Celda	48
3.2.2 Electroregeneración	51
<b>CAPÍTULO IV</b>	
<b>Resultados y Análisis del Estudio de Electro-regeneración</b>	<b>52</b>
<b>4.1 Intercambio Iónico</b>	<b>53</b>
4.1.1 Dosificación de Resina	53
4.1.2 Isotherma de Adsorción	56
4.1.3 Cinética de Intercambio Iónico	60
<b>4.2. Electroregeneración</b>	<b>63</b>
4.2.1 Electroregeneración a pH 2	63
4.2.2 Electroregeneración a pH 5	67
<b>Conclusiones</b>	<b>72</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>74</b>
<b>Anexos</b>	<b>80</b>
<b>Anexo I Contribuciones científicas durante la formación a nivel licenciatura</b>	<b>82</b>

# Índice de Figuras

	<b>Página</b>
<b>CÁPITULO II</b>	
<b>Antecedentes</b>	
2-1	Esquema del Proceso de Intercambio Iónico <b>8</b>
2-2	Representación de una celda de EDI. Las esferas representan la resina de intercambio iónico, AEM: Membrana de intercambio iónico, CEM: Membrana de intercambio catiónico <b>27</b>
2-3	Representación esquemática de formas de contacto entre resina y membranas de intercambio iónico en el compartimento de diluido <b>29</b>
2-4	Configuración electrónica del proceso de electrodeionización (EDI) <b>30</b>
2-5	Montaje de los compartimentos de una celda de electrodeionización <b>31</b>
2-6	Proceso de circulación de un efluente tratado en un sistema EDI <b>32</b>
2-7	Diagrama de zonas de predominio para el sistema Cr(VI)-H <sub>2</sub> O a temperatura de 25°C <b>39</b>

---

2-8	Diagrama de distribución de especies. Sistema Cr(VI)-H <sub>2</sub> O	39
2-9	Regeneración presente durante la Electrodeionización	40
2-10	Variación de pH y conductividad durante el proceso EDI en presencia de un lecho mixto, a pH=5 y 25°C	41

### **CÁPITULO III**

#### **Desarrollo Experimental**

3-1	Esquematación para pruebas de intercambio iónico	43
3-2	Acondicionamiento de intercambiadores iónicos; resina catiónica (lado izquierdo) y resina aniónica (lado derecho)	45
3-3	Resina aniónica al término del proceso de acondicionamiento	45
3-4	Masa de resina aniónica y catiónica	46
3-5	Etapas de intercambio iónico	46
3-6	Separación de resina por medio de filtración	47
3-7	Esquema de la celda de electrodeionización, EDI	49
3-8	Compartimentos electródicos (izquierda) y centrales (derecha) de la celda EDI	49
3-9	Configuración experimental de la celda de electrodeionización	50
3-10	Sistema de ensamblado de la celda EDI	50

---

## CAPÍTULO IV

### Resultados y análisis del estudio de Electro-regeneración

4-1	Prueba de dosificación, variabilidad de la concentración de cromo (VI) a distinta cantidad de resina acondicionada. Sistema en agitación constante durante 2 horas a 25°C	54
4-2	Prueba de dosificación; cambio de pH respecto a masa de intercambiador iónico. pH inicial=5.6	55
4-3	Equilibrio entre la [Cr (VI)] en resina vs [Cr(VI)] en solución	56
4-4	Isoterma de Langmuir para el análisis del proceso de intercambio iónico de Cr (VI)	58
4-5	Isoterma de Freudlinch para el análisis del proceso de intercambio de Cr (VI)	59
4-6	Prueba de cinética, concentración de cromo (VI) con respecto al tiempo	61
4-7	Modelo Porous plug: a) Vías de conducción en un lecho de resina, b) Modelo simplificado por 3 elementos de conductancia Wylliw et al. (1995)	62
4-8	Cinética de concentración de cromo con respecto al tiempo en el sistema deelectrodeionización; pH=2	64
4-9	Variación del pH en los compartimentos de diluido y concentrado durante la cinética de remoción de cromo seis en la celda EDI	65
4-10	Monitoreo de la intensidad de corriente en el sistema durante la cinética de remoción de cromo hexavalente en la celda EDI	66

4-11	Cambios en la conductividad en ambos compartimentos (diluido, concentrado) durante la cinética de remoción de cromo hexavalente en la celda EDI	<b>67</b>
4-12	Cinética de concentración de cromo con respecto al tiempo en el sistema de electrodeionización; pH=5	<b>68</b>
4-13	Variación del pH en compartimento diluido y concentrado durante la cinética de remoción de cromo hexavalente en la celda de electrodeionización	<b>69</b>
4-14	Monitoreo de la intensidad de corriente en el sistema durante la cinética de remoción de cromo hexavalente en la celda EDI	<b>70</b>
4-15	Cambios en la conductividad en el compartimento del diluido y concentrado durante la cinética de remoción de cromo hexavalente en la celda EDI	<b>71</b>

# Índice de Tablas

	<b>Página</b>
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>Introducción</b>	
1-1	Principales generadores de metales pesados <b>3</b>
1-2	Continuación Tabla 1-1, Principales generadores de metales pesados <b>3</b>
1-3	Síntomas de la intoxicación típicos y niveles de contaminación máximos (NCM) establecidos por (USEPA) y por la legislación colombiana <b>4</b>



---

## **CAPÍTULO II**

### **Antecedentes**

2-1	Categorización de isothermas de adsorción	<b>20</b>
2-2	Continuación Tabla 2-2, Categorización de isothermas de adsorción	<b>21</b>
2-3	Propiedades del cromo	<b>33</b>
2-4	Efectos tóxicos de la exposición al cromo trivalente en los seres humanos	<b>35</b>
2-5	Efectos tóxicos de la exposición al cromo hexavalente en los seres humanos	<b>35</b>
2-6	Regulación vigente para cromo	<b>36</b>
2-7	Unidades de energía libre de Gibbs para el sistema Cr(VI)-H <sub>2</sub> O	<b>37</b>
2-8	Reacciones en el equilibrio del sistema Cr(VI)-H <sub>2</sub> O	<b>37</b>
2-9	Fracciones presentes en el sistema Cr(VI)-H <sub>2</sub> O a pH 2 y 5	<b>38</b>

## **CAPÍTULO III**

### **Desarrollo Experimental**

3-1	Propiedades de los intercambiadores iónicos	<b>44</b>
3-2	Propiedades de las membranas de intercambio iónico	<b>51</b>

## **CAPÍTULO IV**

### **Resultados y Análisis del Estudio de Electro-regeneración**

- |     |  |           |
|-----|--|-----------|
| 4-1 | Porcentaje de remoción de cromo (VI) vs dosificación de resina acondicionada                   | <b>54</b> |
| 4-2 | Parámetros del modelo de isoterma para la adsorción de cromo (VI) en un lecho mixto de resinas | <b>60</b> |

# Simbología

$C_e$	Concentración de Solute en equilibrio	mg/L
$q_e$	Concentración de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente	mg/g
$K_L$	Constante de Langmuir	L/g
$\alpha_L$	Constante relacionada con el calor de adsorción	
$K_F$	Capacidad de adsorción en la fase de la solución	L/g
$n$	Magnitud acumulativa y de la energía asociada con una reacción de adsorción particular	
$\frac{d\phi}{dx}$	Gradiente de potencial desarrollado entre la interfase de intercambio iónico	V/m
$\epsilon_0$	Permitividad dieléctrica en el vacío	F/m
$\epsilon_r$	Permitividad relativa del agua en la interfase con el material de intercambio	F/m



## **CAPÍTULO I**

# **Introducción**

Los metales en estado acuoso son sustancias comúnmente encontradas en el agua provenientes de diversos procesos, tales como galvanoplastia, minería, industria textil, de los colorantes, tenerías, industria metal-mecánica, entre otros; en la Tabla 1-1 se muestran las principales actividades industriales generadoras de metales pesados, donde algunos de ellos llaman la atención por tener un efecto adverso en el medio ambiente y en la salud, Evitech (2019), tal es el caso de sustancias como el cromo, cadmio, arsénico y plomo, principalmente, Frías (2011). En la Tabla 1-2; se muestra en listado de elementos metálicos citando la toxicidad asociada a estos. Es sabido que dicha toxicidad depende principalmente de su especie química, su movilidad en el medio, persistencia y tendencia de acumulación o bioacumulación. En la Tabla 1-3

se describen los principales síntomas de intoxicación, los niveles de contaminación máximos y la dosis letal en la dieta humana, estos niveles son establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), Vento Grupo (2018), Caviedes (2015).

Por lo anterior, las descargas de efluentes con presencia de estos metales son reguladas, específicamente en México mediante normas medioambientales: NOM-001-SEMARNAT-1996 para **“Descargas de Aguas Residuales en Aguas y Bienes Nacionales”** con un límite máximo permisible (LMP) de 0.5 ppm y la NOM-002-SEMARNAT-1996, para **“Descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal”** con un LMP entre 1.0 y 0.5 ppm. Sin embargo, pese a la regulación, algunas industrias no dan el tratamiento a sus efluentes, o bien, estos son pocos efectivos, de ahí que la realidad no solo en México, sino a un nivel global, es que existe la necesidad cada vez más creciente por encontrar mejores métodos para la remoción de los metales, y así evitar un impacto negativo al medio ambiente. Los métodos típicamente utilizados para tratar los efluentes con contenido metálico son la precipitación química la cual consiste en la formación de un compuesto no soluble, la adsorción e intercambio iónico fundamentadas en la eliminación de iones además de estos también es típico encontrar el tratamiento de aguas de desecho por medio de filtración y ultrafiltración basada en el principio de eliminación de sólidos disueltos, Porras (2010).

En el caso particular del cromo, se sabe que es un elemento utilizado para fines decorativos y protección a la corrosión, además de que el metabolismo humano requiere su presencia en el estado de Cr (III), Electroquímica (1997). Sin embargo, este elemento tiene la peculiaridad, de que, al encontrarse en un estado más oxidado, Cr (VI) posee características que lo relacionan a enfermedades como el cáncer, siendo que éste es uno de los estados más estables del cromo y muy utilizado tanto en los procesos antes descritos, como en otras industrias, Bockris (1979), Alvarado Montalvo (2014).

*Electro-regeneración de resinas de intercambio iónico utilizadas en el tratamiento de efluentes con contenido metálico*

*Tabla 1-1 Principales Generadores de Metales Pesados, tomada de Vento Grupo, (2018)*

<b>Industria</b>	<b>Metales</b>	<b>Contaminación Derivada</b>
Minería de metales ferrosos	Cd, Cu, Ni, Cr, Co, Zn	Drenaje ácido de mina, relaves, escombreras.
Extracción de minerales	As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	Presencia en las menas como en los subproductos.
Fundición	As, Cd, Pb, Tl	Procesado del mineral para obtención de metales.
Metalúrgica	Cr, Cu, M, Pb, Sb, Zn	Procesado térmico de metales.
Aleaciones y Aceros	Pb, Mo, Ni, Cu, Cd, As, Te, U, Zn	Fabricación, eliminación y reciclaje de metales. Relaves y escoriales.
Gestión de Residuos	Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Cr, Hg, Mn	Incineración de residuos o en lixiviados.
Corrosión Metálica	Fe, Cr, Pb, Ni, Co, Zn	Inestabilidad de los metales expuestos al medio ambiente.

*Tabla 1-1 Continuación Tabla ; Principales Generadores de Metales Pesados, tomada de Vento Grupo, (2018)*

<b>Industria</b>	<b>Metales</b>	<b>Contaminación Derivada</b>
Galvanoplastia	Cr, Ni, Zn, Cu	Los efluentes líquidos de procesos de recubrimiento.
Pinturas y Pigmentos	Pb, Cr, As, Ti, Ba, Zn	Residuos acuosos procedentes de la fabricación y el deterioro de la pintura vieja.
Baterías	Pb, Sb, Zn, Cd, Ni, Hg	Fluido de la pila de residuos, la contaminación del suelo y las aguas subterráneas.
Electrónica	Pb, Cd, Hg, Pt, Au, Cr, As, Ni, Mn	Residuos metálicos acuosa y sólida desde el proceso de fabricación y reciclaje.
Agricultura y Ganadería	Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn, As, Mn, Cu	Contaminación de escorrentía, aguas superficiales y subterráneas, la bioacumulación.

## Electro-regeneración de resinas de intercambio iónico utilizadas en el tratamiento de efluentes con contenido metálico

Tabla 1-2 Síntomas de la intoxicación típicos y los niveles de contaminación máximos (NCM) establecidos por (USEPA) y por la legislación colombiana, tomada de Vento Grupo, (2018).

Metal Pesado	Toxicidad	Dosis letal en la dieta humana mg/día	NCM (mg/L)	
			USEPA	Colombia
As	Manifestaciones cutáneas, cánceres viscerales, enfermedad vascular.	50 - 340	0.05	0.1-0.5
Cd	Daño renal, trastorno renal y efectos carcinógenos	1.5k - 9k	0.01	0.1
Cr	Dolor de cabeza, diarrea, náuseas, vomito, carcinógeno	3k - 8k	0.05	0.5
Cu	Daños hepáticos, enfermedad de Wilson, insomnio	175-250	0.25	1
Ni	Dermatitis, náuseas, asma crónica, tos, carcinógeno humano.	---	0.2	0.5
Zn	Depresión, letargo, signos neurológicos y aumento de la sed.	6k	0.8	3
Pb	Teratogenicidad cerebral, enfermedades renales, vasculares y neuronales.	10k	0.006	0.2-0.5
Hg	Artritis reumatoidea y enfermedades renales, vasculares y neuronales.	150-300	0.00003	0.02

El intercambio iónico (IO) es un proceso difusivo que permite la separación de especies iónicas disueltas mediante su transferencia, ocurre desde la fase líquida a un material intercambiador sólido, esta operación unitaria se realiza por sustitución de otros iones del mismo signo eléctrico, que a su vez pasan a la fase líquida como resultado de un gradiente de potencial químico, no se producen transformaciones químicas en las especies iónicas que intervienen y tampoco en el intercambiador, por lo que es posible la recuperación tras el intercambio iónico. Sin embargo, una de las limitantes dentro de esta tecnología es la capacidad del intercambiador iónico, ya que al ser saturado es necesario realizar una etapa de elución, la cual consiste en devolver a la resina su forma iónica inicial por medio de una disolución concentrada del ion originariamente asociado a la resina, esta etapa es de suma importancia en el proceso de intercambio iónico debido a que el buen funcionamiento de la resina lo garantizará una regeneración eficiente, por lo que el sistema debe funcionar de manera discontinua para poder regenerar la resina de forma independiente. En una regeneración eficiente el tiempo y los gastos asociados con el regenerante son los principales inconvenientes.

Por ello, en los años de 1940's esta tecnología era utilizada únicamente a escala laboratorio, haciendo uso principalmente de esta como ablandador y desmineralizador



de agua. Hoy en día, existe una gran variedad de aplicaciones en las que es utilizada, además de que es integrada a un gran número de técnicas y procesos industriales que abarcan la industria minero-metalúrgica inclusive.

De lo anterior, una de las tecnologías involucrada en el tratamiento de efluentes iónicos y que utiliza el intercambio iónico es la Electrodeionización, la cual, está definida como un proceso de separación híbrido, al hacer uso de la técnica de intercambio iónico y electrodiálisis. Su función principal es la eliminación de iones en aguas de desecho, por otro lado, permite operar sin necesidad de una etapa de elución en el lecho de resina asumiendo con ello una electro-regeneración in situ.

En el presente estudio, se propone la aplicación de la electro-regeneración in situ la cual se lleva a cabo por medio de la técnica de electrodeionización, permitiendo con ello obtener un mayor desempeño y eficiencia en el intercambiador iónico regenerado.

## **1.1 Justificación**

Dentro de la evaluación global de eficiencia de un intercambiador iónico es de suma importancia la regeneración de este y el método que se utilice para regresar a la resina a su condición inicial. Los principales métodos convencionales son: la regeneración de flujo conjunto la cual tiene como principal inconveniente la mayor fuga de iones así como la posible acumulación de iones en las capas inferiores del lecho lo que conlleva a la obtención de un agua de menor calidad para ciertas aplicaciones y la regeneración de flujo contracorriente que aunque se obtiene un mejor rendimiento es inevitable que se introduzcan contaminantes inesperados debido a los productos químicos utilizados para la regeneración, por lo que es necesario hacer una mejora en el método de regeneración del intercambiador iónico. Por ello, haremos uso de la regeneración eléctrica, este proceso puede regresar al intercambiador iónico a su forma inicial en un solo paso evitando con ello el uso de productos químicos y garantizando la eliminación de iones de acuerdo a la migración eléctrica de estos.

## **1.2 Objetivos**

El objetivo general de este proyecto es regenerar resinas catiónicas (Dowex Mac-3) y aniónicas (IRA-900 Rhom&Haas Chlorid) por la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico. En este sentido, se tratarán los siguientes objetivos particulares:

- Evaluar si un lecho de resina saturado es capaz de electro-regenerarse al aplicar una diferencia de potencial eléctrico.
- Conocer la cinética de electro-regeneración

- Conocer los cambios de pH y conductividad que tienen lugar durante la electro-regeneración.

### **META**

Desionizar un efluente con contenido de 100 ppm cromo hexavalente utilizando un lecho de resina saturado previamente para así verificar su electro-regeneración.

## **CAPÍTULO II**

# **Antecedentes**

Las resinas de intercambio iónico son útiles para captar especie iónica de un efluente, liberando una especie inocua al sistema. Hace dos décadas este proceso fue desarrollado y a la fecha existe gran variedad de intercambiadores iónicos utilizados para tal fin. Sin embargo, el uso de ellos implica una etapa de elución, lo que significa que el sistema debe ser operada de manera discontinua para poder regenerar la resina de manera independiente, mediante la utilización de un álcali o un ácido generalmente, de acuerdo con el tipo de intercambiador. Este proceso involucra tiempo y gastos asociados al regenerante. La regeneración de los intercambiadores sucede por la

presencia de protones u oxidrilos, según sea el caso, catiónico o aniónico. En este sentido, desde el año 2000 se comenzó a proponer como estrategia la electro-regeneración *in situ*. Uno de los ejemplos más citados es el aprovechar dicho efecto en sistemas de electrodeionización, tecnología híbrida de electrodiálisis e intercambio iónico, en la cual una de las principales ventajas es la electro-regeneración del lecho de resina, lo que permite llegar magnificar los resultados de una electrodiálisis convencional y obtener como resultado agua con grado de ultrapureza, 18 M $\Omega$ -cm.

A continuación, se explicará la forma en que opera el intercambio iónico, para comprender cómo sucede el proceso de intercambio y regeneración, así como la electrodeionización, donde nos enfocaremos en el lecho de resina y su regeneración. Finalmente se resaltaré la potencialidad de utilizar dicha tecnología para el tratamiento de efluentes con contenido metálico y la importancia de hacerlo.

## 2.1 Intercambio Iónico

### 2.1.1 Principio

Un sistema de intercambio iónico (IO) es un proceso difusivo que permite la separación de especies iónicas disueltas en un medio acuoso mediante la transferencia de masa de la solución hacia el intercambiador, consistiendo en un proceso, la mayoría de las veces reversible, en el cual la diferencia de potencial químico entre la fase líquida y sólida respecto a cada uno de los iones, será la fuerza impulsora que provoque el proceso, así, uno o más iones se transfieren de la fase fluida al sólido por un desplazamiento o sustitución de iones de carga igual unidos por fuerzas electrostáticas (Figura 2-1), Alvarado, (2014). La acción del IO, se puede formular mediante la siguiente ecuación (Ecuación 2-1), designando al intercambiador catiónico como R, A el catión intercambiable del sólido y B el catión intercambiable de la disolución que pasa por el sólido, en la Ecuación 2-1 se ha presentado al catión como monovalente, pero puede tener cualquier carga, Yunqing et al. (2007).

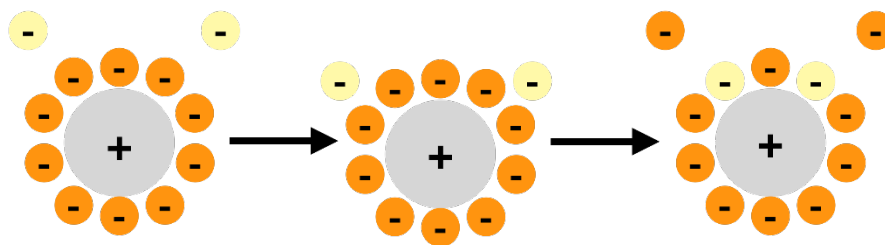
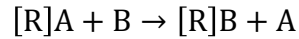


Figura 2-1 Esquema del Proceso de Intercambio Iónico, imagen tomada de Alvarado (2014).



*Ecuación 2-1*

Factores como la afinidad de la resina por un ion en particular, la temperatura, concentración de iones, difusión y pH del fluido son elementos claves en la eficiencia del proceso, Oruna (2012). Asimismo, la velocidad de esta técnica está en función de las movibilidades de los iones a intercambiar al interior de la resina y contraiones, Yunqing et al. (2007).

Una vez el intercambiador iónico haya cedido la mayoría de sus iones por sustitución, habrá una saturación de los iones que hayan intercambiado. Ocurrido lo anterior, procede una etapa de regeneración, así nuevamente los iones de interés son intercambiados de nuevo por los iniciales, Pérez et al. (2006).

### **2.1.2 Tipos de intercambiadores iónicos**

Las resinas de intercambio iónico son polímeros esféricos con diámetro de 1 a 0.5 milímetros con una estructura entrecruzada esta acción atribuye a la resina estabilidad y resistencia mecánica, así como insolubilidad, tienen la capacidad de eliminar selectivamente los iones disueltos en una solución acuosa, permitiendo mantener unidos temporalmente a los iones en unión electrostática y cederlos nuevamente ante una solución regenerante del tipo fuerte. Las resinas actúan como un electrolito, donde, la particularidad de estas radica en que todos los grupos reactivos se encuentran unidos a un polímero insoluble que conforma la matriz del intercambiador iónico, Inditex (2005). Los intercambiadores iónicos están compuestos de altas concentraciones polares incorporadas a una matriz polimérica retícula por la acción de un agente entrecruzante, muy comúnmente DVB (divinilbenceno), que pueden reaccionar como ácidos, bases o sales, con la peculiaridad de contener solo cationes o aniones, los cuales tienen la habilidad de tomar parte de la reacción química por su capacidad de migración, el grado de entrecruzamiento es un factor importante a controlar, , ya que este además de determinar la capacidad de hincharse y de absorber agua, también establece las propiedades mecánicas del intercambiador, Rivandenerira, (2009). Sin embargo, esta capacidad de intercambio es finita, debido a que la concentración de los grupos polares es un número fijo, pero pudiendo recuperar la capacidad original o muy cercana a ella, por medio del tratamiento de regeneración de la resina. El proceso consiste en hacer uso de una solución ácida, básica o una sal, según el tipo de resina, permitiendo con ello, el desplazamiento de los iones retenidos por la resina para ser remplazados por los iones deseados, Inditex (2005).

### **2.1.3 Clasificación de los intercambiadores iónicos**

De acuerdo con su origen, los intercambiadores iónicos pueden ser **naturales o sintéticos y orgánicos e inorgánicos** según su composición química. Actualmente la mayor parte de los materiales de intercambio iónico que se utilizan en la industria son compuestos sintéticos denominados resinas, las cuales son obtenidas por copolimerización de estireno y divinilbenceno (DVB) donde el DVB se encuentra entre un 8 y 12% del total.

Las resinas de intercambio iónico son clasificadas también atendiendo a su porosidad, clasificándose en resinas de **tipo gel, macroporosas y microporosas (Inditex)**. La porosidad de las resinas de tipo gel es del mismo rango que los tamaños iónicos, a la vez que las resinas macroporosas exhiben una red de canalizaciones en su matriz estructural (macroporos) los cuales favorecen la adsorción y desorción de sustancias de un tamaño molecular mayor como lo son los compuestos orgánicos. El mayor grado de reticulación de las resinas del tipo gel les confiere una mayor resistencia de degradación química y mejores propiedades mecánicas, Ávila (2014).

#### **A. Por el Grupo Funcional en la Matriz**

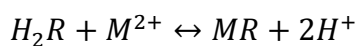
El tipo de grupo funcional determina la posición de equilibrio de intercambio, así como la selectividad iónica. De acuerdo con la acidez o alcalinidad del grupo funcional se distinguen dos tipos de intercambiadores iónicos: catiónicos y aniónicas, estos a su vez se dividen en ácidos fuertes y débiles, así como bases fuertes y débiles. Los intercambiadores iónicos de acuerdo con el número de grupos funcionales que contengan son nombrados, es decir, si contiene solo un grupo funcional es llamado intercambiador iónico monofuncional, si contiene dos tipos se le denomina bifuncional, no obstante, según la nomenclatura IUPAC si contiene más de un tipo se denomina polifuncional. La principal diferencia es que las resinas fuertes operan a cualquier pH, aunque tienen una capacidad más limitada que las débiles por lo tanto deben ser regeneradas frecuentemente. Por otro lado, las resinas de carácter débil, además de adquirir mayor capacidad, se regeneran casi estequiométricamente, es decir, requieren de poca solución regenerante, sin embargo, sus principales limitantes son el no captar todos los iones, así como operar dentro de pH limitados, Ávila (2014).

A continuación, se describen las propiedades de estas resinas:

## **Intercambiadores Catiónicos**

Los intercambiadores catiónicos están caracterizados por la presencia en su molécula de radicales de función ácida, sulfónica o carboxílica, capaces de fijar cationes minerales y orgánicos. Estos intercambiadores separan los cationes de una solución cambiándolos por iones  $\text{Na}^+$  o por iones  $\text{H}^+$ , a continuación, se presenta el proceso de separación, donde la resina es designada por la letra R y el catión por la letra  $\text{M}^{2+}$  (Ecuación 2-2) y (Ecuación 2-3), García (2009).

Ciclo de Hidrógeno:



*Ecuación 2-2*

Ciclo de Sodio:



*Ecuación 2-3*

Los intercambiadores catiónicos a su vez pueden ser fuertes o débiles:

### **Resinas Catiónicas de Ácido Fuertes**

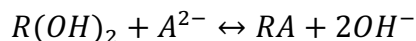
Son producidas por sulfonación del polímero con ácido sulfúrico, se caracterizan por tener grupos sulfónicos  $\text{SO}_3^-$  como grupos funcionales los cuales son altamente ionizables, pues se comportan como ácidos fuertes, que en disolución acuosa se presentan totalmente hidrolizados además cuentan con una acidez próxima a la del calcio sulfónico, Inditex (2015). Este tipo de resinas operan sobre el rango completo de pH, capaces de eliminar todos los cationes del agua. Tienen una alta selectividad para cationes trivalentes, intermedia para los bivalentes e inferior para los monovalentes. Su velocidad de intercambio es rápida y da poca fuga iónica, son resinas estables con una duración aproximada de 20 años o más, soportando temperaturas por arriba de los 100 grados centígrados. Se emplean principalmente en el ablandamiento en el ciclo de sodio y en la desmineralización en el ciclo del hidrógeno. Por otro lado, atraen iones cargados positivamente, que intercambian por protones o sodio, dependiendo de la forma en que se presenten (ácida o sal sódica), García (2009).

## **Resinas Catiónicas de Ácido Débil**

Se caracterizan por la presencia del grupo carboxílico (HCOO-R) como grupo funcional, con una acidez equivalente a la de los ácidos orgánicos de tipo fórmico o acético. Son resinas altamente eficientes, tienen mayor capacidad de intercambio, podría decirse que dos veces más que las resinas catiónicas de ácido fuerte, su velocidad de flujo aumenta, no son funcionales a pH bajos, cuentan con un elevado hinchamiento y contracción provocando con ello un aumento en las pérdidas de carga o roturas cuando no cuentan con suficiente espacio en su interior. Su regeneración es más fácil, alcanzándose tasas próximas a la regeneración máxima, García (2009).

## **Intercambiadores Aniónicos**

En relación a los intercambiadores aniónicos, sus moléculas contienen radicales de función básica, capaces de fijar aniones minerales y orgánicos. Estos separan aniones de una disolución intercambiándolos por iones OH<sup>-</sup>, eliminando de esta forma sulfatos, cromatos, entre otros, a continuación, se presenta el proceso de separación donde el anión es denotado por A<sup>2-</sup> (Ecuación 2-4), Ávila (2014).



*Ecuación 2-4*

Del mismo modo los intercambiadores iónicos pueden subdividirse en base fuerte o débil:

## **Resinas Aniónicas de Base Fuerte**

Su grupo funcional es una sal de amonio cuaternario, (R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), capaces de eliminar todos los aniones de ácidos débiles o fuertes operando a cualquier pH. Su selectividad para los aniones divalentes es superior a los monovalentes, además este tipo de resinas son expertas en unirse a los iones disueltos, liberando alcalinidad a la disolución. Se subdividen en dos tipos en función de que incorporen a su estructura grupos alcohol OH, lo que las hace discrepar en varios aspectos. Las del Tipo I son bases fuertes de menor capacidad de intercambio, con una baja eficiencia de regeneración, en cambio las resinas del Tipo II incorporan los residuos alcohólicos y exhiben una basicidad menor en comparación a las del Tipo I, esto provoca una elevación en la capacidad de



intercambio y asimismo un aumento en la eficiencia de la regeneración. En comparación con las resinas homólogas catiónicas su duración es bastante inferior, son menos estables y resisten temperaturas límites inferiores en la escala de 35 a 60 grados centígrados. Su principal desventaja es absorber ácidos húmicos de manera irreversible provocando con ello la pérdida de capacidad, Inditex (2015).

### **Resinas Aniónicas de Base Débil**

Son resinas funcionalizadas con grupos aminos (primarios  $\text{NH}_2$ , secundarios  $\text{NHR}$  y terciarios  $\text{NR}_2$ ). Este tipo de intercambiador es muy eficiente debido a la sensibilidad por la hidrólisis por parte de los iones del agua, requiriendo con ello un menor volumen de regenerante, por otro lado, no puede utilizarse a pH altos ya que esto provocaría oxidación o ensuciamiento, por lo que se recomienda ser utilizadas en aguas donde no sea necesario la eliminación de silicio o alcalinidad. Usualmente son aplicadas a la adsorción de ácidos fuertes con buena capacidad, pero su cinética es lenta. No son capaces de retener aniones débiles, tal es el caso de bicarbonatos o silicatos, García (2009).

### **Resinas Quelatantes**

Tienen grupos funcionales especiales que contienen dos o más átomos con electrones donantes que pueden formar enlaces de coordinación con un átomo simple de metal (forman quelatos selectivamente con algunos iones metálicos), son poco utilizadas en la industria debido a su alto costo y al contar con un déficit en la cinética de adsorción. La naturaleza del grupo quelante determina la afinidad de un grupo funcional para un ion en particular, Ávila (2014).

## **B. Por su Estructura de Red**

Atendiendo a la estructura de la red de la resina, existe una clasificación donde se distinguen resinas de intercambio iónico tipo **gel o microporosas, macroporosas o macroreticulares e isoporosas**. Esta clasificación refiere a la parte orgánica polimérica de la resina, son descritas a continuación:

### **Resinas Tipo Gel o Microporosas**

El termino tipo gel refiere a matrices poliméricas que no contienen poros. Se originan a partir de la polimerización de divinilbenceno y estireno, macroscópicamente es una red homogénea de naturaleza elástica y que contiene al disolvente del proceso de síntesis. Un punto fundamental a considerar es la influencia de la cantidad de agente entrecruzante usado en la polimerización ya que este impactará directamente el hinchamiento del polímero. No tienen una porosidad apreciable hasta que son hinchados en un medio adecuado, por lo que en disolución acuosa un intercambiador tipo gel que contenga baja proporción de divinilbenceno se hinchará mucho abriendo su estructura ampliamente permitiendo con ello que los iones de grandes dimensiones penetren de forma fácil y a velocidades altas, por otro lado, cuando la resina tiene una alta proporción de agente entrecruzante (>10%) provocará un menor grado de hinchamiento. Otra propiedad dependiente del grado de entrecruzamiento es la resistencia mecánica, la cual decrece al bajar la proporción de divinilbenceno, a saber, un mayor entrecruzamiento provoca mayor resistencia mecánica en el polímero, Inditex (2015).

### **Resinas Macroreticulares o Macroporosas**

Su origen es similar a las resinas de tipo gel solo que su apariencia es diferente debido a que durante la síntesis de esta resina es utilizado un co-solvente que actúa interponiéndose entre las cadenas poliméricas creando grandes superficies internas. El disolvente se elimina una vez formada la estructura rígida del polímero. Contrastando con las de tipo gel, estas resinas son cuentan con grandes superficies internas, son más resistentes a la presión osmótica, cuentan con una gran uniformidad externa y son opacas. Se utiliza una elevada proporción de agente entrecruzante para prevenir el colapso y con ello obtener una porosidad alta. Estos intercambiadores han sido desarrollados extensamente y son frecuentemente utilizados dadas sus ventajas como: baja pérdida de volumen durante el secado, alta resistencia a la oxidación, penetración con mayor facilidad en el interior de moléculas de grandes dimensiones, además la economía de los intercambiadores iónicos macroporosos está limitada por sus bajas capacidades y altos costes de regeneración, sin embargo, su utilidad en materiales catalíticos es único, Ávila (2014).

## **Resinas Isoporosas**

Son resinas en las cuales el entrecruzamiento y la estructura porosa son modificadas para la obtención de polímeros con un tamaño de poro uniforme. Cuentan con una alta capacidad, gran eficiencia en la regeneración y un bajo costo en comparación con las resinas de intercambio iónico macroporosas. Estas a su vez se caracterizan por tener un incremento en la permeabilidad dado su tipo de red y esta se refleja al absorber iones de alto peso molecular, Inditex (2015).

### **2.1.4 Aplicaciones**

Actualmente la tecnología de IO está posicionada y es dependiente de todas las industrias ya sea directamente o indirectamente, debido al sin fin de innovaciones que ha proporcionado a la industria de la medicina mejorando su pureza y disminuyendo el costo de producción de medicamento, reduciendo el costo de muchos productos químicos y farmacéuticos entre otros. La tecnología de intercambio iónico en la industria ha ido en aumento debido a las áreas de aplicación, de las cuales algunas de las más importantes son mencionadas a continuación:

#### **Hidrometalurgia**

Debido a que actualmente existe una decreciente actividad en las industrias del cobre y uranio, el intercambio iónico se encuentra limitado en esta área a la recuperación de oro y al tratamiento de efluentes de industrias de refinado de metales. La aplicación más importante de esta tecnología en el área de hidrometalurgia es la recuperación de iones metálicos o complejos metálicos iónicos. Recientes normas, leyes y regulaciones sobre el control de especies contaminantes se basa principalmente en la regulación de metales pesados, ya que al encontrarse en su forma iónica son un serio problema para la salud debido a su alta toxicidad, al ser estos no biodegradables debe recurrirse al tratamiento de ellos. La tecnología de intercambio iónico hace posible su eliminación o recuperación gracias a su gran diversidad de intercambiadores iónicos.

## **Tratamiento de Aguas**

Hay una extensa variedad de aplicaciones referidas al tratamiento de aguas mediante el uso de intercambiadores iónicos, tal es el caso de: desionización del agua, desalcalinización, así como en la eliminación de materia orgánica, sustancias biológicas, bacterias, nitratos, hierro, magnesio entre otros.

## **Catálisis**

En la industria química y petroquímica los intercambiadores iónicos son conocidos comúnmente como catalizadores heterogéneos gracias a su excelencia. Son útiles en la producción de alcoholes secundarios como el isopropilo y butilo, así como en la producción de tert-butil metil éter aditivo utilizado en gasolinas haciendo uso de intercambiadores catiónicos del tipo ácido sulfónico.

## **Medicina**

Existe una gran variedad de aplicaciones dentro de la medicina, siendo las más destacables: control de pH, tratamiento de la piel, hemodiálisis, tratamiento dental y eliminación de potasio.

## **Purificación de disolventes**

Actualmente se suma a las aplicaciones del intercambio iónico el tratamiento de disolventes para la purificación en la destilación de etanol, utilizado como combustible en automóviles y en el tratamiento de procesos de corrientes orgánicas, Ávila (2014).

### **2.1.5 Tipos de Sistemas de Intercambio**

Factores tales como el número y disposición de las columnas de intercambio, el tipo de resina que contenga, el sentido del flujo de regeneración el régimen de operación, las características del lecho y las de la solución a tratar entre otras permiten que los sistemas de intercambio iónico admitan múltiples configuraciones, estas son señaladas a continuación:

En función de la composición del lecho. Pueden estar constituidos por uno varios tipos de resina, depositadas o mezcladas según diversas configuraciones.

**Lechos Unitarios.** Son lechos convencionales de intercambio iónico, en ellos se presenta un solo tipo de resina, las partículas pueden encontrarse en lecho suspendido o compacto.

**Lechos Mixtos.** Compuestos por una resina catiónica ácido fuerte y una resina aniónica base fuerte, estas son mezcladas por medio de agitación con aire comprimido en una columna. Esta mezcla es equivalente a un tren de dos columnas, además la calidad del agua que se obtiene en este tipo de lecho supera a la que se puede obtener con dos columnas secuenciales. Se utilizan preferentemente en aguas previamente tratadas en un sistema convencional de dos columnas o en una unidad de osmosis inversa, Fecyt (2001).

### **En función del número y naturaleza de las columnas**

De acuerdo con las necesidades que se requieren obtener en la calidad del agua tratada, los procesos de intercambio iónico pueden requerir desde un único intercambiador ya sea aniónico o catiónico hasta esquemas más complejos que requieran de múltiples columnas para completar el proceso de tratamiento. Conforme a la elección de resinas que se efectuó, los esquemas posibles son los siguientes:

- Resina ácido fuerte-Resina base fuerte
- Resina ácido fuerte-Resina base débil
- Resina ácido débil-Resina base débil
- Resina ácido fuerte-Resina base débil-Resina base fuerte
- Resina ácido fuerte-Resina base débil-Resina base fuerte-Resina base débil

Para el afino de la calidad del agua producida puede añadirse a estas columnas lechos mixtos, como podemos ver hay un sin número de combinaciones posibles, la elección de cada una de estas dependerá de la aplicación concreta del sistema, tomando en cuenta las líneas de reserva precisas para cubrir los periodos de regeneración de las resinas intercambiadoras, Dickman (2005).

### **En función del sentido de flujo de regeneración**

Dentro de la evaluación global de la eficiencia de un sistema de intercambio iónico es de suma importancia la etapa de regeneración de las resinas de intercambio iónico. En un principio la mayoría de las columnas de intercambio iónico operaban en flujo descendente y la solución regenerante lo hacía en la misma dirección, sin embargo, su principal inconveniente es la fuga excesiva de iones, así como la acumulación de estos en las capas inferiores del lecho, dando lugar con ello a un agua tratada de menor calidad. Por lo que en la actualidad se obtiene un mejor rendimiento de regeneración haciendo pasar el regenerante a contracorriente del flujo de operación. Dentro de estos sistemas es necesario mantener al lecho compactado durante la solución de la inyección regenerante, evitando con ello su expansión y dando lugar a una distribución uniforme de la solución, esto se logra a través de diversos métodos de bloqueo del lecho:

- Bloqueo de lecho mediante agua
- Bloqueo de lecho mediante aire comprimido
- Bloqueo mecánico del lecho, mediante el empleo de diafragmas, placas y otros dispositivos.

Los regímenes de regeneración a contracorriente favorecen el ahorro de reactivos lo que se traduce en un menor volumen de aguas de lavado que tratar, este ahorro se estima en un 20% para resinas del tipo aniónica y un 40% para resinas catiónicas, además es importante mencionar que con este tipo de régimen se produce agua tratada de mejor calidad en comparación con la regeneración co-corriente, Dickman (2005).

### **En función del régimen de funcionamiento del sistema**

Los procesos discontinuos (batch) consisten en colocar la resina y el líquido a tratar en un tanque, este es mezclado hasta llegar al equilibrio, luego la solución es filtrada, separando a la resina para ser utilizada en un nuevo ciclo, en este tipo de operación a menos que la selectividad sea altamente favorable, solo una pequeña parte de la capacidad total de la resina puede ser utilizada, produciendo con ello un alto grado de dilución de las especies iónicas, además la alternancia entre etapas de operación y regeneración da lugar a una gradación de concentraciones en el lecho requiriendo a su vez la neutralización de abundantes aguas de lavado.

Por otro lado, los sistemas de intercambio iónico de operación continuo sus fases de operación-regeneración de la resina suceden a lo largo de un circuito cerrado a lo largo del cual son transportados el lecho de partículas y la solución regeneradora en contracorriente. Su principal limitante es el grado de dilución de las especies de interés

a niveles mínimos, lo que es importante en el caso de que el intercambio iónico sea aplicado a la recuperación de un constituyente presente en la solución acuosa, Dickman (2005).

### **2.1.6 Modelos de Isotermas de adsorción**

Uno de los procesos más utilizados de separación y purificación es el proceso de adsorción en el que la adsorción ocurre debido a la formación de enlaces entre un medio sólido poroso y una mezcla de fluido multicomponente. La adsorción está íntimamente ligada al adsorbente, por lo que este debe tener una buena capacidad y cinética de adsorción. La principal función de las isotermas de adsorción es describir el rendimiento de equilibrio de los adsorbentes a temperatura constante, además de depender de la especie adsorbida depende también del adsorbato y de varias propiedades físicas de la solución como son: el pH, la fuerza iónica y la temperatura. Son establecidas cuando se produce contacto entre el adsorbato y el adsorbente durante un tiempo determinado, Mohammad et al. (2020).

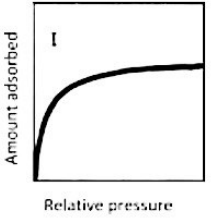
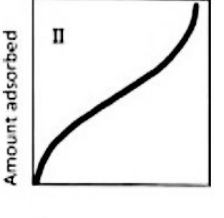
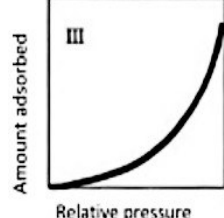
La palabra sorción proviene de la asociación entre una sustancia química con una fase sólida. Es importante saber distinguir entre el concepto de absorción y adsorción, el primero hace referencia a la penetración de las moléculas en una matriz tridimensional, mientras que en la adsorción las moléculas se adhieren a una matriz bidimensional. Profundizando un poco más sobre el tema de adsorción, esta es definida generalmente como un proceso de quimisorción o fisorción el cual se basa en la fuerza de

interacción entre el adsorbato y el sustrato, Mohammad et al. (2020). La quimisorción la cual ocurre cuando se forma un enlace covalente entre el adsorbato y el sustrato al compartir o transferir electrones, por otro lado, la fisorción se produce debido a interacciones electrostáticas débiles, incluidas las fuerzas de dipolo-dipolo, fuerzas de London e interacciones de Van der Waals, donde las bandas se rompen fácilmente debido a las interacciones débiles, Izquierdo et al. (2004). Es importante mencionar que las interacciones en la quimisorción son dos órdenes de magnitud más grandes en comparación con la fisorción. La quimisorción ocurre por medio de la formación de una mono capa de adsorbato mientras que la fisorción ocurre por la formación de múltiples capas de adsorbato sobre adsorbente además esta tiene baja entalpía y tiene lugar a temperaturas por debajo del punto de ebullición del adsorbato y es reversible caso contrario ocurre en la quimisorción, Walter et al. (1979).

De acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Unión Internacional de Química Aplicada), las isotermas de adsorción se pueden clasificar en seis tipos según su forma de isoterma de los pares adsorbato-adsorbato como se muestra en (Tabla 2-1) .Se han observado

bucles de histéresis en diferentes isothermas clasificadas IUPAC que indican la presencia de material mesoporoso donde se produjo la adsorción con condensación capilar, además la teoría del dominio independiente muestra la causa fundamental de la histéresis la cual es producto de la presión de vapor relativa la cual al llenar los poros debería ser mayor que cuando el poro se vacía, finalmente de acuerdo con la teoría de la red la histéresis incrementa por el efecto de bloqueo de poros, Mohammad et al. (2020).

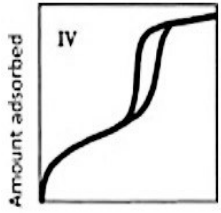
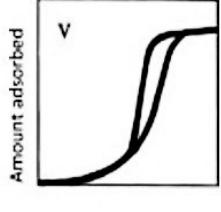
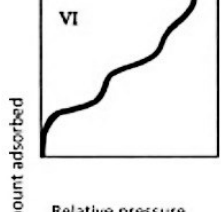
*Tabla 2-1 Categorización de Isothermas de Adsorción, tomada de Mohammad et al. (2020)*

Tipo de Isotherma	Descripción	Ejemplo	Gráfico de Muestra
<b>Isothermas Tipo I (convexas hacia arriba)</b>	Caracterizado por una meseta horizontal en la que se mantiene presiones de gas muy elevadas, y puede describirse mediante la ecuación de Langmuir.	Adsorción de vapor de agua de zeolita, adsorción de hidrógeno en carbón. Adsorción de yodo de una solución de yodo potásico sobre cloruro de zinc	
<b>Isothermas Tipo II</b>	Describe la adsorción en materiales mono capa mesoporoso a baja presión y en material multicapa mesoporoso a alta presión cerca de la saturación. Se observa solo en sólidos microporosos, no porosos o dispersos con un diámetro de poro > 50 nm.	Adsorción de nitrógeno en gel de sílice o catalizador de hierro, adsorción de vapor de agua en adsorbente a base de polímero	
<b>Isothermas Tipo III (cóncavas hacia arriba)</b>	Este tipo ocurre donde la interacción adsorbato-adsorbato es grande en comparación con la interacción adsorbato-adsorbente	Adsorción de agua en zeolitas hidrófobas y carbón activado, adsorción de bromo y yodo en gel de sílice, adsorción de tetracloruro de carbono en gel mesoporoso	



*Electro-regeneración de resinas de intercambio iónico utilizadas en el tratamiento de efluentes con contenido metálico*

Tabla 2-2 Continuación de Tabla 2-1 Categorización de Isotermas de Adsorción, tomada de Mohammad et al. (2020).

Tipo de Isotherma	Descripción	Ejemplo	Gráfico de Muestra
<b>Isotermas Tipo IV</b>	Este tipo describe el comportamiento de adsorción de materiales mesoporosos específicos mostrando la condensación de poros la histéresis que ocurre entre la desorción y la rama de adsorción. Tiene dos puntos de inflexión	Adsorción de aire húmedo, vapores de agua sobre tipos específicos de carbón activado, adsorción de benceno sobre óxido de hierro y gel de sílice.	
<b>Isotermas Tipo V</b>	Este tipo indica la presencia de cambio de fase como podría ocurrir la condensación de los poros. Tiene un punto de inflexión.	Adsorción de agua en tamices moleculares de carbón y en fibra de carbón activado.	
<b>Isotermas Tipo VI</b>	A bajas temperaturas, las capas se volverán más pronunciadas y las isotermas presentan adsorbatos multicapa escalonados. Tiene varios puntos de inflexión.	Adsorción de gases nobles en las superficies de grafito plano y adsorción de butanol y silicato de aluminio, adsorción de CH <sub>4</sub> en MgO.	

En los últimos tiempos tres enfoques fundamentales formularon una amplia variedad de modelos de isotermas, como Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevichh, Temkin, Toth y varias isotermas más. El primer enfoque estudia la cinética donde las tasas de adsorción y desorción son iguales, donde el equilibrio de adsorción se define como un estado de equilibrio dinámico, mientras que el segundo enfoque es basado en la termodinámica el cual deriva varios modelos de isotermas de adsorción con diferentes formas, la idea principal de generar la curva característica se transmite en el tercer enfoque. El estudio principal de las isotermas para la presente investigación se centra en las isotermas de Langmuir y Freudlinch las cuales son descritas a continuación:

## **A. Isoterma de Langmuir**

Este modelo fue desarrollado tradicionalmente para cuantificar y comparar el desempeño de diferentes bioabsorbentes. Es un modelo teórico, el cual describe el comportamiento de los datos experimentales producidos en el equilibrio en las superficies homogéneas, se utiliza para estimar la capacidad máxima de adsorción en la que se considera:

- a) La superficie del absorbente que presenta sitios energéticos homogéneos.
- b) Solamente una molécula puede ser adsorbida en un sitio y la adsorción sucede en una monocapa.
- c) No existen interacciones entre las moléculas absorbidas.

Langmuir identificó y clasificó seis mecanismos de adsorción diferentes y simples debido a la diversidad química de la superficie y la geometría estructural de los materiales sólidos. Estas clasificaciones son:

- I. Adsorción de sitio único: Es el caso más simple de adsorción de gas-sólido, donde la superficie tiene sitios de adsorción elemental idénticos capaces de albergar una sola molécula adsorbida.
- II. Adsorción en múltiples sitios: Más de un tipo de sitios de adsorción elemental está disponible en la superficie y cada sitio puede adaptarse a una sola molécula adsorbida, los sitios son independientes y son despreciables las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente.
- III. Adsorción generalizada: Un material amorfo es tratado como continuo y consiste en un número insuperable de varios sitios de adsorción con diversas afinidades de adsorción. Al ser insignificantes las interacciones adsorbato-adsorbente, la isoterma sigue una distribución en función a la energía de enlace de los sitios de adsorción.
- IV. Adsorción cooperativa: El sitio de unión es idéntico en la superficie, pero puede albergar múltiples moléculas. La energía de la adsorción adicional se ve afectada por la presencia de varios adsorbatos en el mismo sitio de adsorción.
- V. Adsorción disociativa: La adsorción se basa en un proceso doble: el enlace químico provocará la residencia en el sitio de adsorción de la superficie y la disociación molecular, luego se someterá a desorción donde dos átomos vecinos en la superficie tienen que volver a asociarse en una molécula diatómica y dejar la superficie.

VI. Adsorción multicapa: Cada sitio de adsorción es independiente e idéntico, y se permite que las moléculas se adsorban una encima de la otra ya que no hay límite para el número de moléculas adsorbidas.

Es un modelo empírico que supone que el espesor de la capa adsorbida es una molécula (adsorción de monocapa) en la que el proceso de adsorción ocurre en sitios localizados definidos idénticos y equivalentes. No debe haber ningún impedimento estérico ni interacción lateral. Supone que la adsorción es homogénea en la que cada molécula posee energía de activación de la sorción y entalpías constantes. Todos los sitios deben tener la misma afinidad hacia el adsorbato, Weber (1979).

La ecuación de Langmuir lineal se presenta (Ecuación 2-5):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e$$

*Ecuación 2-5 Modelo Lineal de Langmuir*

Donde  $q_e$  es la concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente (mg/g);  $C_e$ , concentración de soluto en equilibrio (mg/L);  $a_L$ , constante relacionada con el calor de adsorción;  $K_L$ , constante de Langmuir (L/g), Rivas (2014).

## **B. Isoterma de Freudlinch**

En comparación con el sistema de Langmuir, el modelo de Freudlinch no se limita a la formación de monocapa en la que es posible su aplicación a la adsorción de multicapa. Esta isoterma de adsorción describe el proceso de adsorción reversible y no ideal, además el calor de adsorción y las afinidades no necesitan estar distribuidos uniformemente en la superficie heterogénea. Este modelo define la heterogeneidad de la superficie, así como la distribución exponencial de los sitios activos y sus energías, Medina (2008).

El modelo de Isoterma de Freudlinch fue desarrollado originalmente para la adsorción de carbón animal, diversos experimentos demostraron que, a diferentes concentraciones de la solución, la relación entre el adsorbato, cierta masa del

adsorbente y el soluto no era constante. Por lo que la suma de la adsorción en cada sitio es la cantidad adsorbida. La operación de este modelo se basa primeramente en el llenado de los sitios de unión más fuertes, después se produce una disminución exponencial en la energía de adsorción al completar el proceso de adsorción. Actualmente las isotermas de Freudlinch son aplicables a sistemas que tienen superficies heterogéneas en la fase gaseosa, Mohammad et al. (2020).

La ecuación del modelo de isoterma de Freudlinch es una ecuación empírica, la cual se obtuvo originalmente asumiendo la heterogeneidad de la superficie en la que se distribuye la energía de adsorción. Desde esta perspectiva la energía de adsorción es la energía producida debido a la interacción adsorbente y adsorbato, Medina (2008).

Así pues, se presenta como un proceso de adsorción no ideal de formación de multicapas en superficies heterogéneas, considera que los sitios de adsorción son ocupados primeramente por enlaces fuertes y esta fuerza decrece al incrementar la ocupación de sitios de adsorción, el modelo es expresado mediante la siguiente ecuación (Ecuación 2-6):

$$\ln q_e = \ln K_F + b_F \ln C_e$$
$$b_F = \frac{1}{n}$$

*Ecuación 2-6 Modelo de Freudlinch.*

Dónde:  $q_e$  es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente en el equilibrio (mg/g);  $C_e$ , concentración en equilibrio de la fase líquida (mg/L);  $K_F$  indica la capacidad de adsorción en la fase de la solución (L/g);  $n$ , medición de la magnitud acumulativa y de la energía asociada con una reacción de adsorción particular, Rivas (2014).

## **2.2 Electrodeionización**

Actualmente la purificación de agua y el tratamiento de aguas residuales es llevado a cabo por procesos donde es involucrado el uso de membranas de intercambio iónico, estas técnicas son comúnmente conocidas como “Sistemas Integrados de Membranas”, a su vez son clasificadas como impulsadas por presión e impulsadas eléctricamente. El presente estudio abordará los procesos impulsados eléctricamente los cuales abarcan electrodiálisis y electrodeionización (EDI), Dohyeon et al. (2017). Este tipo de procesos son aplicados cuando el objetivo principal es la eliminación de iones, lo cual es logrado mediante el control selectivo y el transporte de especies iónicas. El principio es basado en el paso de iones a través de una barrera selectiva (membrana de intercambio iónico) a casusa de un gradiente o fuerza impulsora (campo eléctrico), Wenten et al. (2020).

A finales de los años 50's la electrodeionización (EDI) o electrodesionización continua (CEDI) se originó teniendo como objetivo minimizar el fenómeno de polarización por concentración presente en el sistema de electrodiálisis. La tecnología consiste en rellenar el compartimento del diluido con material de intercambio iónico contrarrestando con ello la polarización de la concentración de electrodiálisis (ED) generando un aumentando en la eficiencia máxima de separación de iones, pasando de un 50% a un 90%. En 1971 la tecnología de EDI obtuvo por primera vez agua de alta pureza por medio de la aplicación de material de intercambio iónico. Actualmente es considerada una tecnología de próxima generación para el tratamiento de aguas residuales y el purificado de agua. Su capacidad para segregar casi por completo las especies iónicas de las soluciones diluidas permite poder utilizar esta tecnología en un sinnúmero de áreas. Por otro lado, facilita la separación de especies iónicas metálicas tóxicas presentes en los efluentes de desechos industriales. Para el año de 1971, Matekja describió el mecanismo de EDI en tres etapas:

- I. Intercambio de iones entre la solución y el lecho de resina.
- II. Transporte de iones a través de un lecho de resina mediante la aplicación de un campo eléctrico.
- III. La regeneración electrolítica de la resina de intercambio iónico.

### **2.1.1 Principio**

La electrodeionización (EDI) o electrodesionización continua (CEDI) es una tecnología híbrida que combina la tecnología de electrodiálisis e intercambio iónico. La dualidad entre estas funciones permite reducir las desventajas inherentes de cada una (fenómenos de polarización y regeneración química). La EDI al ser una tecnología dual, tiene la capacidad de tratar soluciones de baja fuerza iónica de manera más eficiente que los procesos que la constituyen por sí solos. La configuración electrónica de una celda de electrodeionización involucra el uso de membranas catiónicas y aniónicas alternadas entre el ánodo y cátodo para proporcionar los compartimentos de diluido y concentrado como se muestra en la (Figura 2-2). Posteriormente son introducidos lechos de resinas de intercambio iónico en el compartimento de diluido con el fin de proporcionar un sustrato para la actividad eléctrica, es así que el campo eléctrico aplicado promoverá el transporte iónico en dos compartimentos diferentes a través del medio activo (lecho de resina), el cual recoge y descarga las especies iónicas iniciando con ello el transporte de masa a través de los materiales de intercambio iónico, Alvarado (2014).

La disociación del agua ocurre de manera simultánea dentro de la célula, los sitios donde los materiales de intercambio aniónico y catiónico están en contacto, creando así protones e iones hidroxilo que actúan para regenerar la resina de forma in situ. La función principal de la resina de intercambio iónico es disminuir la resistencia de la celda, la cual tiende a aumentar a medida que disminuye la concentración de la solución diluida. Los sitios ionogénicos pueden adquirir concentraciones de iones de resina que van de 1.000 a 100.000 veces superiores con respecto a la concentración de iones en solución, y como resultado se obtiene la conductividad del lecho de resina. La aplicación del campo eléctrico influye tanto en los iones de disolución como en los que se derivan del contenido sólido (iones móviles), pero cuando existe una mayor concentración de iones en el sólido en comparación con los iones en disolución, la contribución del transporte de iones a través del sólido es mayor, en relación con la obtenida de la solución a la membrana, Alvarado (2014).

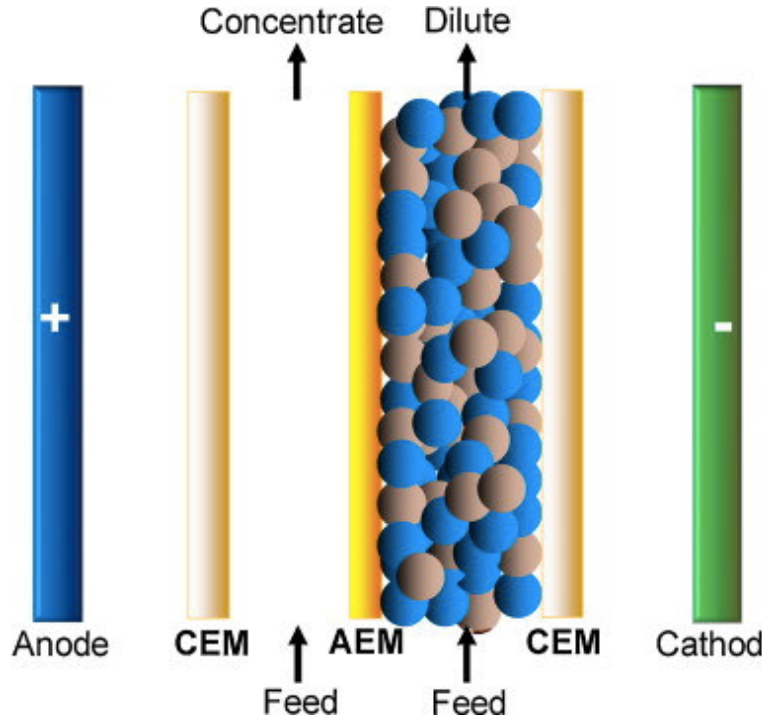


Figura 2-2 Representación de una celda de EDI. Las esferas representan la resina de intercambio iónico, AEM: Membrana de intercambio iónico, CEM: Membrana de intercambio catiónico, imagen tomada de Alvarado (2014).

### Mecanismo EDI

En 1959, Glueckauf propuso que el mecanismo de remoción de los iones en la celda de electrodeionización se presentaba en dos etapas:

- I. Difusión de cationes al intercambiador de cationes y difusión de aniones al sólido intercambiador aniónico.
- II. Conducción iónica de la fase sólida hacia la frontera de las membranas.

El proceso que controla la remoción iónica es la velocidad de difusión debido a que la concentración del ion en el sólido es muy alta, dicha velocidad de difusión depende de tres factores:

- I. Área entre la superficie del sólido y la disolución.
- II. Espesor de la capa del líquido a través de la cual los iones difunden.

### III. Gradiente de concentración entre la fase sólida y líquida.

Cuando los iones son transportados por difusión hacia los centros activos de la resina, al aplicar un exceso de corriente eléctrica, mayor a la necesaria para el movimiento de los iones, una parte del solvente (H<sub>2</sub>O) es separado en sus constituyentes (H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>), de los cuales su función es regenerar a la resina desalojando los iones que han sido colectados y que, debido a la diferencia de potencial aplicado, migran hacia las membranas a través del lecho empacado, Alvarado (2014).

### **Electro-regeneración in situ**

Un fenómeno clave para el estudio de la EDI es la regeneración in situ. La reacción de disociación se produce en la interfase de material aniónico y catiónico, regenerando la resina que se encuentra alrededor del sitio donde ocurre esta reacción (Ecuación 2-7). Meng et al. 2004 propusieron la explicación del fenómeno por medio de la estimación del gradiente de potencial desarrollado entre la interfase de intercambio iónico:

$$\phi = \frac{F(X - C_i)}{2\varepsilon_0\varepsilon_r} x^2$$

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{F(X - C_i)}{\varepsilon_0\varepsilon_r} x$$

*Ecuación 2-7*

Donde  $\varepsilon_0$  y  $\varepsilon_r$  corresponde a la permitividad dieléctrica en el vacío y la permitividad relativa del agua en la interfase con el material de intercambio. Se consideró una  $C_i = 0$  (por la acción de intercambio iónico), y fue obtenido un  $\frac{d\phi}{dx} = 5.45 \times 10^8 \text{ V/m}$ , valor que conduce a una disociación del agua en los intersticios del lecho entre material de intercambio catiónico y aniónico, Alvarado (2014).



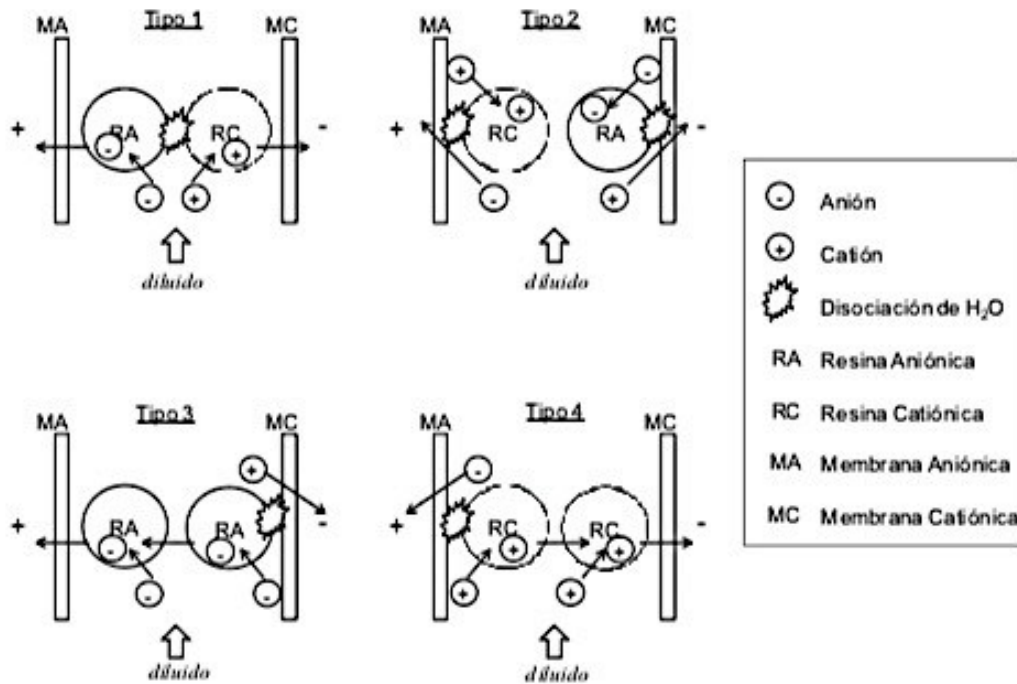


Figura 2-3 Representación esquemática de formas de contacto entre resina y membranas de intercambio iónico en el compartimento diluido (Meng et al., 2004), imagen tomada de Alvarado (2014).

Como se mencionó anteriormente los sistemas de electrodesionización (EDI) surgieron como una combinación dual de los procesos de intercambio iónico y electrodiálisis, resultando una tecnología capaz de eliminar de manera efectiva los iones presentes en el agua, permitiendo a su vez la regeneración continua de intercambiadores iónicos por medio de una corriente eléctrica, Ganzi et al. (1987). Se sirve de un medio eléctricamente activo y de un potencial eléctrico para influenciar el transporte iónico y con ello sustituir la regeneración química convencional de los sistemas de intercambio iónico (lechos separados, mixtos, etc), Bergman et al. (2009).

Las sales disueltas son eliminadas con un bajo consumo energético y sin la necesidad de emplear reactivos químicos como es el caso de ácido o sosa regenerante, como lo requiere la tecnología de lechos mixtos. El resultado es un agua de ultra pureza que puede ser producida con elevados caudales y en un proceso continuo, Zhang et al. (2009).

## Principio

La electroregeneración es posible al existir membranas selectivas de iones y un campo eléctrico permanente, el proceso de electrodesionización permite este tipo de regeneración electroquímica, la cual consiste en múltiples compartimentos de resinas de intercambio iónico limitadas por membranas, con canales de recogida intermedios entre dos electrodos, lo anterior se muestra en la (Figura 2-4) siguiente:

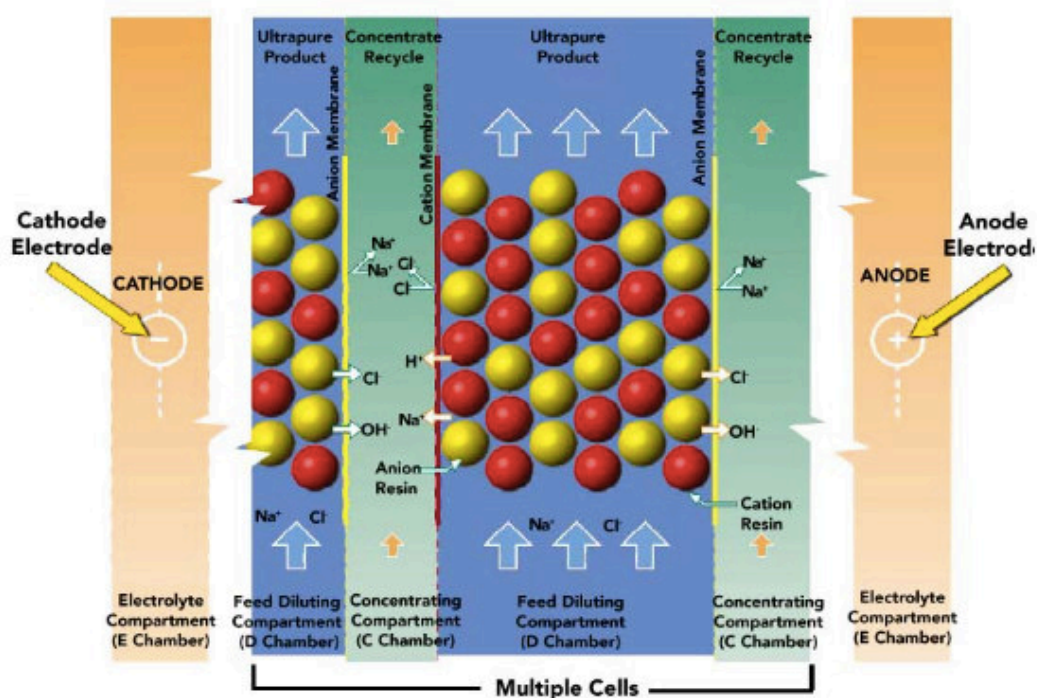


Figura 2-4 Configuración Electrónica del Proceso de Electrodesionización (EDI), tomada de López (2014).

La configuración electrónica del proceso de electrodesionización (EDI) consiste en dos electrodos, los cuales se encuentran localizados en los extremos del módulo, estos generan un campo eléctrico a través del agua que pasa por las celdas, López (2018). El cátodo, cargado positivamente, atrae a los aniones, por otro lado, el ánodo, de carga negativa, a los cationes, Sanz (2011).

La separación de los compartimentos se lleva a cabo mediante membranas de intercambio iónico, las cuales se dividen en dos tipos: membranas del tipo catiónico estas permiten solamente el paso de cationes o iones cargados positivamente y las membranas del tipo aniónico permitiendo el paso de aniones únicamente, Ganzi et al.

(1987). Las membranas se encuentran intercaladas separando los distintos compartimentos; Diluido (D), Concentrado (C) y Electrolito (E). Ver (Figura 2-5).

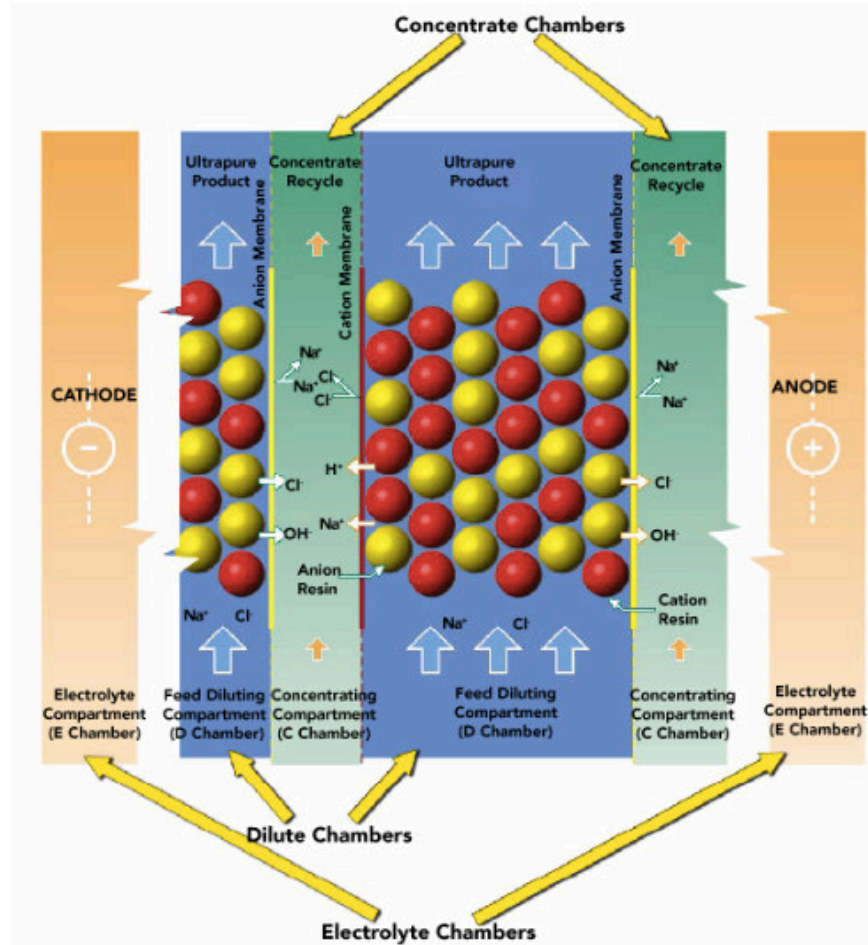


Figura 2-5 Montaje de los compartimentos de una celda de electrodesionización, tomada de López (2018).

El efluente a tratar es alimentado en el compartimento del diluido, el cual se encuentra entre una membrana catiónica y una aniónica conteniendo resinas catiónicas y aniónicas comprimidas, Ganzi et al. (1987). Los intercambiadores iónicos captan los iones que van moviéndose entre ellos hacia el electrodo de carga contraria, cuando el ión pasa la membrana llega al compartimento del concentrado y de este es extraído. El caudal es recirculado junto con el efluente alimentado a fin de minimizar el consumo eléctrico, lo anterior se muestra en (Figura 2-6), Griffin (1991).

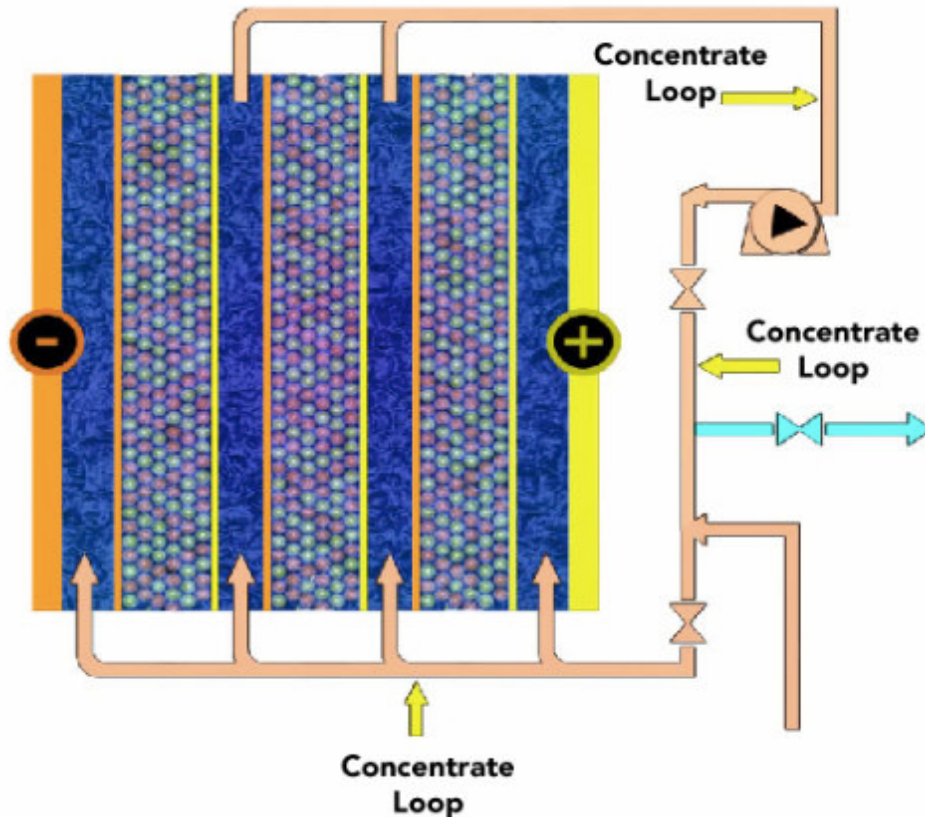


Figura 2-6 Proceso de Circulación de un Efluente Tratado en un Sistema de EDI, tomada de (López, 2018).

Los últimos compartimentos corresponden al electrolito (E), este compartimento es el receptor de los iones que atraviesan las membranas de los compartimentos adyacentes, formándose en la cámara cercana al cátodo  $H_2$  y en la del ánodo  $Cl_2$ , Griffin (1991).

Finalmente, la regeneración de las resinas se produce de manera continua debido a que el campo eléctrico hace que el agua se hidrolice y los iones resultantes sean adsorbidos por las resinas desplazando otros iones. La EDI dentro de sus múltiples ventajas no requiere de productos químicos para la regeneración, evitando con ello la producción de corrientes contaminadas y la neutralización de estas, al ser un proceso continuo la calidad del agua se mantiene constante, Wood et al. (2010).

### 2.2.1 Ventajas de la Electrodeionización

- Operación simple y continua.
- Al regenerarse de manera continua, evita el uso de equipos de regeneración, así como el uso de productos químicos.

- Bajo consumo energético al ser recirculado el caudal.
- Bajo costo de operación y mantenimiento.
- No requiere de control operacional al no contar con secuencias complejas de control.
- No requiere de equipos robustos ya que no necesita de la instalación de tanques y bombas auxiliares para la regeneración.
- Ahorro de tiempo al ser un proceso continuo.
- Sistema fiable, seguro y no contaminante.
- Eficiencia del 99% en la eliminación de iones presentes en agua.

## **2.3 Aplicación de la electro-regeneración en sistemas acuosos con cromo VI**

### **2.3.1 El Cromo**

#### **Origen**

El cromo, es un elemento identificado por el símbolo Cr, es el número 24 referido a la abundancia sobre la corteza terrestre, al ser un metal de transición se encuentra en el grupo VI-B de la tabla periódica, las propiedades de este metal pesado, son descritas en la (Tabla 2-3), Gámez et al. (2002). Fue identificado por el químico francés L. Vöclen en el año de 1797, a partir del mineral de Crocoita ( $PbCrO_4$ ). Para el año de 1799, fueron reconocidas las menas más abundantes de cromo, llevando el mineral por nombre Cromita ( $FeCr_2O_4$ ), Vassallo (2008). Puede presentarse en numerosos estados de oxidación +2, +3, +4, +5 y +6, sin embargo, las especies más frecuentes y estables de este metal son el cromo trivalente (Cr III), esencial en los seres humanos debido a que este estado de oxidación promueve la acción de la insulina, cromo metálico (cromo cero) y los derivados del cromo hexavalente (Cr VI), las demás valencias en las cuales se presenta el cromo al ser inestables y poco frecuentes pueden ser fácilmente reducidas a cromo trivalente, Arauzo et al. (2008).

*Tabla 2-3 Propiedades del Cromo, tomada de Raymond (2010).*

<b>Número Atómico</b>	<b>Masa Atómica g/mol</b>	<b>Punto de Ebullición °C</b>	<b>Punto de Fusión °C</b>	<b>Densidad g/cm<sup>3</sup></b>
24	52	2672	1857	7.9

## **Usos**

El cromo (VI), es considerado la especie más carcinogénica y tóxica, al combinarse con el oxígeno forma iones del tipo cromatos o dicromatos que usualmente son de origen antropogénico. En apariencia de materia orgánica el estado hexavalente presente en aguas y suelos puede pasar a un estado trivalente, no obstante, un aumento en la concentración del ión en valencia 6+ sobrepasa la capacidad de reducción, persistiendo como contaminante. En contraste, la especie trivalente en forma de sulfato, óxidos o hidróxidos se encuentra presente principalmente unido a la materia orgánica por lo que su movilidad es menor, Azario et al. (2010).

Prácticamente todo el mineral de cromo es procesado mediante cromo VI y este es utilizado para la producción de cuero curtido, colorantes textiles, conservación de la madera, producción del acero inoxidable, como recubrimiento anticorrosivo, entre otros. Dentro de las aplicaciones industriales del cromo hexavalente se encuentra los pigmentos de cromato en los tintes, plásticos, tintas y pinturas; cromatos adicionados como agentes anticorrosivos y ácido crómico en el galvanizado de piezas metálicas como protector o recubrimiento decorativo, Elika (2014).

La formación de cromo VI se puede dar también en la soldadura en acero inoxidable o de fusión del elemento (trabajo en caliente). En este sentido, originalmente no se encuentra el cromo con valencia seis, sin embargo, las altas temperaturas a las cuales es realizado el proceso dan como resultado el origen del estado hexavalente, Elika (2014). Por otro lado, se reconoce la inhalación del elemento en estado seis como carcinógeno humano, debido a la exposición de diferentes trabajadores los cuales hacen uso y manejo de productos que contienen cromato, así como la labor de pulido y de soldadura, Elika (2014).

## **Toxicidad**

La toxicidad del metal es determinada por medio del estado de oxidación del metal, el cromo trivalente al contar con una valencia 3+, presenta baja toxicidad oral debido a su baja capacidad de adsorción y penetración en las células, sin embargo, la exposición prolongada de cromo III, puede provocar daños a la salud (Tabla 2-4). Al ser ingerido el

como hexavalente la gran parte de este es reducido en el estómago a cromo trivalente, excretándose por vía urinaria al cabo de 7 días, entonces la parte mínima que no fue reducida puede atravesar las membranas celulares permaneciendo en las células, tejidos y órganos durante años, Gámez et al (2002).

El Cr VI por su genotoxicidad y carcinogenicidad afecta principalmente a los pulmones y senos nasales. La exposición a altas dosis de cromo hexavalente (genotoxicidad) ha provocado abortos en mujeres embarazadas, así como bajo peso de nacimiento y alteraciones en el desarrollo del esqueleto y el sistema reproductivo del feto. El efecto tóxico a largo plazo del cromo es el cáncer pulmonar, en la (Tabla 2-5) se muestran algunos de los efectos tóxicos de la exposición de cromo hexavalente en los seres humanos, Elika (2014).

*Tabla 2-4 Efectos tóxicos de la exposición al cromo trivalente en los seres humanos, tomada de Vargas (2012).*

#### **EFFECTOS TÓXICOS CROMO TRIVALENTE**

<b>Ojos</b>	Dolor en los ojos, conjuntivitis y lagrimeo
<b>Piel</b>	Dermatitis alérgica y enrojecimiento en la piel
<b>Sistema respiratorio</b>	Irritación en la nariz, estornudos, comezón, ulcera y sangrado
<b>Tracto gastrointestinal</b>	Vómito, diarrea y sangre en las heces

*Tabla 2-5 Efectos tóxicos de la exposición al cromo hexavalente en los seres humanos, tomada de Vargas (2012).*

#### **EFFECTOS TÓXICOS CROMO HEXAVALENTE**

<b>Ojos</b>	Dolor en los ojos, conjuntivitis y lagrimeo
<b>Piel</b>	El ácido crómico es corrosivo para la piel, se presenta en úlceras crónicas y dermatitis
<b>Sistema respiratorio</b>	Irritación en la nariz, estornudos, comezón, ulcera, sangrado y posiblemente la perforación del tabique nasal
<b>Tracto gastrointestinal</b>	Vómito sanguinolento, diarrea, sangre en las heces y posiblemente el colapso cardiovascular que podría causar la muerte

## Normatividad Ambiental

Hasta el momento no existen límites máximos establecidos para el cromo en los alimentos. Sin embargo, la normatividad vigente en México establece los niveles máximos permisibles por la presencia de Cr Total y Cr(VI) (Tabla 2-6), teniendo como límite más riguroso el del agua potable sucesivo de sistemas de alcantarillado y potabilización.

*Tabla 2-6 Regulación vigentes para Cromo, tomada de SEMARNAT*

Norma	Descripción	Límite Máximo Permisible (Promedio)	
		Mensual (ppm)	Diario (ppm)
<b>NOM-001-SEMARNAT-1996</b> Descarga de aguas residuales y bienes nacionales	<b>Cromo Total</b>		
	• Uso en riego agrícola	1	1.5
	• Uso público urbano	0.5	1
	• Protección de vida acuática		
	• Explotación pesquera, navegación y otros usos	0.5	1
	• Recreación	0.5	1
	• Humedales naturales		
		1	1.5
		0.5	1
<b>NOM-002-SEMARNAT-1996</b> Descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano y municipal	<b>Cromo Hexavalente</b>	0.5	0.75
<b>NOM-127-SSA1-1994</b> Calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización	<b>Cromo Total</b>	0.5	0.75



### 2.3.2 Sistema Termodinámico Cr (VI)-H<sub>2</sub>O

El estudio termodinámico del sistema Cr (VI)-H<sub>2</sub>O es necesario para conjeturar el comportamiento químico del sistema (remoción de cromo hexavalente). El sistema es presentado para una concentración de 100 ppm de cromo seis a una temperatura de 25°C. La información es presentada a través de diagramas de: distribución de especies y zonas de predominio, Alvarado (2014).

El diagrama de distribución de especies aporta información para una concentración de Cr (VI) en los cambios de la fracción de cada especie respecto al pH. Por el contrario, el diagrama de zonas de predominio provee información sobre las condiciones de pH y concentración de cromo hexavalente en el sistema. La construcción de ambos diagramas proviene de los valores de energía libre de Gibbs estándar y de las reacciones que tienen lugar en el equilibrio Cr (VI)-H<sub>2</sub>O (Tabla 2- y Tabla 2-8), Alvarado (2014).

*Tabla 2-7 Unidades de Energía Libre de Gibbs para el Sistema Cr(VI)-H<sub>2</sub>O, tomada de Alvarado (2014)*

<b>Especie</b>	<b>ΔG°298°C/ (kJ/mol)</b>
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> <sub>(ac)</sub>	-1318.37
H <sub>2</sub> CrO <sub>4(ac)</sub>	-777.15
HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> <sub>(ac)</sub>	-772.88
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sub>(ac)</sub>	-736.09
H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	-237.18

*Tabla 2-8 Reacciones en el Equilibrio del Sistema Cr(VI)-H<sub>2</sub>O, tomada de Alvarado (2014).*

<b>Sistema Cr(VI)-H<sub>2</sub>O</b>	
1	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> <sub>(ac)</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub> → 2HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> <sub>(ac)</sub>
2	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> <sub>(ac)</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub> → 2CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sub>(ac)</sub> + 2H <sup>+</sup> <sub>(ac)</sub>
3	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> <sub>(ac)</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub> + 2H <sup>+</sup> <sub>(ac)</sub> → 2H <sub>2</sub> CrO <sub>4(ac)</sub>
4	H <sub>2</sub> CrO <sub>4(ac)</sub> → HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> <sub>(ac)</sub> + H <sup>+</sup> <sub>(ac)</sub>
5	H <sub>2</sub> CrO <sub>4(ac)</sub> → CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sub>(ac)</sub> + 2H <sup>+</sup> <sub>(ac)</sub>
6	HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> <sub>(ac)</sub> → CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sub>(ac)</sub> + H <sup>+</sup> <sub>(ac)</sub>

El diagrama de zonas de predominio se presenta en la (Figura 2-7) donde la concentración es  $1.92 \times 10^{-3}$  mol/L (100 ppm) y a dos pH iniciales diferentes, 2 y 5, la especie más abundante dentro del diagrama es el ácido crómico ( $\text{HCrO}_4^-$ ) delimitado por las líneas punteadas. El hablar de una tecnología de separación involucra el cambio de concentración y pH en los sistemas, por ende, el diagrama muestra el cambio de especie química en función de la concentración y pH (Figura 2-8), Alvarado (2014). Por su parte la (Figura 2-8) representa el diagrama de distribución de especies de igual forma operando en las mismas condiciones que el diagrama de zonas de predominio. Las fracciones de cada especie en función del pH son las siguientes:

*Tabla 2-9 Fracciones Presentes en el Sistema Cr(VI)-H<sub>2</sub>O a pH 2 y 5.*

pH	Fracción De Especie
2	$X_{\text{H}_2\text{CrO}_4^-} = 0.956$
	$X_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0.041$
	$X_{\text{H}_2\text{CrO}_4} = 2.7 \times 10^{-3}$
	$X_{\text{CrO}_4^{2-}} = 6.81 \times 10^{-5}$
5	$X_{\text{H}_2\text{CrO}_4} = 0.935$
	$X_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0.045$
	$X_{\text{CrO}_4^{2-}} = 0.02$

Electro-regeneración de resinas de intercambio iónico utilizadas en el tratamiento de efluentes con contenido metálico

Figura 2-7 Diagrama de Zonas de Predominio para el Sistema Cr(VI)-H<sub>2</sub>O a una temperatura de 25°C, tomada de Alvarado (2014).

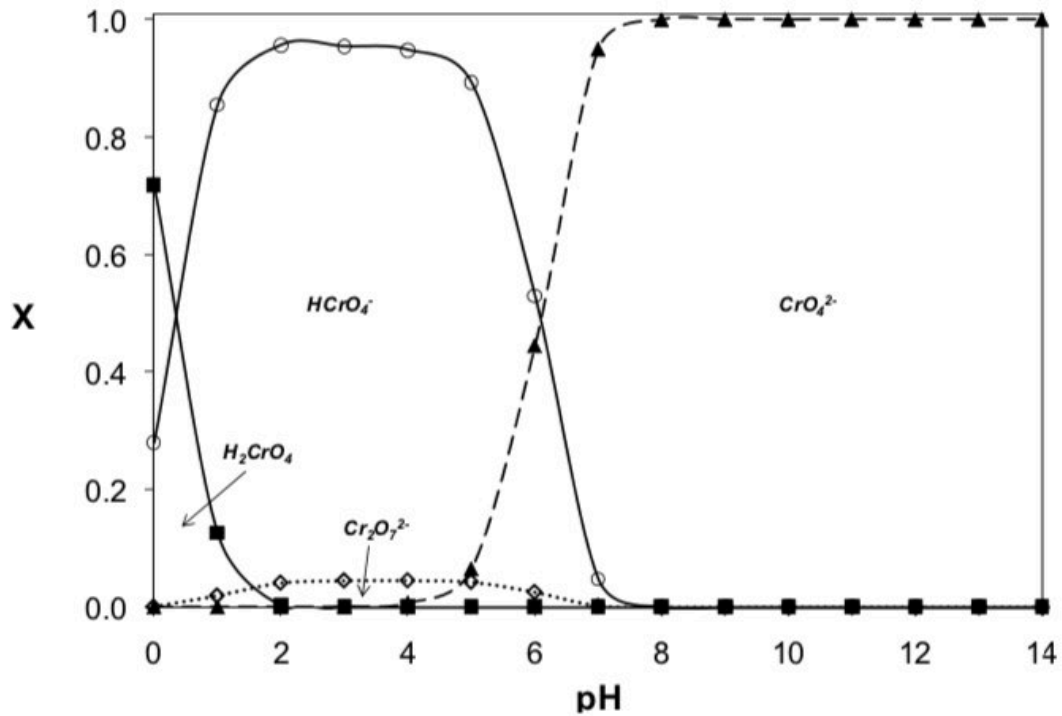
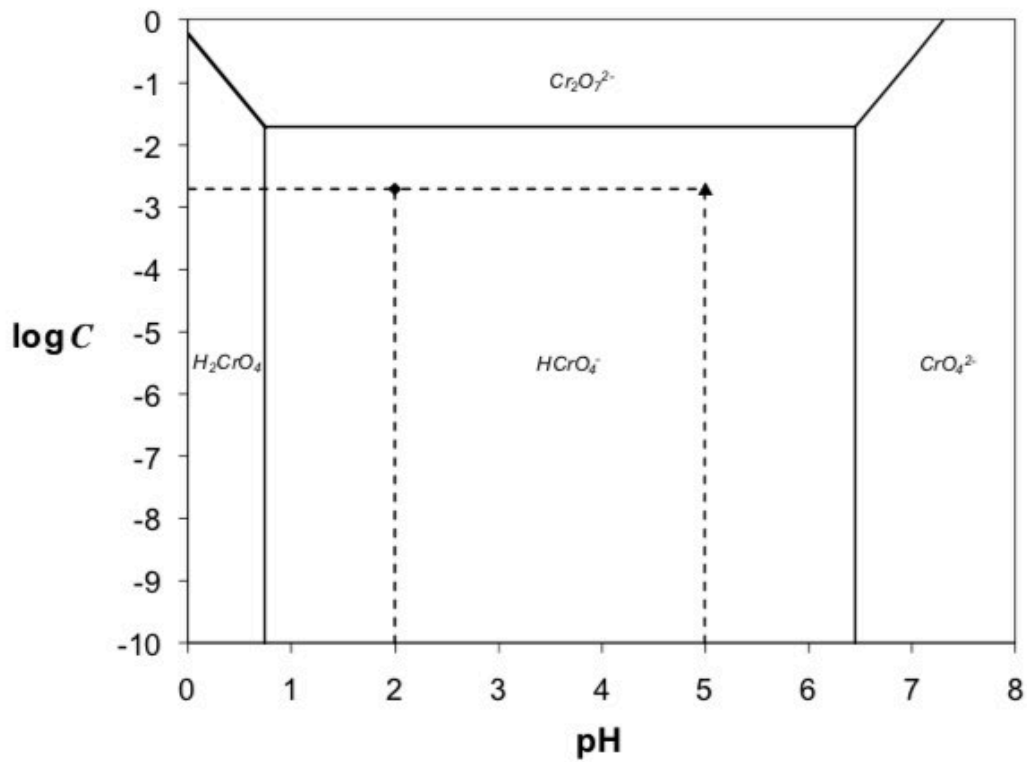


Figura 2-8 Diagrama de Distribución de Especies. Sistema Cr(VI)-H<sub>2</sub>O, tomada de Alvarado (2014).



Lo precedente expresa que la especie que inicialmente predomina es el ácido crómico ( $\text{HCrO}_4^-$ ) en ambos rangos de pH, por lo que cuando ocurra un cambio de pH, la concentración de especie predominante variara de acuerdo a las demás especies, Alvarado (2014).

### 2.3.3 Electro-regeneración

Antecedentes de la electro-regeneración de intercambiadores iónicos en sistemas acuosos con cromo VI, han demostrado que el uso de un lecho mixto en la EDI, permite brindar dos caminos, es decir, sólido-sólido y sólido-solución, lo que implica la facilidad de transporte y por ende genera una remoción más rápida en contraste al uso de un lecho aniónico solamente (Figura 2-9), Alvarado (2014).

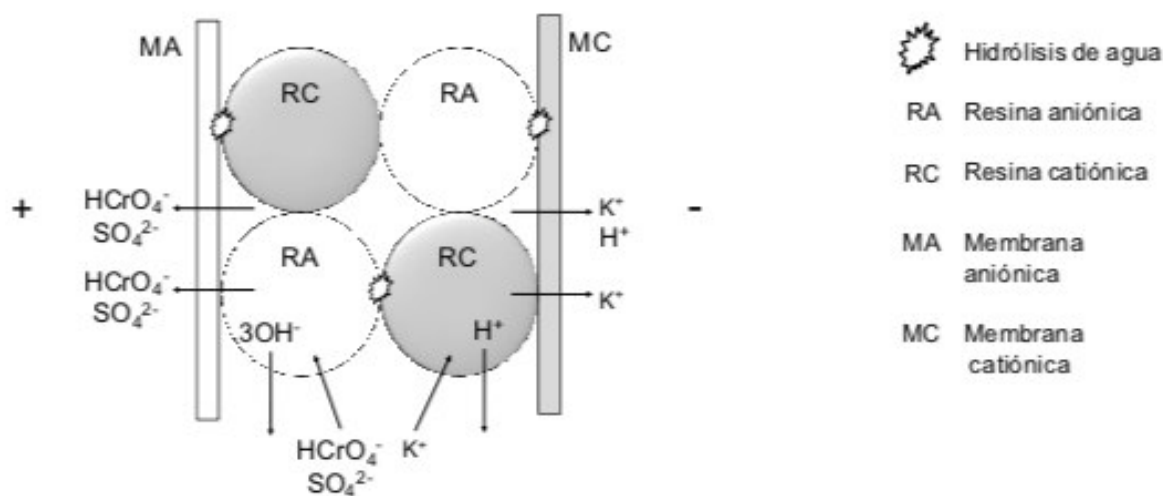


Figura 2-9 Regeneración presentada durante la Electrodeionización haciendo uso de un lecho mixto, tomada de Alvarado (2014).

Un estudio realizado por la Doctora Lucia Alvarado en el año 2014, revela que al contar con una interfase con materia catiónico-aniónico, una vez que los iones han sido adsorbidos por la resina, se genera una disminución de concentración en la interfaz, por lo que se emplea la corriente que atraviesa la celda en la hidrólisis del agua y con ello surge la producción continua de  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$ , por lo que por medio de estos iones parte del lecho de resina es auto-regenerado y la corriente del sólido es transportada por medio de estos, esto ha sido reportado anteriormente por Meng et al. (2004). La (Figura 2-10)

muestra los resultados de la ruta de corriente, donde el transporte a través del sólido muestra un 94.2% de la corriente total que atraviesa la celda. Por lo que al ser despojados los iones de  $H^+$  y  $OH^-$  de la resina, el valor de pH preserva en valores neutros, Alvarado (2014).

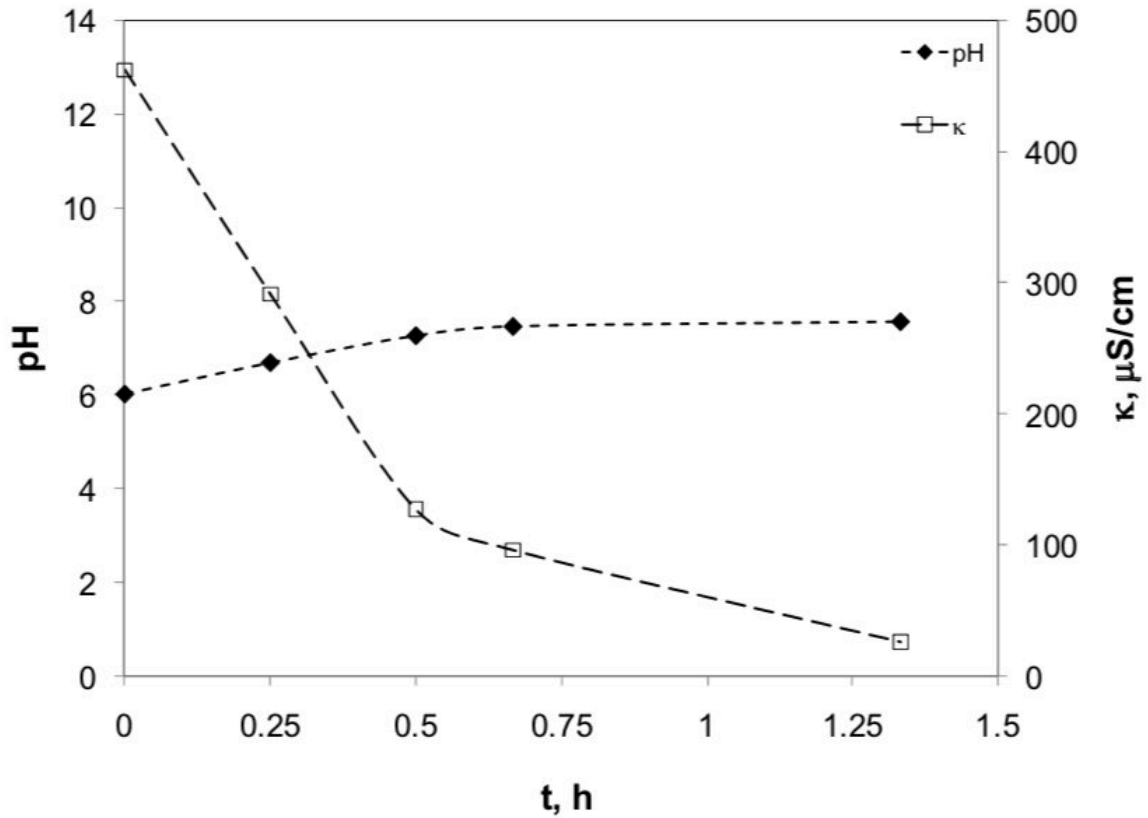


Figura 2-10 Variación de pH y conductividad durante el proceso de EDI en presencia de lecho mixto, a pH=5 y 25°C, tomada de Alvarado (2014).

## **CAPÍTULO III**

# **Desarrollo Experimental**

Para efectuar el estudio del mecanismo de electro-regeneración de resinas de intercambio iónico involucra entender la manera en que opera. En la sección de antecedentes, la técnica de electro-regeneración aparece como un proceso de regeneración electroquímico, el cual ofrece ventajas sobre otros métodos, gracias a su selectividad, baja demanda de reactivos y recuperación de agua. En ese marco, la metodología para poder estudiar el proceso de electro-regeneración se realizó el estudio del proceso de intercambio iónico haciendo uso de un lecho aniónico y lecho mixto, asimismo se evaluó su regeneración química, más adelante se estudió el proceso de electro-regeneración haciendo uso de un lecho mixto en una celda de electrodesionización.

Los estudios efectuados durante la experimentación se realizaron a 25°C usando soluciones sintéticas de Cr (VI). Las disoluciones fueron preparadas a partir de  $K_2Cr_2O_7$  (Fermont™ 99.9% pureza) grado reactivo, por lo que se procedió a la preparación de una solución madre de 1000 ppm de Cr (VI) y posteriormente se realizaron las diluciones correspondientes para cada ensayo, el agua empleada fue destilada. Los materiales utilizados para esta prueba fueron matraces Erlenmeyer Pyrex® de 250 ml de capacidad, una placa de agitación Magnetic Stirrer 12 x 250 ml Velp Científica, Modelo Multistirrer 15 y barras magnéticas Spinbar de teflón, tipo octagonal de 1 1/2 pulgadas. Las resinas utilizadas en la experimentación fueron Rhom&Hass IRA-900<sup>MR</sup> (aniónica) Sigma Aldrich y Dowex Mac-3<sup>MR</sup> (catiónica) Dow Chemical Company (Propiedades descritas en la Tabla 3-1). Las mediciones de pH se realizaron con un pHmetro EcoTestr™, la conductividad de las soluciones fue determinada con un Conductivímetro Thermo Electron Co. Orion 3 Star. Las diluciones para el análisis se realizaron con una micropipeta (Ecopipette™ by CAPP). Finalmente, los análisis de Cromo se realizaron haciendo uso de una lámpara de cromo (Chromium Lumia Hollow Cathode Lamp, Diameter: 2 in), mediante la técnica de Espectroscopia de Adsorción Atómica (Perkin Elmer Aanalyst 200).

### 3.1 Intercambio iónico (IO)

El análisis de intercambio iónico se enfocó en conocer la velocidad de remoción del cromo (VI), así como en determinar la dosificación correcta de resina y la capacidad del lecho mixto utilizado en el sistema de Electrodesionización (EDI). Para efectuar dicho estudio se hizo uso de: matraces Erlenmeyer Pyrex® de 250 ml de capacidad, una placa de agitación Magnetic Stirrer 12 x 250 ml Velp Científica, Modelo Multistirrer 15 y barras magnéticas Spinbar de teflón, tipo octagonal de 1 1/2 pulgadas. La separación de la resina con respecto a la solución fue por medio de un embudo de vidrio Pyrex® y papel filtro Whatman®.

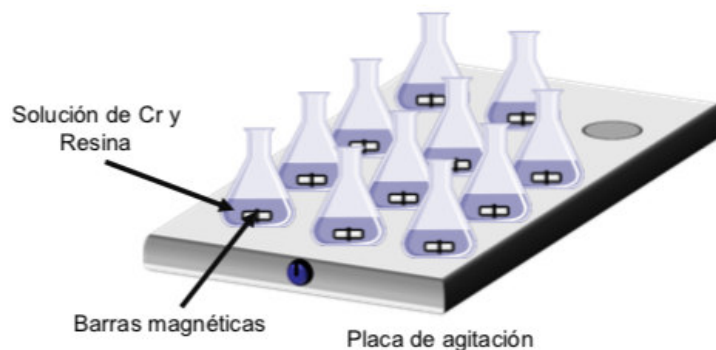


Figura 3-1 Esquematización para Pruebas de Intercambio Iónico.

### **3.1.1 Selección y Acondicionamiento de resinas**

La selección de las resinas se hizo en función a su amplia disponibilidad comercial y a que en estudios posteriores de electrodesionización han sido utilizadas, además de su alta selectividad con los iones de cromo hexavalente, las propiedades se muestran en la Tabla 3-1.

*Tabla 3-1 Propiedades de los intercambiadores iónicos.*

<b>Nombre</b>	<b>Capacidad de intercambio (eq/L)</b>	<b>%Humedad</b>	<b>Tamaño de Partícula <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>pH operativo</b>	<b>Temperatura Máxima</b>
Rhom&Haas resina IRA-900 <sup>MR</sup> Chloride	1.00	58-64%	650-820	0-14	60C
Dowex Mac-3 <sup>MR</sup>	3.80	44-52%	3000-1200	4-14	120C

#### **Acondicionamiento del intercambiador IRA-900<sup>MR</sup> (resina aniónica) a OH<sup>-</sup>**

El acondicionamiento de la Resina IRA-900<sup>TM</sup> Rhom&Haas Chlorid se realizó para efectuar el cambio de contra-ion. Esta se dejó en contacto con una solución de 500 ml de KOH 0.1 N a temperatura ambiente durante 30 minutos en agitación constante (Figura 3-2) lado derecho; pasado este tiempo se procedió a realizar la filtración de las resina y enjuague de esta con 500 ml de agua desionizada, al término del tratamiento finalmente la resina se dejó secar a 60 °C, (Figura 3-3).

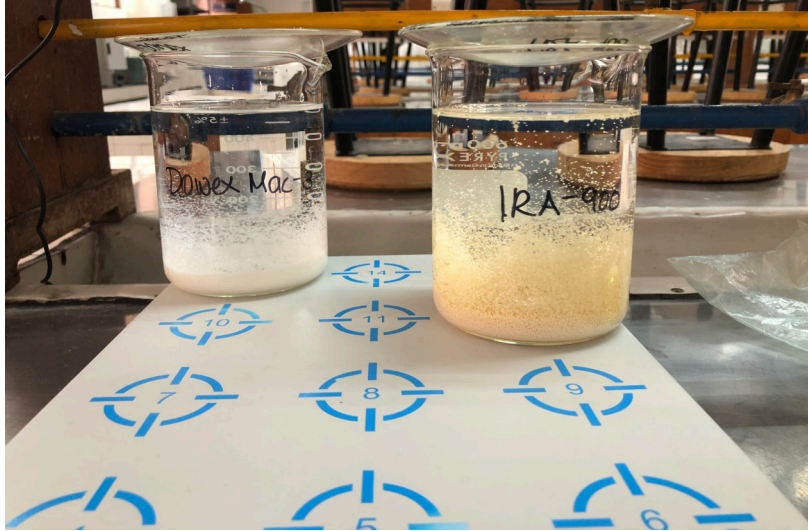
#### **Acondicionamiento del intercambiador Dowex Mac-3<sup>RM</sup> (resina catiónica) a forma de Cl<sup>-</sup>**

El intercambiador iónico Dowex Mac-3<sup>TM</sup> (resina catiónica) fue tratado con una disolución de 500 ml de HCL 0.1 N a temperatura ambiente en agitación constante durante 30 minutos, al término de este tiempo fue separada de la solución por filtración y se enjuagó con 500 ml de agua desionizada, posteriormente se filtró nuevamente y se llevó a secado a una temperatura de 60°C.



*Electro-regeneración de resinas de intercambio iónico utilizadas en el tratamiento de efluentes con contenido metálico*

---



*Figura 3-2 Acondicionamiento de intercambiadores iónicos; resina catiónica (lado izquierdo) y resina aniónica (lado derecho).*



*Figura 3-3 Resina aniónica al término del proceso de acondicionamiento.*

### 3.1.2 Dosificación

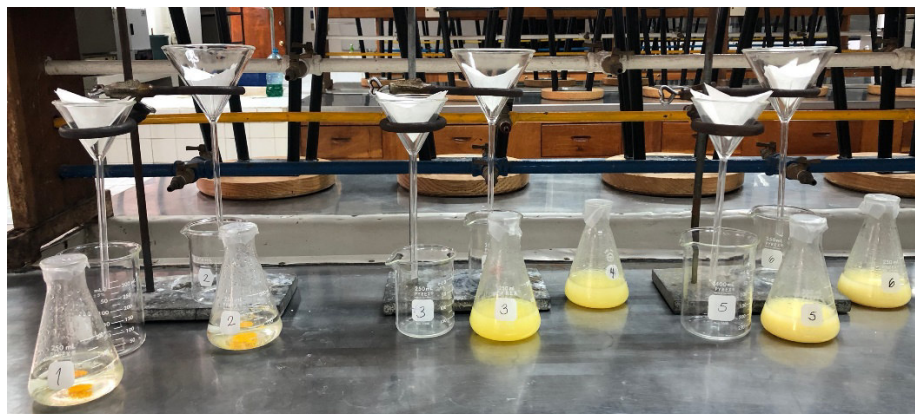
En este ensayo se evaluó la cantidad óptima de intercambiadores a utilizar para los experimentos de intercambio iónico, por lo que se prepararon soluciones de 100 mg/L de Cr (VI), tomando como base seis soluciones 100 ml de cromo hexavalente, que posteriormente fueron puestas en contacto con diferentes masas de resina aniónica y catiónica, en una relación 1:1 0.05, 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2 y 2.5 gramos de resinas (peso seco) ver la (Figura 3-4). Cada sistema se sometió a agitación constante durante 2 h (Figura 3-5), la resina fue separada de la solución para suspender el proceso de intercambio iónico por medio de filtración (Figura 3-6), posteriormente las muestras fueron analizadas, evaluando por medio de Espectroscopia de Absorción Atómica la concentración de Cr total presente. Una vez evaluadas las soluciones se realizó la construcción de un gráfico [Cr (VI)] vs masa de resina.



*Figura 3-4 Masas de Resinas Aniónica y Catiónica.*



*Figura 3-5 Etapa de Intercambio Iónico.*



*Figura 3-6 Separación de la resina por medio de filtración*

### **3.1.3 Isoterma de Adsorción**

Partiendo de la dosificación óptima de intercambiadores iónicos, se continuo con la experimentación para la isoterma de adsorción, se tomaron seis masas de 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 y 0.1 g de las resinas, estas se pusieron en contacto con 100 ml de solución de Cr (VI) a 100 ppm bajo agitación constante durante 3 horas, pasado el tiempo se realizó la filtración de las muestras y se determinó la concentración de cromo total presente en las soluciones por medio de Espectroscopia de Adsorción Atómica, para posteriormente ser aplicado el modelo de isoterma de Langmuir y Freudlinch al proceso de intercambio.

### **3.1.4 Cinética de Intercambio Iónico**

La remoción de Cr (VI) de la fase acuosa se llevó a cabo para conocer la velocidad con la que se remueve el cromo hexavalente en la disolución. Se determinó cinéticamente, por lo que se prepararon nueve sistemas de 100 ml de Cr (VI) a 100 ppm con una relación 1:1 de intercambiadores iónicos, es decir, 0.5 gramos de resina aniónica y 0.5 gramos de resina catiónica en agitación constante. Cada sistema se retiró a diferentes intervalos de tiempo: 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 y 120 minutos, paso dicho tiempo se retiró la resina de la disolución y se analizó la concentración de cromo total presente en el filtrado, por medio de la técnica de Espectroscopia de Adsorción Atómica, una vez analizados los resultados por AA se realizó un gráfico de [Cr (VI)] vs Tiempo.

## **3.2 Electro-regeneración**

Para el estudio de electroregeneración se construyó una celda de electrodeionización a escala laboratorio, se fijaron los electrodos, separadores, intercambiadores iónicos y membranas. La configuración electrónica se realizó de la siguiente manera:

### **3.2.1 Diseño de celda**

Por facilidad se utilizaron dos apartados con capacidad de solución de 250 ml para residuos generados, el diseño de la celda consistió en:

#### **Configuración experimental de la celda**

La configuración experimental del sistema consistió en un 1 compartimento de concentrado, 1 compartimento de diluido y 2 compartimentos de solución electrolítica (Figura 3-9). A continuación, se describe las partes en las que estuvo constituido el sistema:

**a.** 1 celda de EDI, (Figura 3-7), la cual consistió en dos placas acrílicas de 8 x 13 cm, con área efectiva de 40 cm<sup>2</sup>, con un electrodo insertado en cada una un cátodo (acero inoxidable 304) y un ánodo dimensionalmente estable (Ti/RuO<sub>2</sub>) con un claro de 7 mm de espesor (compartimento donde circula la solución electrolítica). Tres láminas de acrílico las cuales cumplen la función de separadores (gap) entre las cuales se intercalaron 2 membranas catiónicas CMI-7000S y una membrana aniónica AMI-7001S (Figura 3-8), es importante mencionar que cada compartimento contó con entrada y salida independiente para la solución.

**b.** Se contó con 3 reservorios, vasos de precipitado (Pyrex<sup>®</sup>) con capacidad de 250 ml, usados para contener las disoluciones de concentrado, diluido y la solución electrolítica respectivamente. Las propiedades de las membranas de intercambio iónico son citadas en (Tabla 3-2).

**c.** La solución fue recirculada por medio de dos bombas peristálticas Cole-Palmer 6-600 rpm modelo 7553-20, utilizando Manguera L/S 14 Máster Flex.

**d.** El potencial eléctrico fue aplicado por medio de una fuente de poder GW modelo GPS-1830, lo anterior es ejemplificado en la (Figura 3-10).

## Electro-regeneración de resinas de intercambio iónico utilizadas en el tratamiento de efluentes con contenido metálico

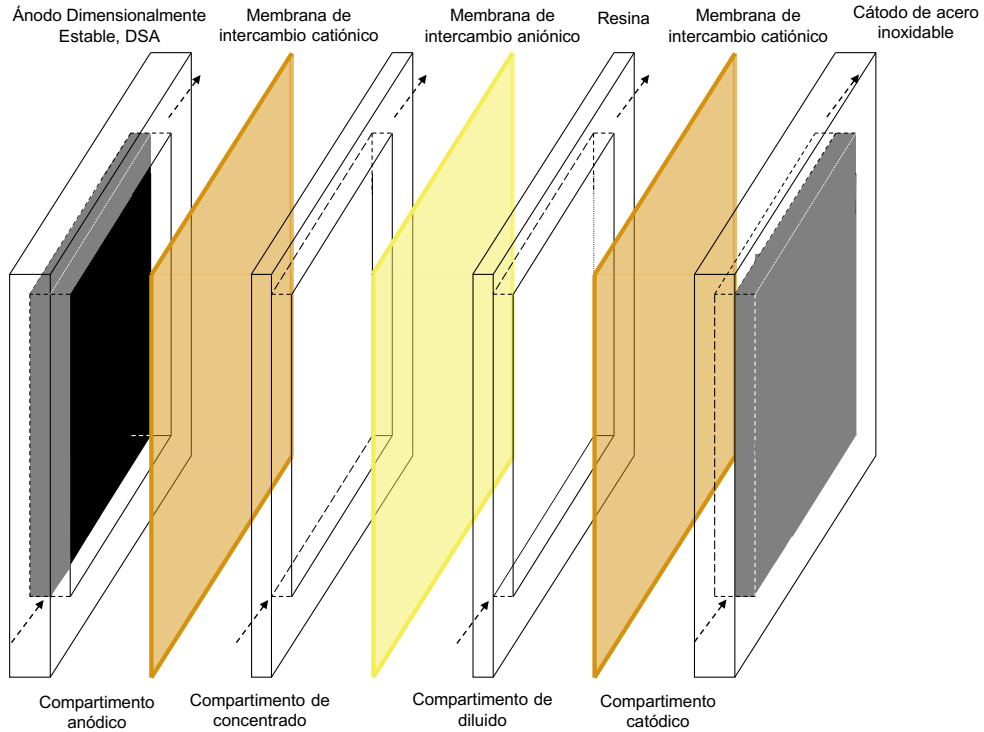


Figura 3-7 Esquema de la Celda de Electrodeionización, EDI, Ilustración tomada de (Alvarado Lucia, 2014)

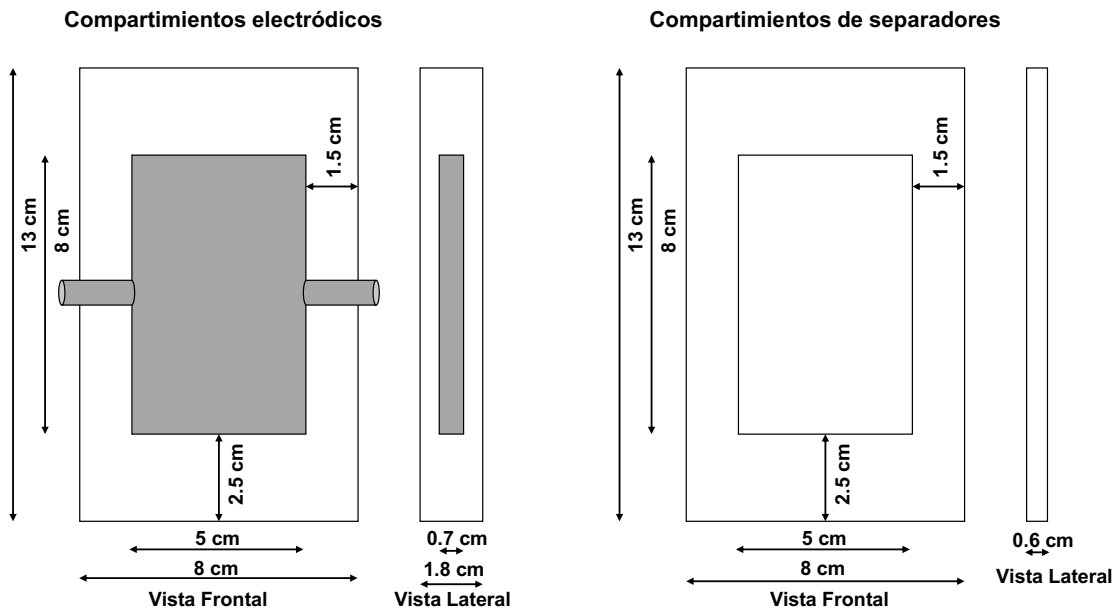


Figura 3-8 Compartimentos eléctricos (izquierda) y centrales (derecha) de la celda EDI, Ilustración tomada de (Alvarado Lucia, 2014)



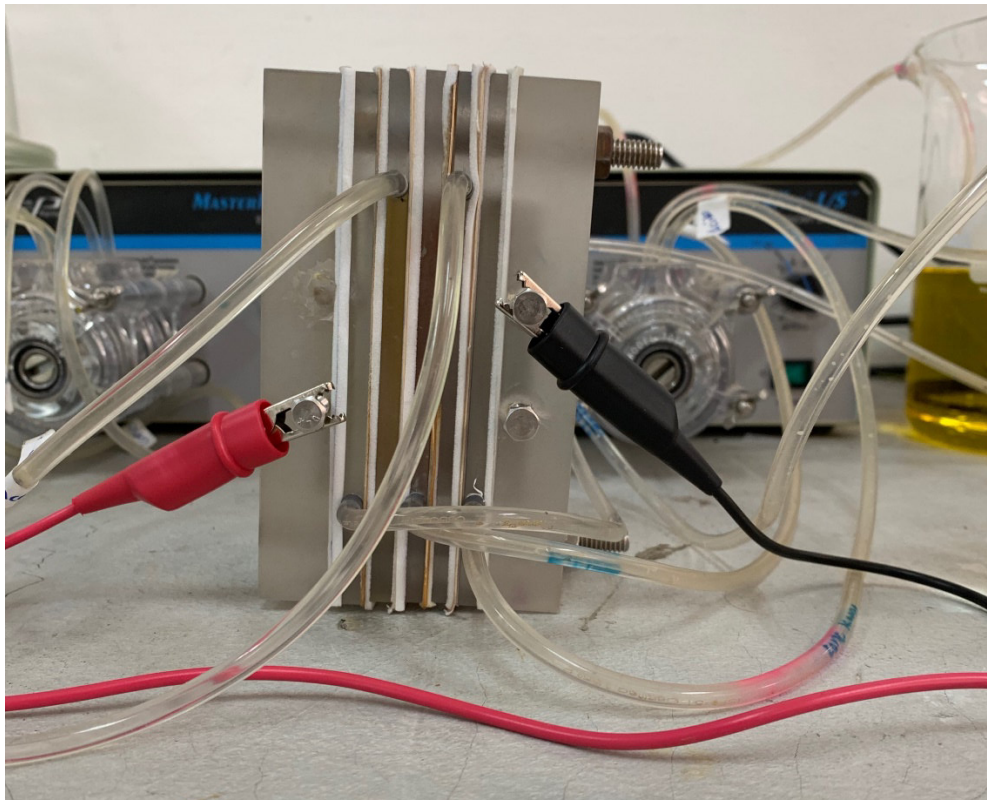


Figura 3-9 Configuración Experimental de la celda de electrodeionización.

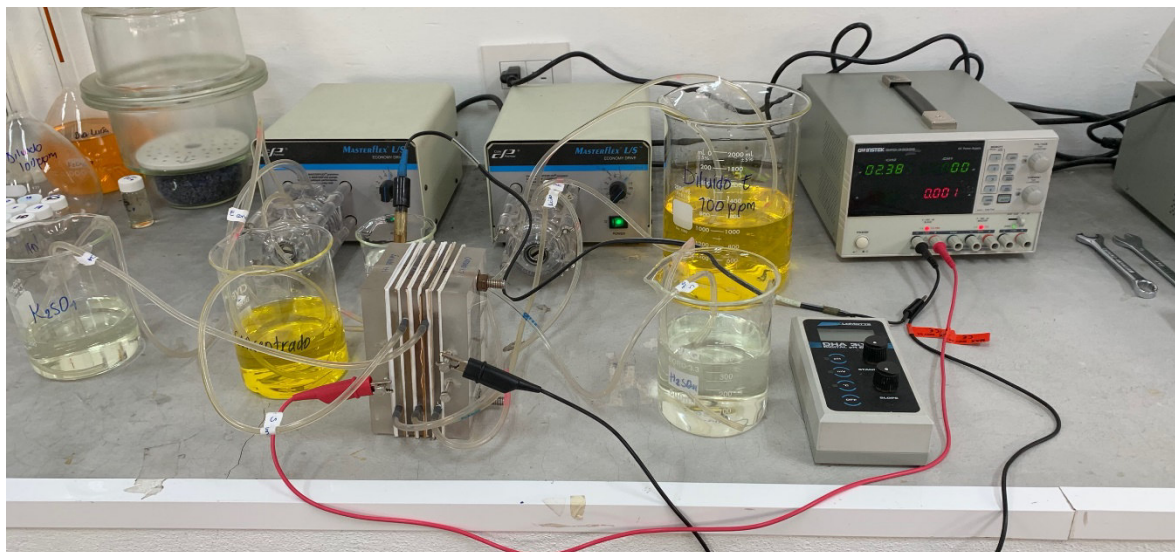


Figura 3-10 Sistema de Ensamblado de la celda EDI.

## Electro-regeneración de resinas de intercambio iónico utilizadas en el tratamiento de efluentes con contenido metálico

Tabla 3-2 Propiedades de las membranas de intercambio iónico.

Nombre	Tipo	Propiedades de la estructura	Grupo Funcional	Capacidad de intercambio (meq/g)	Espesor (mm)
CMI-7000S	Ácido fuerte-Catiónica	Base gel de poliestireno entrecruzada con divilbenceno	Ácido Sulfúrico	$1.6 \pm 0.1$	0.15
AMI-7001S	Base fuerte-Aniónica	Base gel de poliestireno entrecruzada con divilbenceno	Amonio cuaternario	$1.3 \pm 0.1$	0.15

### 3.2.2 Electro-regeneración

**Preparación de Soluciones.** Los experimentos se realizaron usando soluciones de cromo hexavalente a 100 ppm, preparadas a partir de  $K_2Cr_2O_7$  y agua desionizada ( $18M\Omega$  cm), las soluciones se realizaron a dos pH distintos, es decir, a un pH natural (4.9) y a pH de 2, el ajuste del pH=2 fue ajustado mediante la adición de HCl.

**Regeneración Electroquímica.** Para tal caso de estudio fue llenado el compartimento de diluido con el lecho mixto de resina. La resina fue previamente saturada con una solución de cromo hexavalente, una vez configurada la celda y armada fue conectada a una fuente de poder a 25 V para promover el movimiento de los iones y la electroregeneración. 200 mL de solución fue alimentada, recirculándola en la celda, mediante una bomba peristáltica a 10 ml/min, durante la prueba fueron tomados 7 ensayos del diluido y del concentrado, en los siguientes intervalos de tiempo 10, 20, 40, 60, 90, 120 y 180 minutos, tomadas las muestras se les midió la conductividad y pH, finalmente por medio de Espectroscopia de Adsorción Atómica se obtuvo la concentración de cromo presente.

## **CAPÍTULO IV**

# **Resultados y análisis del estudio de Electro-regeneración**

Para poder estudiar el efecto de la electro-regeneración de la resina se estudió primero el sistema de intercambio iónico para evaluar la capacidad de la resina, el punto en el que el sistema llega al equilibrio y la cinética en la que lo hace. Una vez con dichos resultados, se procedió a experimentar la regeneración de la resina mediante el sistema electroquímico.

### **4.1 Intercambio Iónico**



Los estudios de Intercambio Iónico se llevaron a cabo para la separación de Cr (VI), mediante el uso de resinas catiónicas y aniónicas en un sistema tipo batch, evaluando primero la cantidad ideal para dichas pruebas, seguido de obtención de isotermas de adsorción y finalmente una cinética de adsorción. A continuación, se presentan los resultados para dicho proceso en el orden que fueron recabados.

#### **4.1.1 Dosificación de Resina**

La prueba de dosificación tuvo como objetivo encontrar la masa óptima a ser utilizada para los análisis de intercambio iónico; dichos resultados son expresados gráficamente en la (Figura 4-1). Como puede observarse, la concentración de Cr (VI) en solución disminuyó gradualmente al aumentar la cantidad de intercambiador iónico acondicionado en la prueba, esto se debe a un incremento en la cantidad de sitios activos, pero los cambios en la remoción obtenida no corresponden a la cantidad de resina, de ser así se obtendría una linealización en el gráfico, lo anterior surge en respuesta a que cada muestra es consecuencia de un estado de equilibrio de potencial químico entre la solución de cromo hexavalente y la resina. Se comprueba entonces, que para la especie de cromo hexavalente la concentración de cromo decae de un valor de 100 ppm a un valor de 40 mg/L al hacer uso de una masa de intercambiador iónico de 0.10 gramos, posteriormente se observa un cambio de pendiente con el uso de 0.50 gramos de resina la cual alcanzó una remoción prácticamente total de Cromo (VI), seguido del uso de las masas de 1.0, 1.5 y 2.0 gramos donde el gráfico nos muestra que la remoción de cromo VI sigue siendo casi absoluta.

Por otra parte, al observar el porcentaje de remoción de cromo (VI) en el efluente vs la cantidad de resina acondicionada (Tabla 4-1) podemos notar que para una cantidad de resina de 0.05 a 0.10 gramos el porcentaje de remoción es menor al 65%, sin embargo, el uso de 0.50 gramos de resina conlleva a una remoción del 97.32%, es decir, casi total, por lo que la evaluación de cantidades superiores a 0.50 gramos de resina demuestran que el porcentaje de remoción de cromo hexavalente es irrelevante en comparación al uso de intercambiador utilizado. Por ende, se eligió la masa de 0.50 gramos de resina para continuar con la experimentación.

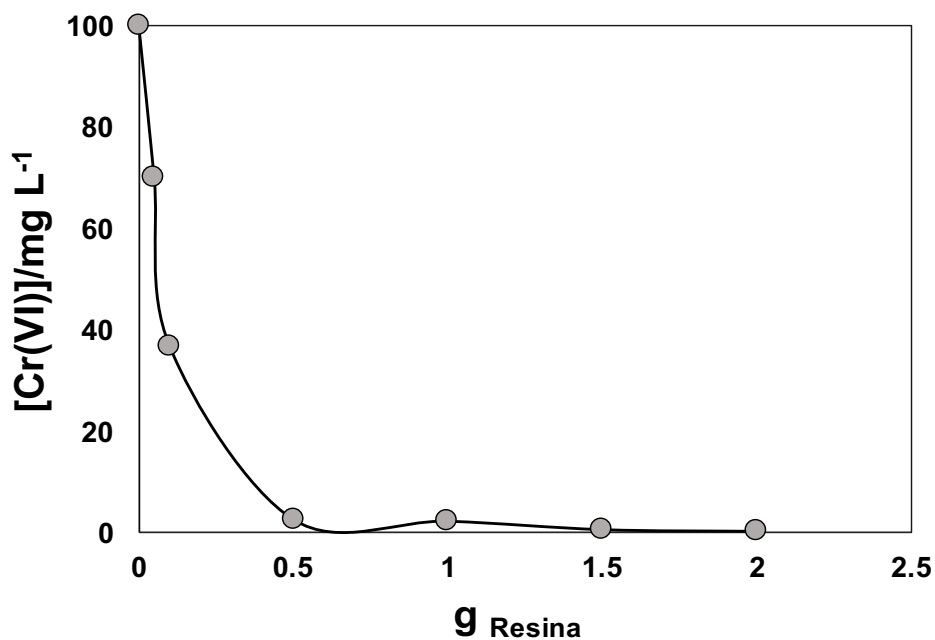


Figura 4-1 Prueba Dosificación, Variabilidad de la Concentración de Cromo (VI) a distintas cantidades de resina acondicionada. Sistema en agitación constante durante 2 horas a 25°C

Tabla 4-1 Porcentaje de Remoción de Cromo (VI) vs Dosificación de Resina Acondicionada.

Dosificación de Resina (g)	Remoción de Cr (VI) (%)	% de Remoción de Cr (VI)/ g de Resina
0.05	30.05	601.00
0.10	63.22	632.20
0.50	97.32	194.64
1.00	97.65	97.65
1.50	99.31	66.20
2.00	99.64	49.82

En la Figura 4-2 se muestra el pH que adquiere la solución para la misma prueba de dosificación, en donde como se debe recordar hay una relación 1:1 de resina aniónica y catiónica, por lo tanto con sitios ácidos y básicos respectivamente. De acuerdo con el gráfico (Figura 4-2), la solución inicia en con un pH de 5.6 y el proceso de intercambio iónico comienza cuando a la solución de cromo hexavalente es

adicionada la resina y este surge como una respuesta de la diferencia de potenciales químicos, por lo que el pH incrementa en relación al aumento en la cantidad de resina utilizada en la prueba, este cambio es producto de la movilidad de los iones en la resina ( $\text{OH}^-$ ), forma en la que fue acondicionada la resina, los cuales son intercambiados por los iones de cromo (VI) de la solución, el cual para un pH de 5.6 tiene en su mayoría la especie  $\text{HCrO}_4^-$ , seguida de  $\text{CrO}_4^{2-}$ , así que los iones hidroxilo se intercambian y dirigen hacia el seno de la solución, lo mismo sucede para los grupos  $\text{H}^+$  presentes en la resina catiónica al ser intercambiados por el  $\text{K}^+$  presente en la solución (solución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) hasta llegar a un equilibrio. Hay que hacer notar además que en cuanto a las especies de Cr (VI) éstas se modifican acorde al pH, siendo que si bien se parte de  $\text{HCrO}_4^-$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$ , en la prueba con 2 g se alcanza un pH de 8.2, lo que significa que en solución se tiene alrededor de un 98% de la especie  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Al ver el gráfico de pH entonces, lo que se esperaría en primera instancia es que al intercambiarse las especies en utilizando resinas aniónicas y catiónicas, se debiera mantener el pH, por el equilibrio de protones y oxhidrilos, sin embargo ello no sucede, lo que indicaría una mayor afinidad de la resina por el protón respecto al  $\text{K}^+$ , no así las especies de Cr (VI) respecto a los oxhidrilos, permitiendo entonces que exista un aumento del pH en la solución al utilizar mayor cantidad de resina.

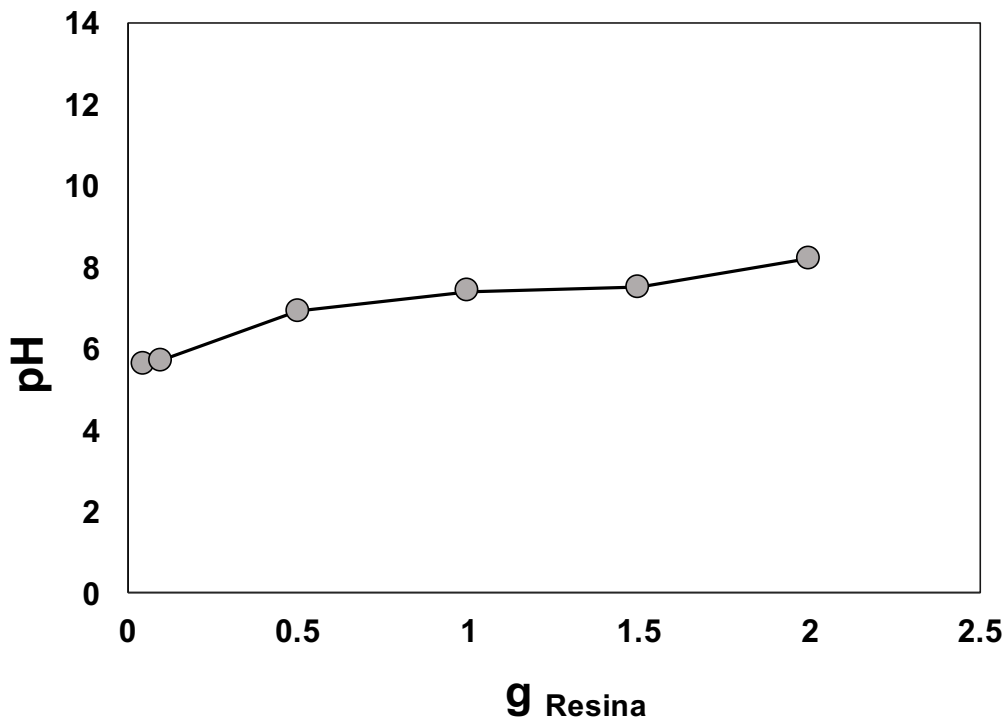


Figura 4-2 Prueba de Dosificación; cambio de pH respecto a masa de intercambiador iónico. pH inicial=5.6

#### 4.1.2 Isotermas de Adsorción

Los resultados de dosificación dieron pauta para poder determinar la capacidad máxima de intercambio iónico de la resina y describir el comportamiento de adsorción del Cromo (VI) sobre el lecho de resina mixto, para analizar el ajuste de las isotermas de adsorción se hizo aplicaron los modelos de isotermas de adsorción de Langmuir y Freudlinch. En la (Figura 4-3) se presenta el equilibrio entre las concentraciones de Cr (VI) en la fase líquida y sólida, como puede ser observado, un aumento en la concentración en la fase líquida será proporcional a un incremento en el valor de la concentración de la fase sólida, hasta llegar a un punto de equilibrio.

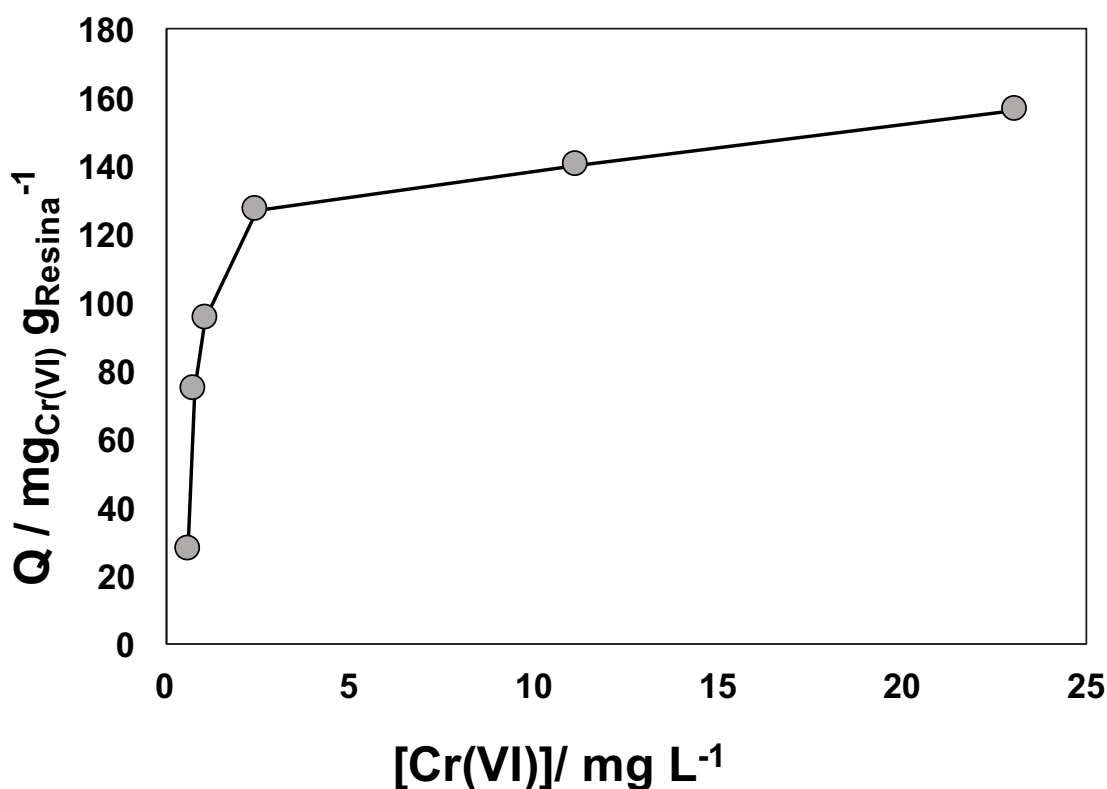


Figura 4-3 Equilibrio entre la [Cr (VI)] en resina vs [Cr (VI)] en solución.

Al observar el gráfico podemos ver que, en los tres primeros puntos  $Q = 27.85$ ,  $74.88$  y  $95.41$  respecto a la concentración de cromo hexavalente en la fase sólida conlleva a un incremento pausado en relación al valor de la concentración de la fase líquida, pero después de esto, surge un cambio de pendiente en el siguiente punto teniendo una concentración de  $127.10$  en la fase sólida respecto a un valor de  $2.46$  en la fase líquida, decayendo dicho comportamiento, aproximándose al equilibrio, en un valor

de 156.44 mg de Cromo (VI) por gramo de resina. Por otro lado, al realizar una categorización del tipo de isoterma presente, podemos corroborar que estamos tratando con una isoterma del Tipo I, es decir monomolecular, al tener esta una meseta horizontal, puede describirse mediante la ecuación de Langmuir, la cual hace referencia a un sistema monocapa con interacción de tipo quimisorción, lo que significaría una unión de tipo más fuerte, y por lo tanto difícil de regenerar.

El desarrollo de varios modelos para cuantificar la cantidad máxima de cromo (VI) que logra ser adsorbida por el área del adsorbente, en este sentido el lecho de resina mixta, consiste en graficar la concentración de soluto [Cr (VI)] en la fase sólida  $q_e$ , respecto a la concentración de Cr (VI) en la fase líquida o concentración en equilibrio  $C_e$ . Al ser obtenidos los datos a una temperatura de 25°C, el gráfico lleva por nombre isoterma de adsorción. Los modelos más distinguidos son el de Langmuir y Freundlich. La isoterma de adsorción obtenida en el presente estudio, para adsorción de cromo hexavalente sobre un lecho mixto de resinas, se ejemplifica en la (Figura 4-4), La isoterma fue examinada bajo el modelo de Langmuir en su forma lineal:  $1/q_e = 1/q_{máx} + 1/(q_{máx}K C_e)$ , los parámetros fueron obtenidos por medio de regresión lineal, tomando en cuenta el coeficiente de correlación lineal, con el cual obtuvimos un ajuste de  $R^2=0.998$ , donde  $q_e$  representa la concentración del adsorbato en el adsorbente,  $C_e$  la concentración en el líquido, ambos en equilibrio y  $q_{máx}$  define la máxima capacidad de adsorción del adsorbente. Este modelo considera que la energía de adsorción de cada molécula es independiente de la superficie del material y que además la adsorción solamente tiene lugar sobre algunos sitios y no hay interacción entre las moléculas. De la ecuación de la recta se obtuvo una  $q_{máx}= 161.29 \text{ mg Cr(VI) g}_{\text{Resina}}^{-1}$ ,  $K_L=3.41 \times 10^{-5} \text{ (L/g)}$ , constante de Langmuir, parámetro relacionado con la energía de adsorción el cual permite evaluar esta isoterma a partir del factor adimensional  $R_L$  regido por la siguiente ecuación:  $R_L=1/((1+ K_L) \cdot C_i)$  donde  $C_i$  representa la concentración inicial y que muestra un valor de  $7.25 \times 10^{-3} \text{ M}$  donde valores  $0 < R_L < 1$  muestran un sistema isotérmico favorable, por lo que el valor obtenido es  $R_L=1.0 \times 10^{-2}$ , siendo isotérmicamente favorable.

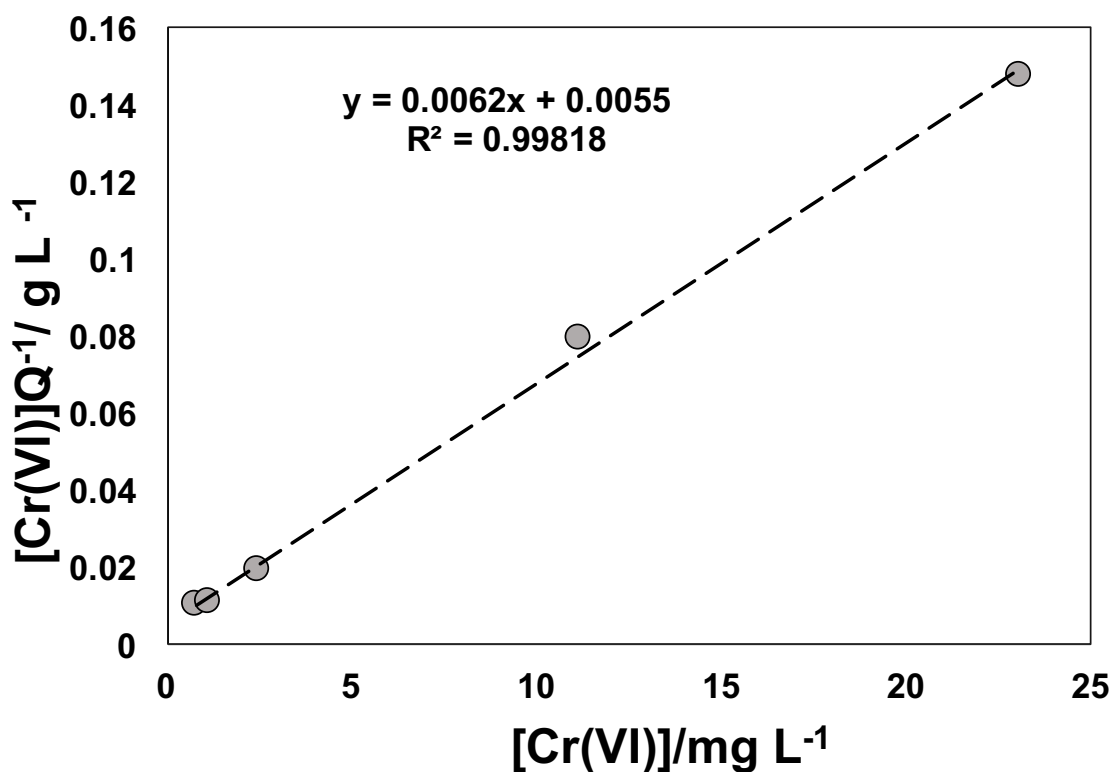


Figura 4-4 Isoterma de Langmuir para el análisis del proceso de intercambio de Cr (VI).

El estudio del comportamiento de la adsorción se ha fundamentado también en la isoterma de Freundlich de forma lineal, (Figura 4-5). El modelo de Freundlich fue evaluado utilizando la siguiente ecuación:  $\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e$ , donde los valores  $1/n$  y  $K_f$ , corresponden a la intensidad de adsorción y a la máxima capacidad de adsorción respectivamente; dichos valores fueron obtenidos con la ayuda de la pendiente e intersección de la línea recta, obteniendo un ajuste de  $R^2=0.856$ , cuyo ajuste se muestra menor que en el caso del modelo de Langmuir, los valores correspondientes encontrados fueron  $K_f$ : 7.08, referido a la constante de Freundlich y  $n= 5.28$ , en cuanto al significado de estos valores, para  $K_f$ , en un rango de 2-10 representa una buena intensidad de adsorción, por otro lado, un valor de  $n>1$ , 5.28, sugiere una interacción adsorbente-adsorbato de tipo física. Finalmente, la naturaleza heterogénea de la superficie del adsorbente es atribuida al valor de  $1/n$  la

cual nos muestra una distribución del tipo exponencial de la energía de los sitios de adsorción.

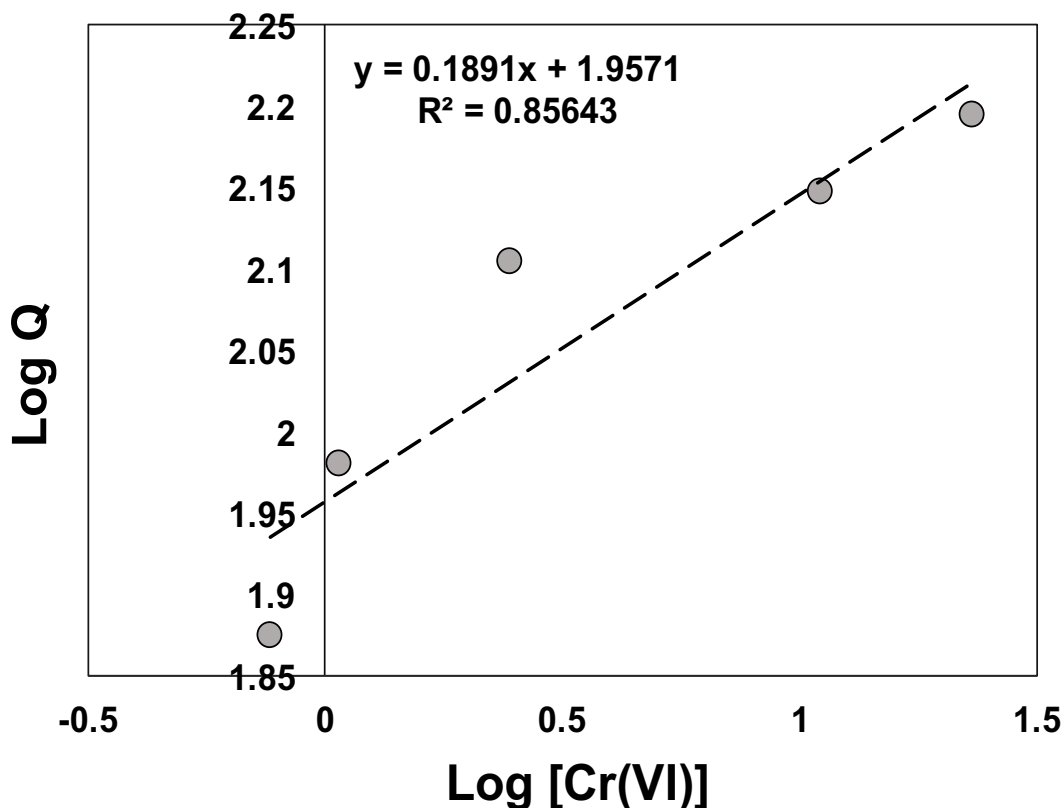


Figura 4-5 Isoterma de Freundlich para el análisis del proceso de intercambio de Cr (VI).

Los resultados han demostrado que el modelo de isoterma de Langmuir se ajusta mejor a los datos experimentales  $R^2=0.998$  en comparación con la isoterma de Freundlich  $R^2=0.856$ , lo que indica que la adsorción de cromo hexavalente el uso de resinas aniónicas y catiónicas corresponde a un tipo de “adsorción” en monocapa, lo que es de esperarse, pues al ser un intercambio iónico, indicaría únicamente el intercambio de un ion por otro presente en la matriz de la resina, sin interacción con otros iones de la solución a adsorberse sobre éstos. En la siguiente tabla se resumen los resultados por modelo (Tabla 4-2):

Tabla 4-2 Parámetros del modelo de isoterma para la adsorción de Cromo (VI) en un lecho mixto de resinas.

<b>Modelos de Isotermas</b>	<b>Parámetros</b>	<b>Valores</b>
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	161.29
	$K_L$ (L/g)	$3.41 \times 10^{-5}$
	$R_L$	$1.0 \times 10^{-2}$
	$R^2$	0.998
Freundlich	$K_F$ (mg/g) (L/mg)	7.08
	n	5.28
	$R^2$	0.856

### 4.1.3 Cinética de Intercambio Iónico

El análisis de la velocidad de intercambio iónico por medio de cinéticas se realizó para evaluar el tiempo en el que el cromo es removido de la solución en un sistema tipo batch. Como se observa en la (Figura 4-6) puede notarse que la solución de cromo hexavalente pierde cromo de la solución a una velocidad de 11.076 mg de cromo por minuto durante los primeros 5 minutos, posteriormente la remoción es gradual pues al cabo de 10 minutos se obtiene una remoción de 30.76 ppm, seguida de 23.076 mg de cromo en un tiempo de 15 minutos y así sucesivamente hasta alcanzar una remoción de 6.6 ppm en un tiempo de 30 minutos. Es así que a partir de este tiempo la velocidad de remoción decae, sin embargo, continúa bajando y para el cabo de 60 minutos se obtuvo una remoción casi total de Cromo (VI): 1.53 ppm y la remoción absoluta al cabo de 90 minutos, el experimento fue explorado hasta un tiempo de 2 horas. Lo anterior indicó que en un tiempo de 90 minutos se ha eliminado todo el cromo de la solución.

En el subsecuente apartado fue estudiada la variabilidad de la concentración de cromo hexavalente de la solución de acuerdo con la duración de contacto con el lecho de resina. Así como el impacto del pH, además del monitoreo de la intensidad de corriente eléctrica y el análisis de los cambios de conductividad en el sistema.



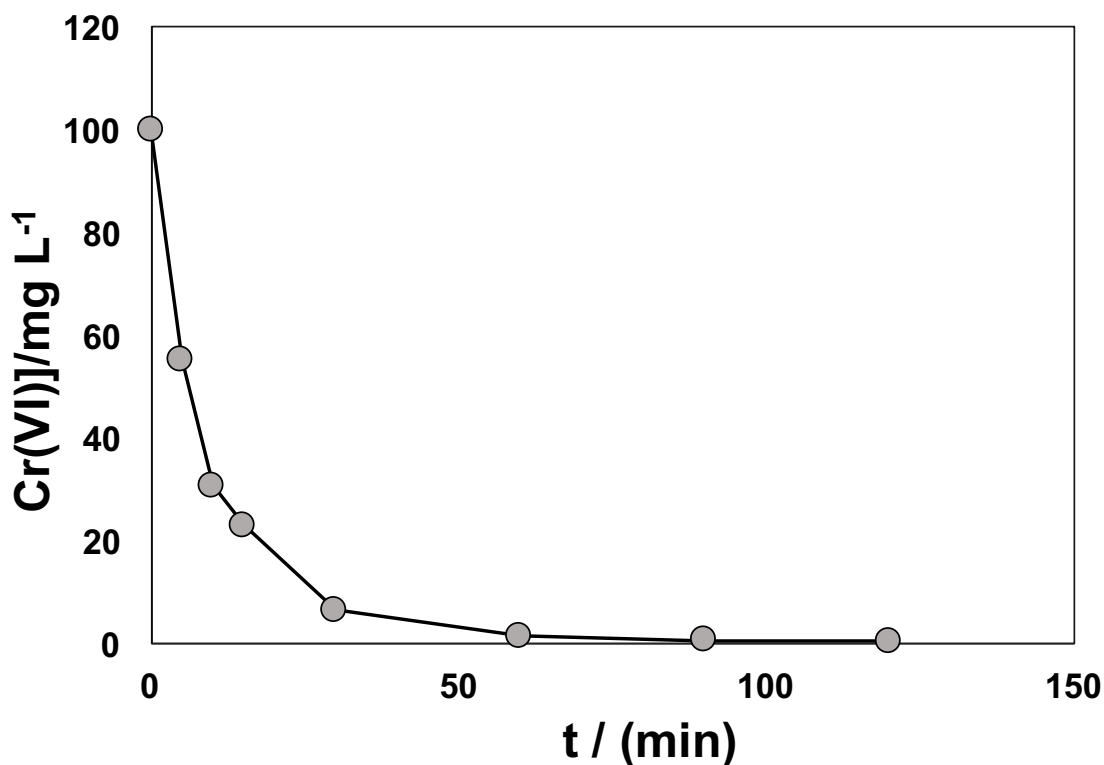


Figura 4-6 Prueba de Cinética, Concentración de Cromo (VI) con respecto al tiempo.

## 4.2 Electro-regeneración in-situ

Al aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos de una celda del tipo de Electrodeionización, se inicia el proceso de separación iónica, de esta manera los iones que se encuentran dentro del compartimento central: diluido, migran en sentido al campo eléctrico, atravesando las membranas de intercambio iónico y dejando el compartimento original para irse concentrando en los compartimentos aledaños. Los iones pueden moverse mediante 3 vías Wyllie et al. (1955), en la (Figura 4-7)

1. A través de la solución
2. A través del sólido, es decir los iones tienden a intercambiarse en el lecho de resina y luego van moviéndose a través del sólido, mediante un mecanismo de sustitución hasta llegar a la membrana
3. A través de una mezcla de ruta sólida-líquida

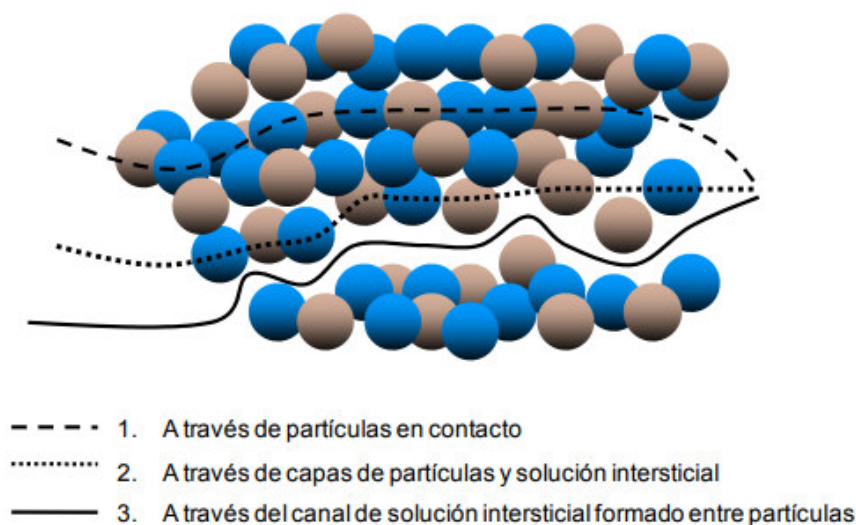


Figura 4-7 Modelo porous plug: a) Vías de conducción en un lecho de resina, b) Modelo simplificado por 3 elementos de conductancia Wyllie et al. (1955), imagen tomada de Alvarado (2014).

Es así que los iones se desplazan sobre la resina al ser esta su medio conductor, o bien a través de la solución. La ruta a través del sólido, se ha encontrado, según lo reportado por Alvarado et al. (2014), es la mayoritaria para un lecho de resina aniónica y catiónica ante un sistema de Cr (VI) como las condiciones experimentales de la presente tesis. Esta ruta iónica favorece al sistema desarrollar una velocidad mayor de propagación en contraste con la solución, al poseer una alta concentración de iones, y aunque su movilidad en el sólido es baja, el producto concentración-movilidad da como resultado una mucho más alta conducción iónica en fase sólida.

Ahora bien, en cuanto a la regeneración *in situ* de los intercambiadores iónicos se sabe que sucede cuando existe una interfaz catiónico-aniónica, puesto que el material de intercambio (resina), al realizar dicho intercambio de iones, provoca un agotamiento de la concentración de los mismos en la interfaz sólido-líquido produciendo con ello, que la intensidad de corriente impuesta en los electrodos, provoque la producción de iones del tipo  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$  *in situ* para remediar la carencia iónica de la interface.

Como se ha mencionado, para llevar a cabo los estudios de electro-regeneración se saturó la resina previamente con cromo hexavalente, para lograr notar si existía efectivamente una regeneración en el lecho de resina al aplicar una diferencia de potencial y evitar el confundirlo con el proceso de intercambio iónico, es decir, se

saturó el lecho y se monitoreó que efectivamente hubiese decremento en la concentración de la solución circulada. Lo anterior se exploró al pH normal de la solución y a un pH=2 en el canal del diluido para evaluar la posibilidad de mejora en la regeneración.

#### **4.2.1 Electroregeneración a pH 2**

Al comenzar el proceso de electro-regeneración, mediante el sistema de electro deionización, (Figura 4-8), se observa la cinética de concentración de cromo hexavalente a través del tiempo, donde al contar con un lecho previamente saturado podemos verificar cómo la concentración de cromo en el diluido va disminuyendo, lo que significa que, pese a la saturación del lecho, los iones de cromo hexavalente se mueven de compartimento. Pues durante los primeros 10 minutos la velocidad de remoción de cromo hexavalente es de 6.292 mg de cromo por minuto, pasado este tiempo hay un cambio de pendiente donde se observa que la velocidad de remoción comienza a ser gradual, aun así, al cabo de 120 minutos se obtuvo una remoción del 98.54% de cromo, para finalmente en el minuto 180 obtener una remoción total de cromo.

No obstante, al observar el compartimento del concentrado (Figura 4-8) observamos que tiene la tendencia a aumentar la concentración como es de esperarse, superando en todo el intervalo las 100 ppm de cromo original, ya que durante los primeros 60 minutos la concentración de Cr (VI) se mantiene en 105.54 ppm, para posteriormente bajar a 102.39 mg/L de cromo en el minuto 180, lo anterior puede ser producto de que el cromo este permaneciendo en la membrana de intercambio iónico, pues al contar con una extensa superficie puede nidificar iones.

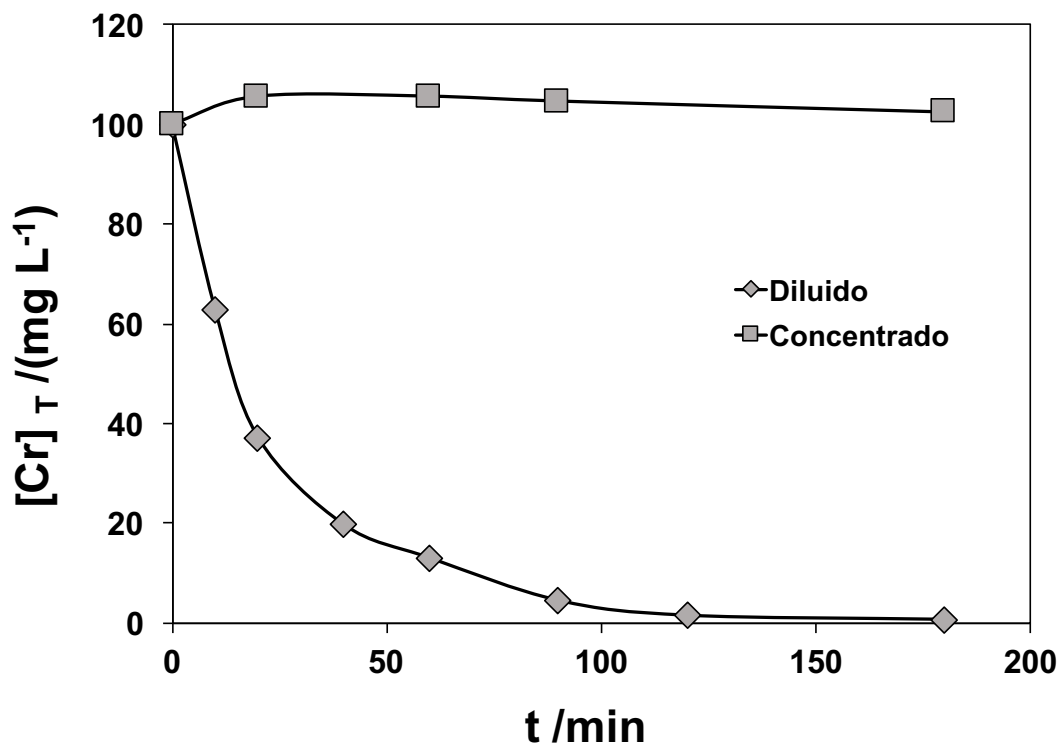


Figura 4-8 Cinética de concentración de cromo con respecto al tiempo en el sistema de electrodeionización; pH=2.

En la (Figura 4-9) se presenta la variación de pH en los compartimentos de diluido y concentrado. En este aspecto, se observa que para el compartimento del diluido el incremento es progresivo, si bien, se comenzó con un pH=2 y al cabo de tres horas este aumentó gradualmente a un pH=4.36, siguiendo una tendencia a la alcalinidad. Lo anterior es una respuesta a la eliminación de iones, en donde el ión con mayor movilidad es el protón,  $H^+$ , responsable de la acidez del sistema, por lo que al cabo del tiempo el pH tiende a elevarse como respuesta a la pérdida protónica en el canal del diluido. Además, al contar con numerosas interfaces aniónica-catiónica, la producción de hidrólisis de agua abarca un sitio en ellas, originando iones  $OH^-$  y  $H^+$ , los cuales no alteran el pH, pero si proceden en parte de la regeneración del lecho de resina. Por otro lado, en el canal del concentrado se aprecia que el pH aumenta solo pasando de un pH=4.9 a un pH=6.27 al término de la prueba con una duración de 180 minutos, esto como resultado de la concentración de especies.

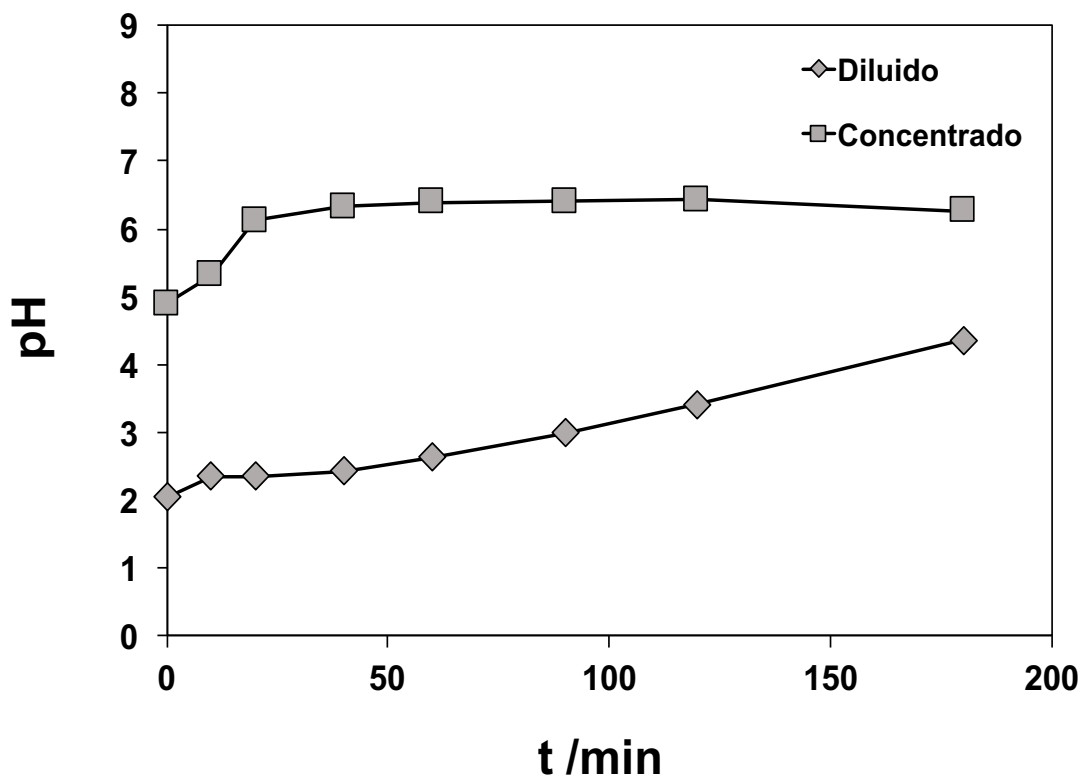


Figura 4-9 Variación del pH en los compartimentos de Diluido y Concentrado durante la cinética de remoción de cromo seis en la celda EDI.

En la (Figura 4-10) se muestra el seguimiento de la intensidad de corriente eléctrica durante el proceso. En el primer periodo comprendido por un tiempo de 20 minutos, a saber, etapa en la que hay una mayor remoción de cromo hexavalente (de 100 ppm a 37.17 ppm), se presenta un decaimiento de la velocidad del transporte de carga (I), en respuesta a que dicho compartimento se incita a la remoción de iones y es resultado de la pérdida de iones en la solución. Sin embargo, de inmediato aumenta drásticamente hasta llegar a un tiempo de 40 minutos, dicho punto puede deberse a la regeneración del lecho, pues la alta transferencia de carga significa un aumento en la cantidad de iones disponibles para el transporte, por consiguiente, en el apartado del diluido se genera la electrólisis de  $H_2O$ , produciéndose  $H^+$  y  $OH^-$  y con ello aumentando la velocidad de transporte de carga en el sistema. Luego de este tiempo la intensidad de corriente decrece drásticamente hasta el término de la prueba, esto como resultado nuevamente de la pérdida de iones en la solución.

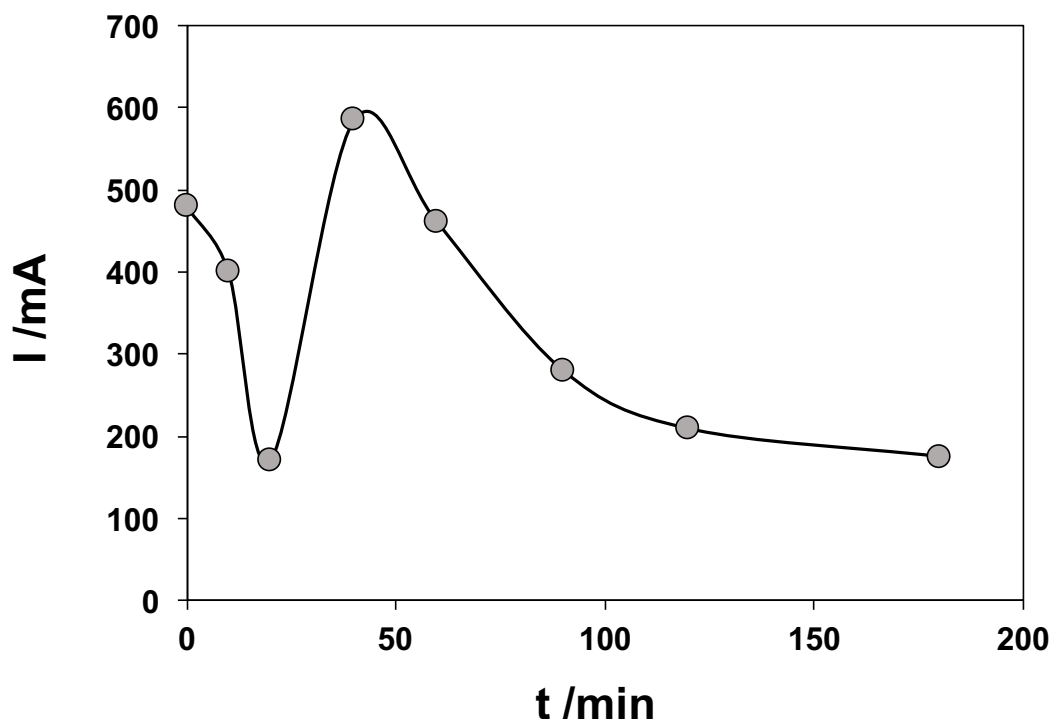


Figura 4-10 Monitoreo de la intensidad de corriente en el sistema durante la cinética de remoción de cromo hexavalente en la celda EDI.

Ahora bien, cuando la concentración disminuye o aumenta, la conductividad también, como se puede observar en la gráfica (Figura 4-11), ya que esta es un reflejo de la concentración de iones en solución. Al observar las variaciones en la conductividad del sistema, logramos ver que efectivamente el diluido se va desprendiendo de iones hasta llegar a una situación de ultra pureza del efluente. Pues se comienza con un valor de conductividad igual a  $8000 \mu\text{S cm}^{-1}$ , el cual decrece drásticamente al cabo de 1 hora dando como valor de conductividad  $3200 \mu\text{S cm}^{-1}$  hasta alcanzar un valor de conductividad de  $720 \mu\text{S cm}^{-1}$  al cabo de dos horas, y  $0.0 \mu\text{S cm}^{-1}$  a las 3 horas.

Análogamente, el comportamiento del concentrado es diferente, pues este efectivamente con el paso del tiempo incrementa su valor en conductividad, pasando de  $260 \mu\text{S cm}^{-1}$  a  $3400 \mu\text{S cm}^{-1}$  al cabo de los primeros 20 minutos, para posteriormente seguir en aumento hasta alcanzar una conductividad de  $3600 \mu\text{S cm}^{-1}$  al término de la prueba con una duración de 3 horas. Por consiguiente, se puede observar que existe una mayor facilidad para el transporte de oxhidrilos mediante la

membrana aniónica que el propio anión [Cr (VI)], es por ello que el efecto en la concentración de oxhidrilos es apreciable tanto en el pH como en la conductividad.

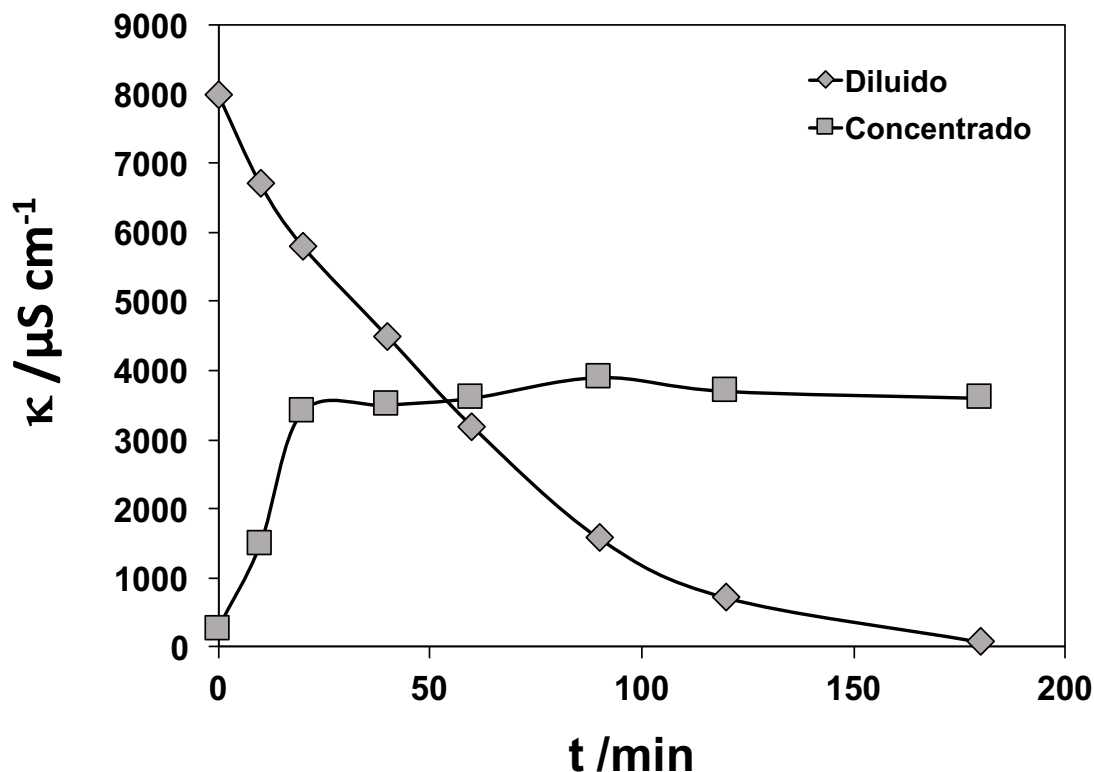


Figura 4-11 Cambios en la conductividad en ambos compartimentos (diluido, concentrado) durante la cinética de remoción de cromo hexavalente en la celda EDI.

#### 4.2.2 Electroregeneración a pH 5

Como puede verse en la (Figura 4-12) el diluido mantiene una velocidad de remoción de 3 mg de cromo por minuto en los primeros diez minutos, posteriormente existe un cambio de pendiente donde la remoción de cromo hexavalente es menor, pero al observar el gráfico vemos que en el periodo de 60 minutos la remoción de cromo es casi total, llegando a un tiempo de 90 minutos donde se logra remover todo el cromo presente en la solución.

En contraste, al observar en el mismo gráfico (Figura 4-12) el comportamiento del concentrado, se aprecia una tendencia un tanto errante, pues podemos notar la existencia de máximos y mínimos en la concentración de cromo durante el periodo

de prueba donde esta no supera una concentración mayor a los  $100 \text{ mgL}^{-1}$  de cromo original. La respuesta a la tendencia que sigue el concentrado es que el cromo permanece en la membrana de intercambio iónico, pues el sentido del campo eléctrico lo conduce a la membrana y esta al contar con una superficie extensa tiene la capacidad de anidar los iones de cromo. Por otro lado, es evidente que se encuentran aniones de cromo del concentrado que deben estarse intercambiando en la membrana.

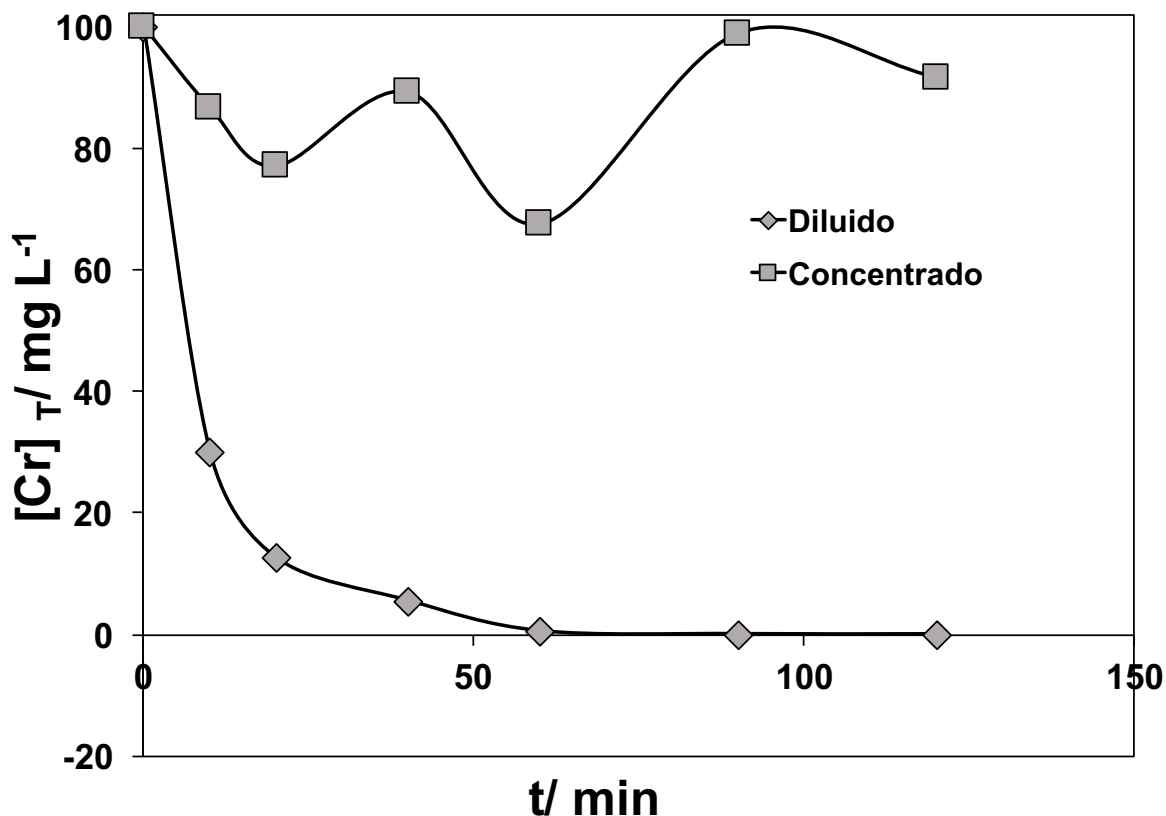
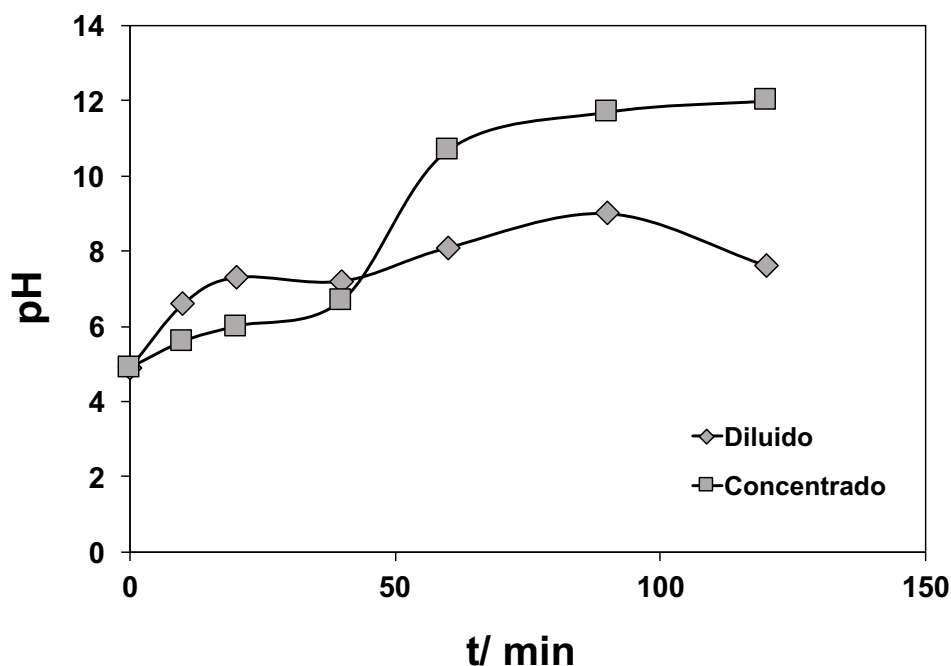


Figura 4-12 Cinética de concentración de cromo con respecto al tiempo en el sistema de electrodeionización;  $\text{pH}=5$ .

En la (Figura 4-13) es presentada la variabilidad en el pH en los compartimentos tanto de diluido como de concentrado. Al observar el comportamiento del diluido podemos notar que este durante un intervalo de tiempo de 0 a 40 minutos incrementa gradualmente, pues pasa de un  $\text{pH}=5$  a un  $\text{pH}=7.2$ , luego continúa aumentando hasta un lapso de tiempo de 60 minutos alcanzando un pH alcalino igual a 8.1 para el tercer periodo con una duración de 90 minutos el pH es elevado a 9.0 observando que sigue conservando la tendencia a la alcalinidad, finalmente en el minuto 120 este disminuye su pH a 7.6. En consecuencia, se observa claramente que lo anterior es producto



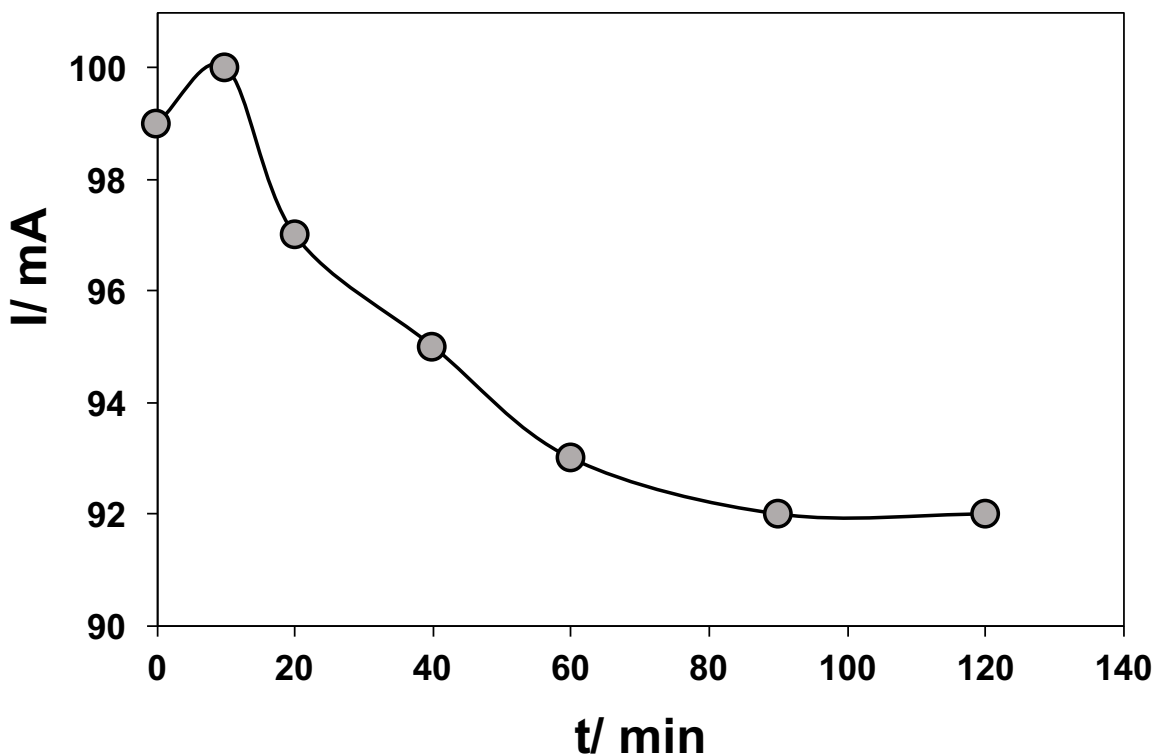
primeramente de la eliminación de cromo hexavalente en el compartimento del diluido, el cual le da el carácter ácido a la solución alrededor de (4.9) por lo que al ser removido le confiere un carácter básico, es decir, un pH neutro ( $H_2O$ ). Además, la tendencia de alcalinidad en el diluido nos indica que efectivamente existen indicios de que hay electro-regeneración en las resinas, de ser así, hay tendencia en la formación de oxhidrilos y protones, los cuales ante el campo eléctrico cargado se desplazarán al concentrado, en el caso del oxhidrilo, y compartimento electródico en el caso del protón, pero, al contar con una mayor movilidad el protón se moverá preferentemente antes que el potasio, el cual es proveniente de la solución ( $K_2Cr_2O_7$ ), es por ello, la tendencia a la alcalinidad en el diluido como respuesta a dicha compensación. Conforme a lo previo, se entiende por qué el caso del concentrado se va alcalinizando, pues el oxhidrilo proveniente de la electro-regeneración de las resinas se va concentrando en dicho compartimento, haciendo pasar a este de un pH ácido inicial igual a 5 a un pH básico final de 12, el cual fue aumentando al durante el periodo de prueba (2 horas).



*Figura 4-13 Variación del pH en compartimento diluido y concentrado durante la cinética de remoción de cromo hexavalente en la celda de electrodeionización.*

Para el caso de la (Figura 4-14) se presenta el seguimiento que se le dio a la intensidad de corriente eléctrica durante el proceso de electro-regeneración de las resinas. Se puede observar que, durante el primer periodo (10 minutos), es decir,

donde se encuentra la mayor velocidad de remoción de cromo (de 100 ppm a 30 ppm), hay un incremento de corriente, puesto que, la caída de concentración es producto de la electro-regeneración y de la necesidad del sistema a transportar carga, por lo que en el diluido se producirá la electrólisis del agua, la cual dará origen a la formación de  $H^+$  y  $OH^-$ , promoviendo con ello la velocidad de transporte de carga en el sistema. Al término de este primer periodo se observa como la intensidad de corriente disminuye pasando de 100 mA hasta 92 mA al término de la prueba (2 horas), lo anterior en respuesta a la pérdida de iones en la solución.

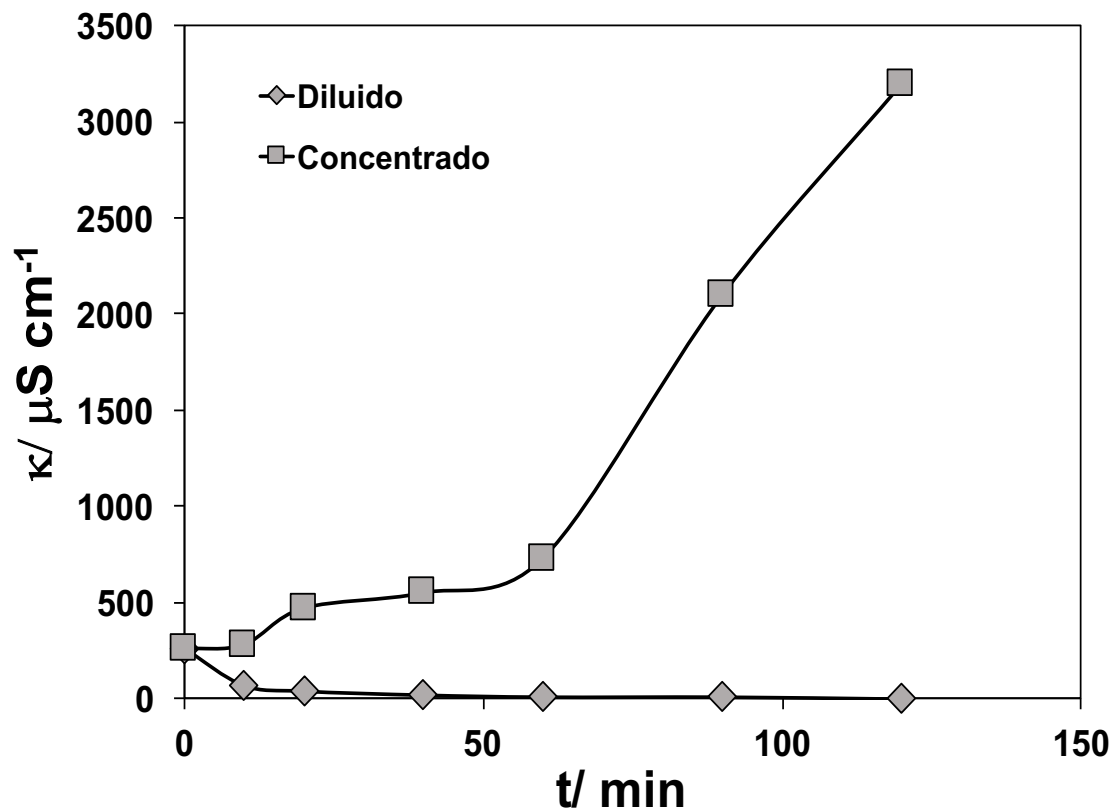


*Figura 4-14 Monitoreo de la intensidad de corriente en el sistema durante la cinética de remoción de cromo hexavalente en la celda EDI.*

Finalmente, se presentan los cambios en la conductividad del sistema (Figura 4-15) donde se puede apreciar que efectivamente el diluido se va despojando de iones hasta llegar a una situación de ultrapureza del efluente, pues si bien en el tiempo 0 comienza con una conductividad de  $260 \mu S cm^{-1}$  al cabo de los primeros 20 minutos

su conductividad disminuye a  $40 \mu\text{S cm}^{-1}$ , posteriormente sigue bajando hasta llegar a  $0 \mu\text{S cm}^{-1}$  en un tiempo de 12 horas.

Por otro lado, para el caso del compartimento del concentrado podemos notar que este inicialmente tiene una conductividad igual a  $260 \mu\text{S cm}^{-1}$  incrementando de manera gradual hasta un segundo periodo de 60 minutos donde su conductividad llega a los  $730 \mu\text{S cm}^{-1}$  para finalmente realizar un pendiente y elevar su conductividad hasta  $3200 \mu\text{S cm}^{-1}$  en un lapso de 2 horas. Esto indica una mayor facilidad para el transporte de oxhidrilos por medio de la membrana aniónica que el propio cromo hexavalente (anión), es así que podemos observar mediante la variabilidad de pH y conductividad el efecto de la concentración de oxhidrilos en nuestra solución de trabajo.



*Figura 4-15 Cambios en la conductividad en el compartimento del diluido y concentrado durante la cinética de remoción de cromo hexavalente en la celda de EDI.*

## **Conclusiones**

Dentro del sistema de electro-regeneración se hace circular una masa de 11 gramos de lecho mixto de resina, lo que significa 5.5 g de resina aniónica encargada de ser la vía para que las especies de cromo hexavalente puedan ser intercambiadas. La resina aniónica contó con una capacidad de 161.29 mg de Cr (VI) por gramo de resina, lo que significa que dentro de la celda de electrodeionización el lecho de resina contaba con sitios disponibles para captar 887 mg de Cr (VI). La solución trabajada poseía un total de 20 mg de Cromo hexavalente (100 ppm, 200 mL tratados), es decir, que el lecho cuenta con una gran capacidad de sitios para poder dar lugar al intercambio a través de éste.

De acuerdo a los objetivos, se logró demostrar que existe regeneración del lecho al notar que, pese a un lecho saturado, la concentración del efluente va disminuyendo hasta la remoción total del cromo hexavalente de la solución, la meta que se tenía

considerada en el trabajo. Esta disminución de la concentración se atribuye totalmente a la electrodeionización, es decir, la regeneración del lecho, descartándose la posibilidad del proceso de electrodiálisis; transporte generado únicamente por la solución, ya que de ser así este llevaría un lapso de 7 horas a las condiciones presentes en esta investigación, estudios previamente reportado por otros trabajos, Alvarado (2014). Por lo que se puede constatar que efectivamente la resina se está regenerando.

Al observar los cambios en el pH, en conjunto con los cambios en la velocidad de transferencia de carga (Intensidad de corriente), los cuales fueron más marcados en la experimentación realizada a un pH igual a 5 y las variaciones en la conductividad del sistema, son indicativos de que efectivamente la electrolisis del agua surge, pues claramente hay presencia de protones y oxhidrilos, constatando con ello la electroregeneración en el lecho de resina (compartimento diluido), además de obtener una mayor remoción de cromo en el sistema en un tiempo de 2 horas.

Por otro lado, los resultados a distinto pH, son un indicativo de que la regeneración del lecho mixto de resina se verá mayormente favorecida con una conductividad baja, ya que un aumento de esta retrasa la regeneración.

## **Bibliografía**

Alvarado L., Chen, A. (2014). Electrodeionization: Principles, Strategies and Applications. *Electrochimica Acta*, 132.

Alvarado Montalvo, L. G. (2014). *Mecanismo de Electrodeionización Aplicado a la Remoción de Cromo Hexavalente*. Publicia: España. **ISBN: 978-3-639-55148-8**, p. 184.

Ana Alvarado Gámez, R. B. (2002). El cromo como elemento esencial en los humanos. *Revista Costarricense de Ciencias Médicas*, 23(1).

Avila, B. R. (2014). *El intercambio iónico, su descripción y comportamiento químico*. Tesis Licenciatura, Instituto Politécnico Nacional, Ingeniería Química Industrial, México D. F.

Bockris, J. O. (1979). *Electroquímica Moderna*. Reverte: Filadelfia. P. 675

Dardel, F. d. (2020). *El intercambio iónico*. Métodos de regeneración de una columna de intercambio iónico: [http://dardel.info/IX/processes/regeneration\\_ES.html](http://dardel.info/IX/processes/regeneration_ES.html)

Diego Ivan Caviedes Rubio, R. A. (2015). Treatments for Removal of Heavy Metals Commonly Found in Industrial Wastewater. A Review. *Revista Ingeniería y Región*, 73(90).

Dohyeon Lee, J.-Y. L.-H. (2017). Investigation of the performance determinants in the treatment of arsenic-contaminated water by continuous electrodeionization. *Separation and Purification Technology*, 179, 381-392.

Electroquímica, S. M. (1997). *XII Congreso Nacional SMEQ*. Sociedad Mexicana de Electroquímica, Guanajuato.

Elika. (2014). Obtenido de Fundación Vasca para la Seguridad Agroalimentaria: [http://www.elika.net/datos/pdfs\\_agrupados/Documento145/30.Cromo.pdf](http://www.elika.net/datos/pdfs_agrupados/Documento145/30.Cromo.pdf)

Evitech, c. (s.f.). *Ingeniería Ambiental*. (S. i. treatment, Productor) Tratamiento de Aguas Residuales, Efluentes y Aire al Servicio del Medio Ambiente.: <https://blog.condorchem.com/eliminacion-de-metales-pesados-de-un-efluente-industrial-mediante-electrocoagulacion/>

Fecyt (2001). Obtenido de Tecnociencia; Especial resinas de intercambio iónico: <http://www.fecyt.es/>

Frías, M. (2011). *Metales en los Efluentes Líquidos Industriales*. Tesis Licenciatura, Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Zaragoza, Ingeniería Industrial, Zaragoza.

Ganzi, Y. E. (1987). High purity water by electrodeionization performance of the lonpure continuous deionization system. *Ultrapure Water*, 43(50).

García, F. A. (2009). *Combinación de Electrodialisis, Intercambio Iónico y Ósmosis Inversa para la Desnitrificación de Aguas Potencialmente Potables*. Tesis Maestría, CONACYT, cideteq, Santiago de Querétaro.

Griffin, C. (1991). Advancements in the use of continuous deionization in the production of high-purity water. *Ultrapure Water*. *Ultrapure Water*, 52: 59.

G. Wenten, K. K. (October de 2020). Novel ionic separation mechanisms in electrically driven membrane processes. *Advances in colloid and interface science*, 284, 102-269.

Inditex. (2015). *Intercambio Iónico (FT-TER-006)*. Fichas Técnicas, Universidad de Coruña, Water and Environmental Engineering Group.

Izquierdo José Felipe, F. C. (2004). *Cinética de las Reacciones Químicas*. Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia. Universidad de Barcelona.

Kasalab. (2018). *Como hacer la regeneración de resinas de intercambio iónico en un desionizador de agua*. (KASALAB, Productor) Obtenido de KASABLOG: <https://www.kasalab.com/como-hacer-la-regeneracion-de-resinas-de-intercambio-ionico-en-un-desionizador-de-agua/>

López, A. N. (2018). *Evaluación de dos resinas aniónicas en el proceso de electrodesionización para la remoción de arsénico en aguas sintéticas*. Tesis Maestría en Ciencias, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Ciudad de México.



M, D. (2005). Ion exchange and solvent extraction. En *Chemistry and Industry* (págs. 23-21-28).

M. Arauzo, M. R. (2008). Contaminación por cromo en el agua intersticial, en el agua de cauce y en los sedimentos del río Jarama. *C.S.I.C.*

M.E. Henry Bergman, T. L. (2009). Feasibility studies of discontinuous electro-regeneration processes in environmentally-friendly plating for chromate separation from a binary system. *Electrochimica Acta*, 54(9), 2417-2424.

Medina, E. C. (2008). Estudio de la Adsorción de Cromo Hexavalente Utilizando como biomaterial la Ectodermis de Opuntia. *Quivera*, 1.

Meng, H., Peng, C., Song, S, and Deng, D. (2004) Electro-regeneration mechanism of ion exchange resin in electrodeionization. *Surface Rev. and Letters*, 11 (6), 599-605

Mohammad A. Al-Ghouti, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393.

NOM-001-SEMARNAT-1996. (1996). *Límites Máximos Permisibles de Contaminantes en las Descargas de Aguas Residuales y Bienes Nacionales.*

NOM-002-SEMARNAT-1996. (1996). *Límites Máximos Permisibles de Contaminantes en las Descargas de Aguas Residuales a los Sistemas de Alcantarillado Urbano o Municipal.*

Oruna, J. C. (2012). Obtención de agua ultrapura en la industria mediante intercambio iónico. *Revista Académico de Ingeniería*, 59(70).

Pérez, F. E. (2006). *Diseño y construcción de un desmineralizador de lecho múltiple.* Universidad de Guayaquil, Facultad de Ingeniería Química.

Porras, A. C. (2010). *Descripción De La Nocividad Del Cromo Proveniente De La Industria Curtiembre Y De Las Posibles Formas De Removerlo. Ingenierías Universidad de Medellín*, 9(17), 41-50.

R.M.Á, G. (2006). *Intercambio Iónico*. Universidad Autónoma de Madrid.

Ricardo R. Azario, S. A. (2010). Efecto del Cromo Hexavalente y Trivalente sobre el Crecimiento de *Escherichia coli* ATCC 35218. *Química y Aplicaciones*, 21(1-2010), 51-56.

Rivandenerira, E. N. (2009). *Optimización del proceso de regeneración de resinas de intercambio iónico para ser utilizadas en el desmineralizador de agua de refinería estatal esmeraldas*. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Ecuador.

Rivas, C. F. (2014). Isoterma de Langmuir y Freudlinch como Modelos para la Adsorción de Componentes de Ácido Nucleico sobre WO<sub>3</sub>. *Saber, Universidad de Oriente*, 43(49).

Santamaría, K. A. (2013). *Evaluación Del Proceso Tecnológico De Producción De Agua Desionizada Y El Procedimiento Para La Regeneración De Las Resinas De Intercambio Iónico En Una Empresa Agroindustrial*. Tesis Licenciatura, Escuela de Ingeniería química, Facultad de Química, San José, Costa Rica.

Sanz Joan, L. G. (2006). Producción de Agua de alta Pureza: Electrodesionización en Continuo (CEDI). *Veolia Water Systems Ibérica*, 80(17).

Sanz, I. G. (Mayo de 2011). Electrodesionización en Continuo (CEDI) para aplicaciones industriales: calderas de alta presión. *VEOLIA WATER; Solutions and Technologies*.

T., E. L. (2008). Estudio cinético e isotermas de adsorción de Ni(II) y Zn (II) utilizando biomasa de alga *Chlorella sp.* inmovilizada. *Ciencia UANL*, XI(2).

Vassallo, L. (2008). *Yacimiento Minerales METÁLICOS* (4<sup>a</sup> ed.). México.

Vento Grupo. (18 de Mayo de 2018). Recuperado el 22 de Octubre de 2020, de Diseño y Fabricación de Maquinaria Industrial: <http://evaporadoresindustriales.grupovento.com/eliminacion-de-metales-pesados-en-efluentes-industriales/>

Walter J. Weber, J. (1979). *Control de la calidad del agua; Procesos Fisicoquímicos*. México: REVERTÉ.

Wyllie M. R. J., Sauer, M. C., Southwick, P.F. and Spriegler, K. S. (1995) Electrical Conductance of porous plugs. Ion exchange resin-solution systems. *Industrial and Engineering Chemistry*, 47(10), 2187-2193.

Wood Jonathan, J. G. (2010). Production of ultrapure water by continuous electrodeionization. *Desalination*, 250(3), 973-976.

Yunqing Xing, X. C. (2007). Intercambio de iones eléctricamente regenerado para la eliminación y recuperación de Cr (VI) de aguas residuales. *Environmetal Science and Technology*, 41(4), 1439-1443.

Zagorodni, A. A. (2007). *Ion Exchange Materials Properties and Applications* (Vol. 17). ELSEVIER.

Zhaoyang Zhang, D. L. (2014). Separation and recovery of Cr(III) and Cr(VI) using electrodeionization as an efficient approach. *Separation and Purification Technology*, 137, 86-93.

## **Anexos**



## **Anexo I. Contribuciones científicas durante la formación a nivel licenciatura**

D. M. Vargas Aguilera<sup>1</sup>, C. Zúñiga Chacón<sup>2</sup>, G. Vázquez Rodríguez<sup>3</sup>, B. Ruiz Camacho<sup>4</sup>, J. C Baltazar Vera<sup>1</sup>, M. Caudillo González<sup>1</sup>, L.G. Alvarado Montalvo<sup>1</sup>. "Electro-Regeneration of Ion Exchange Resins Used in Hexavalent Chrome Removal". Abstract of the 35th Annual meeting of the International Society of Electrochemistry, (2020).