

CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN EN AGUAS RESIDUALES DE CURTIEMBRES, MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON TiO_2 .

Marco Masabanda, R. Caleb Echegaray Aveiga, Andrea Alegría Bartolomé

Universidad de la Fuerzas Armadas, ESPE. Sangolquí, Ecuador.

Resumen

Esta investigación tiene como propósito estudiar la degradación de Cromo total en aguas residuales de la industria de cuero, empleando un prototipo de colector cilíndrico parabólico y Dióxido de Titanio como fotocatalizador, donde se presentó mayor remoción de contaminante cuando la fuente de energía (sol) para activar el fotocatalizador alcanzó una radiación promedio de , resultando un 62.05% de abatimiento de contaminante. Los resultados de la investigación muestran la estrecha relación existente entre el fotocatalizador y la luz solar como fuente de radiación fotónica, además de ser la degradación fotocatalítica una técnica muy eficaz.

Palabras Claves. Fotocatalizador, Cromo, Dióxido de Titanio, Radiación Solar.

Abstract

This research aims to study the degradation of total chromium in waste water from the leather industry, using a prototype parabolic cylindrical collector and Titanium Dioxide as a photocatalyst, where more pollutant removal occurred when the energy source (sun) for activating the photocatalyst reached an average radiation of, resulting in a 62.05% of pollutant depletion. The results of the research demonstrate the close relationship between photocatalyst and sunlight as a source of photonic radiation, in addition to being photocatalytic degradation a very efficient technique.

Keywords. Photocatalyst, Chromium, Titanium Dioxide, Solar Radiation.

1. Introducción

En la industria de curtiduría se utilizan agentes químicos para la obtención de cuero proveniente de las pieles de animales, los cuales salen en las aguas residuales del proceso hacia los ríos, quebradas o alcantarillado, causando gran polución de los mismos (Rosero C. et.al., 2015; Suárez, 2012). Actualmente, las aguas residuales obtenidas en la industria de curtiembres son objeto de estudio, por su alto contenido de Cromo en la etapa de curtido.

En el Ecuador destaca la industria de cuero que se encuentra concentrada en la provincia de Tungurahua (ver Figura 1), siendo en Ambato una de las actividades productivas más representativas en la región (López, 2011). El principal inconveniente en esta industria es la generación de residuos y las descargas líquidas vertidas directamente en los cuerpos de agua dulce (Peñaflor R. et.al., 2014) , lo que ha motivado la realización de varios estudios que ayudan a visualizar la problemática de las aguas industriales producto del proceso de curtido.

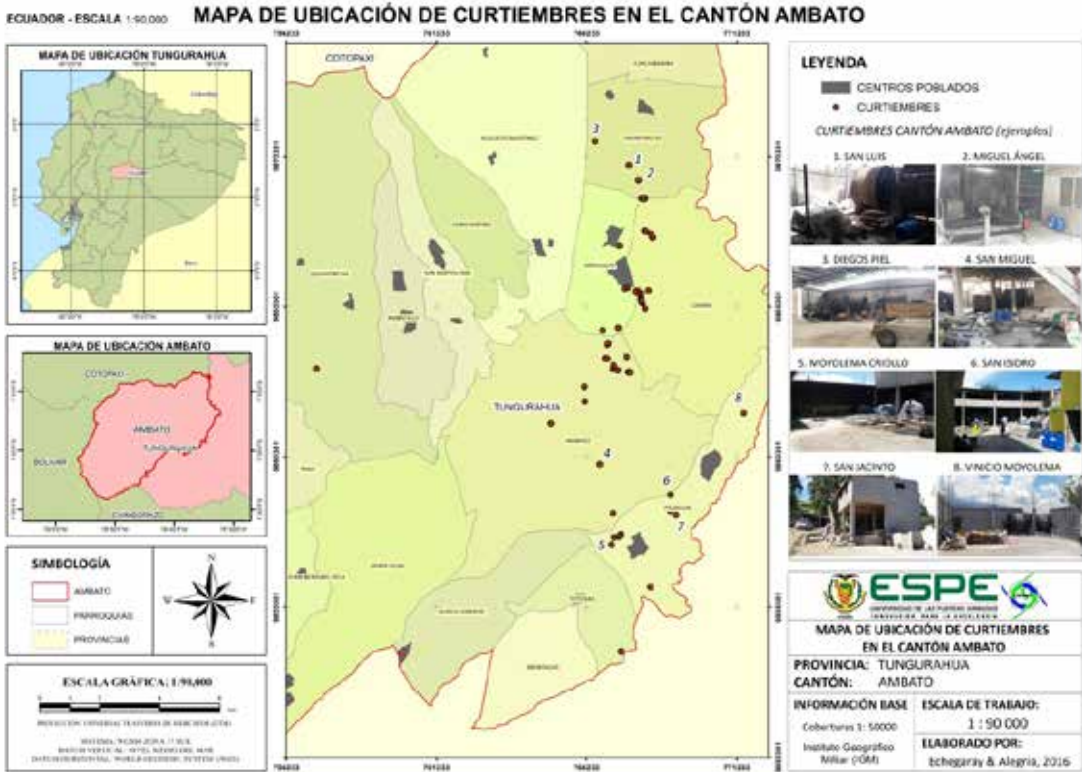


Figura 1. Mapa de localización de la industria de cuero en el cantón Ambato.

En la provincia del Tungurahua, las curtiembres son una actividad económica muy importante. Se estima que el 80% de las curtiembres totales del Ecuador se encuentran en esta zona; por tanto, además de ser una fuente de trabajo para la población, también es fuente generadora de contaminación ambiental. Esto se debe al inadecuado seguimiento y funcionamiento de los procesos presentes en el tratamiento de aguas residuales. Resulta de gran importancia invertir en el desarrollo de nuevas tecnologías para mejorar el control de los efluentes vertidos por la industria del cuero, extraer los metales empleados, tratarlos y buscar técnicas para su reutilización. (Da Costa, 1994; Higuera O. et.al., 2002)

Para tratar aguas residuales de curtiembres, por lo general se utilizan tratamientos primarios y secundarios. Dentro del tratamiento primario constituyen operaciones unitarias de sedimentación primaria, tamizado, coagulación-floculación, flotación y sedimentación secundaria. Este tipo de tratamiento es necesario para aquellos procesos de pelambre y de curtido, debido a la alta presencia de carga contaminante de materia orgánica, sólidos suspendidos, sulfuros, y cromo, entre otros (Muñoz M. et.al., 2007).

2. Tecnología fotoquímica

La reordenación o redistribución de los átomos para formar nuevas moléculas es proceso de generación de una reacción química. Para estudiar este comportamiento trascendental para el entendimiento de la naturaleza, se deben considerar los mecanismos, cambios físicos y energéticos que se efectúan y la velocidad de reacción. (Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas,

2002). Al utilizar como un agente acelerador de la reacción, lo que obtenemos es una reacción química heterogénea catalizada. El actúa como sustancia que aumenta la velocidad de reacción y ésta no es consumida (Izquierdo J. et.al., 2004).

2.1. Oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (PAOs, TAOs) pueden darse en presencia de luz solar y tienen la capacidad de usar especies transitorias (radical hidroxilo), que brindan una buena efectividad para la oxidación de materia orgánica (Domènech X. et.al., 2001). En la fotocatalisis heterogénea se suele recurrir a reductores químicos que permiten transformaciones en contaminantes tóxicos pocos susceptibles a la oxidación (Glaze W. et.al., 1987). El potencial de reducción, o capacidad de los elementos para aceptar electrones o reducirse, permite producir una reacción de manera espontánea, cuya eficiencia se ampara en la termodinámica (Chang, 2002).

2.2. Velocidad de reacción

El valor de velocidad de reacción se obtiene de la variación de concentraciones en una reacción específica en un intervalo de tiempo. La velocidad de reacción depende de la temperatura, fuerza iónica disolvente, presión, como también de las concentraciones de las especies que existen en la solución (Fonseca L. et.al., 2004).

La velocidad de reacción como relación empírica es conocida también como ecuación cinética, y está expresada en la Ecuación 1.

$$v=K [A^\alpha][B^\beta] \quad (1)$$

Donde,

v= Velocidad de la reacción.

K= Constante de velocidad o constante cinética.

A y B= Concentración de los reactivos.

α y β = Órdenes de reacción, respectivamente.

2.3. Órdenes de reacción

El orden de reacción manifiesta el tipo de relación o dependencia que presenta la velocidad con la concentración en una reacción. El valor del orden de reacción es un número entero o fracción, y no se relaciona directamente con los coeficientes estequiométricas de una reacción. (Levenspiel, 2002)

A continuación, se detalla un ejemplo de reacción:



La velocidad de reacción se expresa de la siguiente manera:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt} = K[N_2O_5] \quad (3)$$

2.4. Constante de velocidad de reacción

Representado por K , está relacionado con la velocidad en que se da una reacción a una temperatura dada. Las unidades de la constante de reacción o constante cinética dependen del orden de reacción con el que se trabaje (Avery, 1982). La ecuación de velocidad de primer orden es como sigue:

$$-\frac{d(A)}{dt} = k_v(A) \quad (4)$$

2.5. Ecuación de Arrhenius

Es un modelo empírico usado para conocer el tipo de cinética que presenta una reacción. La ecuación de Arrhenius es una expresión matemática usada para evaluar el efecto y la dependencia que produce la temperatura en la velocidad de reacción. (Coker, 2001)

La ecuación de Arrhenius se describe de la siguiente manera (Gómez L. et.al., 2009):

$$K = A * e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5)$$

dónde:

K = Constante cinética o constante de la velocidad de reacción (dependiente de la temperatura).

A = Factor de frecuencia o factor preexponencial. Refleja la frecuencia de las colisiones.

E_a : Energía de activación, expresada en J/mol o cal/mol.

R = Constante universal de los gases. Su valor es $8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$, o $1,987 \frac{cal}{mol \cdot K}$.

T = Temperatura absoluta, K.

La ecuación de Arrhenius debe linealizarse para ser usada como modelo de regresión lineal en función de las variables de K y T^{-1} . Por tanto, se obtiene como (Gómez L. et.al., 2009):

$$\ln(K) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (6)$$

3. Fotocatálisis heterogénea

Es una tecnología avanzada de oxidación (TAOs) alternativa, formando parte de las técnicas de tratamiento terciario para tratar aguas residuales. Incluye una variedad de reacciones como des-hidrogenación, acción bactericida, oxidación total, o transferencia de hidrógeno, entre otros. Las reacciones que se realizan para la destrucción del contaminante se dan en la zona interfacial, influyendo tanto el sólido excitado, como la solución a tratar. El catalizador no sufre cambios de masa ni químicos en el proceso de degradación de contaminantes (Vázquez J. et.al., 2003).

3.1. Fotocatálisis heterogénea con adición del catalizador TiO_2

El material más común usado como catalizador para el tratamiento de aguas residuales es el dióxido de titanio con predominio de la fase anatasa, debido a que no es un compuesto tóxico, ni costoso, y es estable en soluciones acuosas. El TiO_2 actúa como sensibilizador para procesos redox inducidos por luz, está en función a la estructura electrónica del metal al ocurrir la combinación química, caracterizada por el llenado de las bandas de valencia y el vaciado de las bandas de conducción. (Hoffman, S. et al., 1994).

Al intervenir un sólido semiconductor, la fotorreacción se da cuando el catalizador entra en contacto con los fotones propios de luz ultravioleta, caracterizados por tener mayor o igual energía con respecto a la existente entre las bandas de valencia y de conducción. En cuestiones de nanosegundos, en el seno del catalizador se liberan pares de electrón hueco (e^- y h^+), disociados en foto electrones libres en la banda de conducción y foto huecos en la banda de valencia, respectivamente. (ver Ecuación 7).

Al mismo tiempo, en que sucede la liberación de electrones huecos, se produce la adsorción de reactivos, en donde, el potencial Redox cumple un factor crucial al momento del salto de banda. Un electrón es dirigido hacia una molécula aceptora (Ox_1), logrando una reducción de la misma, y, por otro lado, un foto- hueco se dirige a una molécula donadora (Red_2), que se oxidara (ver Ecuación 8 y Ecuación 9). Los iones formados reaccionan para formar productos intermedios y finales, logrando así que el flujo de electrones neto sea nulo y que el catalizador se encuentre inalterado (Vázquez J. et.al., 2003).



El proceso fotocatalítico heterogéneo con TiO_2 consiste en que la luz (solar o artificial), caracterizada por fotones de energía sean superiores al ancho de banda del semiconductor; promoviendo así, el paso de un electrón hacia la banda de conducción desde la de valencia, para obtener así radicales hidroxilos ($^{\circ}\text{OH}$) (ver Figura2). (Vázquez, J., Rodríguez, S., & Alba, A. , 2003)

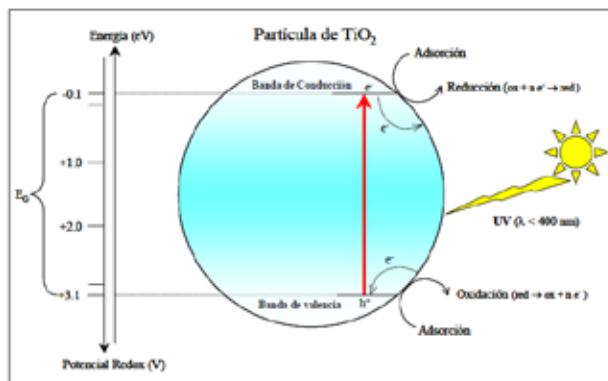
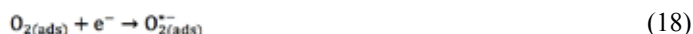
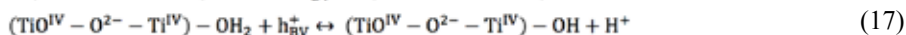
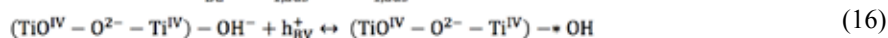
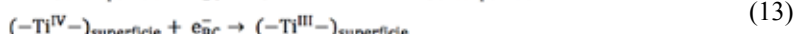
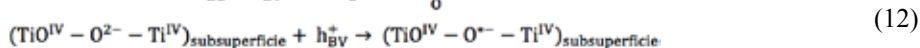


Figura2. Proceso de fotocatalisis heterogénea en una partícula de semiconductor TiO_2 . Fuente: Vasquez, Rodriguez & Alba, 2003.

Las reacciones descritas a continuación describen los diferentes procesos y distintas formaciones de radicales que se pueden dar durante la fotocatalisis con TiO_2 . Una consecuencia que se da al estar en contacto con la irradiancia solar ($< 387 \text{ nm}$), es que se generan pares e^-/h^+ , separados entre las bandas de valencia y de conducción. (ver Ecuación 10). Los diferentes pares que se originan suben a la superficie, donde h^+ es capturado por trampas de energía subsuperficial ($\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{\text{IV}}$), mientras que e^- es atrapado por trampas superficiales ($-\text{Ti}^{\text{IV}}$) (ver Ecuación 12 y Ecuación 13), o también por trampas externas como los donantes de electrones ($\text{Red}_{2,\text{ads}}$) y captadores ($\text{Ox}_{1,\text{ads}}$) (ver Ecuación 14 y Ecuación 15). Para el impedimento de la recombinación de pares ya existentes, (ver Ecuación 11) es necesario que Red_2 y Ox_1 estén adsorbidos con anticipación en la superficie, antes de que el catalizador se excite con la radiación solar (Vázquez J. et.al., 2003).

En el caso de que el disolvente sea oxido reductoramente activo, éste actuará como donante y aceptor de electrones, por tanto, para una superficie con Ti_2 hidratada o hidroxilada, los electrones huecos atrapados generan radicales hidroxilos ($*\text{OH}$) vinculados a la superficie. (ver Ecuación 16 y Ecuación 17). Con ello, es necesario tener en cuenta que los electrones huecos capturados pueden recombinarse rápidamente. (ver Ecuación 11). Para que esto no suceda, el electrón puede ser atrapado por oxígeno molecular pre-adsorbido formando radical superóxido O_2^* (ver Ecuación 18).



En fase acuosa y con presencia de oxígeno disuelto, el agua es un elemento reductor (donador de electrones) y las reacciones presentes en la Ecuación 14 y Ecuación 15, se convierten a Ecuación 18 y Ecuación 19., por tanto, el oxígeno y el agua son elementos esenciales para que exista degradación de contaminantes (Vázquez J. et.al., 2003).

3.2. Tipos de TiO_2

Rutilo: Materia de estructura cristalina, termodinámicamente su estructura es más estable, presente en forma de octaedro donde cada uno de ellos se encuentra en contacto con 10 octaedros vecinos (2 comparten pares de oxígeno en las aristas y 8 comparten átomos de oxígeno en los vértices), su transición indirecta o salto de banda se encuentra en 3.02 eV.

Anatasa: Materia de estructura cristalina que posee mayor actividad fotocatalítica, habitualmente usada para tratamientos de descontaminación ambiental, presente en forma de octaedro, dónde, cada uno de ellos se encuentra en contacto con 8 octaedros vecinos (4 comparten una arista y 4 comparten el vértice), con un salto de banda en 3.23 eV.

Las diferencias en la estructuración de la red del TiO_2 rutilo y anatasa, dan densidades de masa diferente para cada una. (Ver Figura 3.)

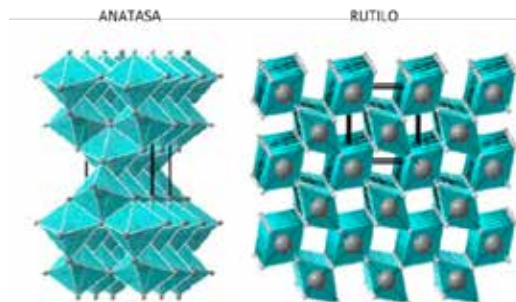


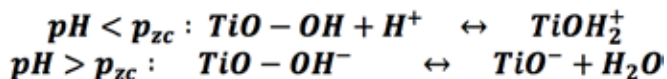
Figura 3. Distribución espacial de las estructuras del Dióxido de Titanio (Anatasa y Rutilo). Fuente. Chávez, M., 2005.

3.3. Limitación del TiO_2

La gran limitante que se ejecuta al emplear TiO_2 como catalizador y utilizar la radiación solar como fuente activadora de la reacción, es que al producirse la adsorción en el intervalo del rango espectral que va de 300-400 nm, se da un aprovechamiento alrededor del 6 % de la radiación global recibida en la superficie terrestre, debido a que su salto de banda se encuentra entre 3.02 y 3.23 eV.

3.4. pH

El proceso de fotocatalisis genera cambios en la carga superficial del TiO_2 debido al pH, los valores del mismo que están sobre el punto isoelectrico (p_{zc}) del titanio tiene una carga de la superficie del TiO_2 negativo, y cuando el valor del pH es menor al p_{zc} , la carga de la superficie del TiO_2 es positiva.



El catalizador (TiO_2) Degussa P025 tiene su punto isoelectrico próximo al pH 6.5. Resulta trascendente conocer este dato, dada la influencia directa que tiene el pH en la adsorción que realiza el catalizador del contaminante, debido a los cambios en las propiedades superficiales del catalizador y la configuración química del compuesto a degradar. (Blanco, S. et al., 2006) Los pH bajos favorecen a la reacción fotocatalítica de reducción del Cr (VI), al tener una reacción neta que consume protones, además en condiciones neutras o alcalinas el Cr (III) puede ser precipitado como hidroxilo e inmovilizado (Lin W. et.al., 1993).

3.5. Remoción de cromo

Las reacciones de destrucción del contaminante se dan en la región interfacial localizada entre el catalizador y la solución. La excitación del semiconductor se genera por excitación directa (catalizador adsorbe de forma directa los fotones usados en el proceso) y excitación inicial (moléculas adsorbidas en la superficie, capaces de colocar electrones en el catalizador) (Domènech X. et.al., 2001). Ocurrido el salto de banda del electrón, este debe participar en una reacción de reducción, mientras el hueco generado en la banda de valencia debe participar en una reacción de oxidación.

4. Reactores fotocatalíticos

La finalidad de emplear reactores fotocatalíticos en pruebas piloto, es obtener una aplicabilidad ante la remoción de contaminantes en aguas residuales de industrias. El tipo de reactor fotocatalítico, permite utilizar del 4 al 5 % de la longitud de onda proveniente del espectro de la energía solar para activación del catalizador a emplear. Existen diferentes tipos de reactores, los cuales, son clasificados de acuerdo al estado del catalizador, a la procedencia de la iluminación y a la fuente de irradiación, tal como se visualiza en la Figura 4. (Zapata, 2016)



Figura 4. Tipos de Reactores Fotocatalíticos. Fuente: Zapata, F, 2016.

4.1. Reactor para fotocatalisis heterogénea

El diseño y construcción del fotocatalizador fue desarrollado en el Proyecto “Remediación de aguas provenientes de la industria textil a través de fotocatalización heterogénea y oxidación avanzada: cantón Pelileo.”, llevado a cabo en la UFA-ESPE. El diseño del prototipo del fotocatalizador fue basado en otros diseños experimentales realizados en estudios fuera del país.

El reactor cilíndrico parabólico es una versión diferente de los que han sido creados. La finalidad de su diseño es obtener la mayor radiación solar disponible en un punto específico (longitud de los tubos de borosilicato), evitando la generación de sombra a los tubos de borosilicato para acelerar la descontaminación de las aguas residuales. En este estudio, se empleó el fotocatalizador con TiO_2 suspendido. El propósito de que sea suspendido, es para captar la mayor cantidad de superficie en la que actúe el dióxido de titanio, logrando mayor eficacia en su uso.

Para la operación del sistema de descontaminación de aguas residuales mediante la implementación de este reactor, resulta imprescindible tener como fuente generadora de energía al sol (radiación solar), dado que, ésta activa el catalizador (TiO_2), además de la recirculación del agua. En la Figura 5 y Tabla 1, se observa el diagrama y las partes de flujo del proceso de tratamiento en aguas por medio de fotocatalisis.

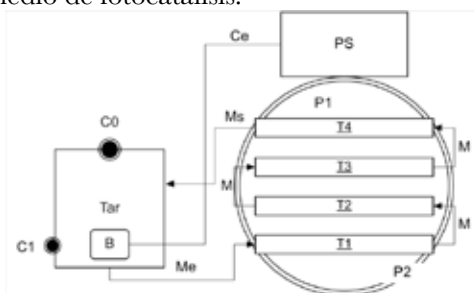


Figura 5. Diagrama de flujo del proceso del Fotocatalizador.

Tabla 1. Descripción de las partes en el diagrama de flujo de procesos.

| Símbolo | Descripción |
|------------------|--------------------------------------|
| $C0$ | Concentración inicial de la solución |
| $C1$ | Concentración final de la solución |
| B | Bomba sumergible |
| Tar | Tanque de alimentación y receptor |
| $T1, T2, T3, T4$ | Tubos de borosilicato |
| $P1$ | Parábola reflectora de luz |
| $P2$ | Parábola concentradora de luz |
| M | Tubería de recirculación |
| Me | Tubería de entrada |
| Ms | Tubería de salida al Tar |
| PS | Panel Solar |
| Ce | Corriente eléctrica |

A continuación en la Figura 6, se presenta la vista frontal, lateral y posterior del Fotocatalizador empleado en esta investigación.



Figura 6. Vista frontal, lateral y posterior del equipo.

La evaluación del fotocatalizador consiste en observar si se produce una degradación, reducción u oxidación del contaminante en aguas residuales, considerando este preámbulo, resulta imprescindible la caracterización inicial del agua residual a tratar, donde las variables consideradas para su control son tiempo de recirculación, exposición solar, de la solución, y cantidad de TiO_2 .

5. Metodología

5.1. Medición de radiación solar

La obtención de los datos de radiación solar se los realizó con el piranómetro MP-200, a intervalos de 10 minutos correspondientes a la duración de cada experimentación realizada. Tomando un total de 10 mediciones para cada intervalo.

5.2. Control de la carga contaminante (cromo total) en aguas sintéticas

- Obtener agua bidestilada, grado 1.
- Adhesión del contaminante: Sulfato Básico de Cromo ($\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$)
- Ajuste de pH: 4, por tanto, se colocaron gotas de ácido clorhídrico 0,1 N y se realiza las medidas con el equipo multiparamétrico marca HACH COMPANY, modelo HQ30d Flexi Meter.

5.2.1. Parte experimental 1

Consistió en obtener datos sobre el comportamiento que tiene el dióxido de titanio en aguas contaminadas con sulfato básico de cromo en un medio sin luz. Se dopó el agua con $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ dejando una concentración final de 12,50 mg/l de cromo total, con un pH ajustado a 4, para finalmente colocar en 7 botellas el agua dopada y adicionar diferentes cantidades de TiO_2 , que variaron entre los 50 mg/l hasta los 1100 mg/l. Las muestras fueron preservadas sin luz durante un periodo de 72 horas.

5.2.2. Parte experimental 2

Consistió en obtener datos sobre el comportamiento que tiene el dióxido de titanio en aguas contaminadas con cromo por medio de radiación solar. Se realizaron muestras de 0.6, 3, 5.7 y 11.5 mg/l de cromo en 2,5 litros de agua bidestilada, respectivamente. Se realizó el respectivo ajuste de , y se adicionó en cada muestra la cantidad de 1g/l de TiO_2 . Las muestras fueron expuestas a luz solar durante un periodo de 2,5 horas, obteniendo como radiación promedio 656 W/m². Se realizó la toma de muestras filtrando para la retención de TiO_2 en la superficie y se analizó la cinética química de la reacción, para lo cual, se determinó el orden de reacción mediante el método gráfico donde se utiliza los valores de las concentraciones en los respectivos intervalos de tiempo. Establecido el orden de reacción para la experimentación se procedió mediante la ecuación del orden de reacción a calcular la constante de velocidad (k) para cada intervalo de tiempo. Finalmente se estableció mediante la ecuación de Arrhenius la relación existente entre las constantes de velocidad y las temperaturas medidas, donde se determinó la energía de activación.

5.3. Control de la carga contaminante en aguas residuales de las curtiembres

- Muestreo de aguas residuales en las curtiembres
- Tratamiento de aguas residuales por fotocatalisis heterogénea y toma de muestra: colocar en el tanque de captación 40 litros de agua residual, adicionando 1 gr/l de TiO_2 ,
- Toma de muestras: las muestras en los primeros 20 minutos se efectuó cada 10 minutos, pasado de ello, se sustrajo la muestra cada 20 minutos hasta cumplir la primera hora del tratamiento. Las siguientes dos horas de tratamiento, el muestreo se lo obtuvo cada 30 minutos.
- Caracterización de las aguas residuales: los parámetros analizados fueron: DQO, DBO_5 , pH, Conductividad, Nitratos, Cloruros, Sulfatos, Cromo hexavalente y Cromo total.

6. Resultados y Discusión

Caracterización de aguas (Muestreo ex - ante del tratamiento)

Se realizó la caracterización de aguas residuales de 6 curtiembres localizadas dentro de los límites del cantón Ambato, con el objetivo de conocer datos particulares que evalúan el tipo de contaminación que presentan los efluentes, ya sea para un posterior tratamiento, como para su descarga final a cuerpos de agua dulce, o al suelo.

La caracterización de Curtiembre 4, fue tomada del agua residual final, ya sometida a su proceso primario de tratamiento, misma que es liberada directamente al río (ver Tabla 2).

Tabla 2. Caracterización de las aguas residuales post-tratamiento primario, curtiembre 4.

| Curtiembre 4 – Tratamiento preliminar | | |
|---------------------------------------|----------|------------|
| Parámetros | Unidades | Resultados |
| Cloruros | mg/L | 730,7 |
| Conductividad Eléctrica | Us/cm | 3810 |
| Cromo Hexavalente | mg/L | < 0,01 |
| Cromo Total | mg/L | 7,30 |
| DBO | mg/L | 536 |
| DQO | mg/L | 828 |
| pH | pH | 7,6 |
| Sólidos Suspendidos | mg/L | 565 |
| Sólidos Totales | mg/L | 2724 |
| Sólidos Volátiles | mg/L | 610 |
| Nitratos | mg/L | 103 |
| Sulfatos | mg/L | 792,5 |

La Tabla 3, presenta la caracterización realizada en la muestra obtenida de la Curtiembre 5, efectuada en la descarga final de la misma, sin previo tratamiento de las aguas residuales. Al momento de la toma de la muestra, el agua residual presentó olor desagradable por la presencia de sulfuros, además un color negro azulado.

Tabla 3. Caracterización del agua final, sin tratamiento, curtiembre 5.

| Curtiembre 5– Sin tratamiento preliminar | | |
|--|----------|------------|
| Parámetros | Unidades | Resultados |
| Cloruros | mg/L | 2578,7 |
| Conductividad Eléctrica | Us/cm | 13470 |
| Cromo Hexavalente | mg/L | 0,263 |
| Cromo Total | mg/L | 161.7 |
| DBO | mg/L | 1935 |
| DQO | mg/L | 5250 |
| pH | pH | 4,5 |
| Sólidos Suspendidos | mg/L | 1365 |
| Sólidos Totales | mg/L | 13366 |
| Sólidos Volátiles | mg/L | 2600 |
| Nitratos | mg/L | 196 |
| Sulfatos | mg/L | 3800 |

La Curtiembre 6, colaboró con el agua residual del proceso de curtido, mismo que, presentó un color azulado debido a la utilización de sulfato básico de cromo (ver Tabla 4).

Tabla 4. Caracterización del proceso de curtido, curtiembre 6.

| Curtiembre 6 – Fase de Curtido | | |
|--------------------------------|----------|------------|
| Parámetros | Unidades | Resultados |
| Cloruros | mg/L | 10039.2 |
| Conductividad Eléctrica | Us/cm | 6250 |
| Cromo Hexavalente | mg/L | 21.43 |
| Cromo Total | mg/L | 1568.6 |
| DBO | mg/L | 2224 |
| DQO | mg/L | 8040 |
| pH | pH | 5.3 |
| Sólidos Suspendidos | mg/L | 2440 |
| Sólidos Totales | mg/L | 38048 |
| Sólidos Volátiles | mg/L | 7200 |
| Nitratos | mg/L | 64 |
| Sulfatos | mg/L | 7400 |

Las caracterizaciones iniciales muestran cómo las concentraciones de los parámetros analizados, varían en función al origen del agua residual, es decir, la concentración de cromo total se presenta en mayor cantidad en las aguas de las curtiembres 1 y 6, esto debido a que son los residuos de la fase de curtido, lo que confirma la problemática generada por la utilización de sulfato básico de cromo en ésta fase, y de muestra la poca fijación que se genera en el cuero tratado (ver Figura 7).

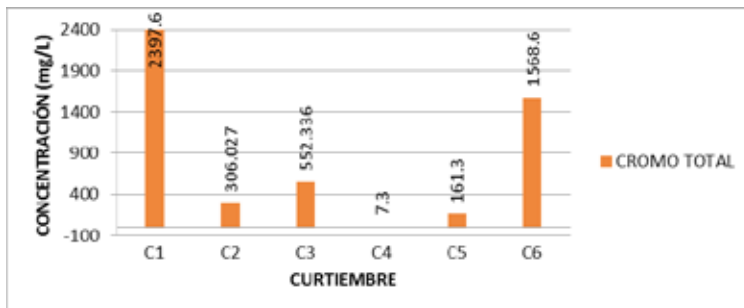


Figura 7. Concentración inicial de cromo total para cada curtiembre caracterizada.

Parte experimental I

Tras el periodo de 72 horas donde las muestras estuvieron en reposo y con absoluta ausencia de luz, se obtuvo los siguientes resultados (ver Tabla 5), donde se comprueba la capacidad del TiO_2 para abatir cromo total. En la Figura 8, se presenta la degradación que ocurre con el cromo total al variar la dosis de TiO_2 . Al cabo de 72 horas, en la muestra de 50 mg/l de TiO_2 , se obtuvo una degradación final del contaminante de 5.2 que representa el de cromo total abatido, los casos intermedios presentan concentraciones finales del contaminante en los que se observa un descenso mínimo. Finalmente cuando la concentración del TiO_2 es de 950 y 1100 mg/l, se obtuvo una concentración final de cromo total de 4.5mg/l, dando un degradación de . En base a estos resultados se determina 1000 mg/l de TiO_2 como la proporción más conveniente para continuar con los tratamientos de aguas residuales.

Tabla 5. Comportamiento de TiO_2 en ausencia de luz.

| Nº | TiO2 (mg/l) | Concentración final Cr total (mg/L) | Concentración de Cr total, removido | % Cr total removido |
|----------|-------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| Zinicial | 0 | 8.5 | 0 | 0 |
| Z1 | 50 | 5.2 | 3.3 | 38.8 |
| Z2 | 350 | 5 | 3.5 | 41.2 |
| Z3 | 500 | 4.8 | 3.7 | 43.5 |
| Z4 | 650 | 4.6 | 3.9 | 45.9 |
| Z5 | 800 | 4.6 | 3.9 | 45.9 |
| Z6 | 950 | 4.5 | 4 | 47.1 |
| Z7 | 1100 | 4.5 | 4 | 47.1 |

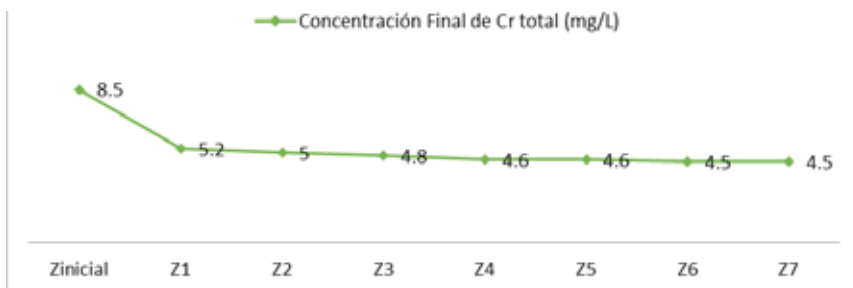


Figura 8. Relación entre concentraciones de Cr total y TiO_2 .

Parte experimental 2

El control de cromo total realizado para aguas dopadas a un de 4 y concentraciones de contaminante variando de 0.6 a 11.5 mg/l, se lo realizó en un Laboratorio Ambiental acreditado (ver anexo 6.8.3), obteniendo como resultado los valores expresados en la Tabla 6.

Tabla 6. Aguas dopadas en distintas concentraciones de contaminante

| Concen- tración (mg/l) | Tiempo (min) | | | | | | | | | |
|------------------------------|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 0 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 |
| C1 | 0.6 | - | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| C2 | 3 | 2.1 | 1.7 | 1.6 | 1.6 | - | 1.5 | 1.5 | 1.3 | 0.7 |
| C3 | 5.7 | 3.7 | 3.4 | 3.4 | 3.3 | 3.1 | 3 | 3 | 2.5 | 1.9 |
| C4 | 11.5 | 9.7 | 8.8 | 6.5 | 6.3 | 5.2 | 5 | 4.8 | 4.6 | 4.4 |

En la Figura 9 se observa la degradación existente de cromo total empleando el método fotocatalítico heterogéneo, lo que confirma la capacidad del TiO_2 para adsorber metales, al reducirlo conforme pasa el tiempo se aprecia como la concentración de cromo total disminuye, los primeros 20 minutos se nota una pendiente más pronunciada, el tiempo restante de tratamiento existe una degradación leve del contaminante. La remoción promedio de cromo presente en las cuatro concentraciones fue de 63.8%, (ver Figura 10), resultado favorable para continuar con prácticas en campo, al indicar claramente un descenso considerable en las concentraciones de cromo total.

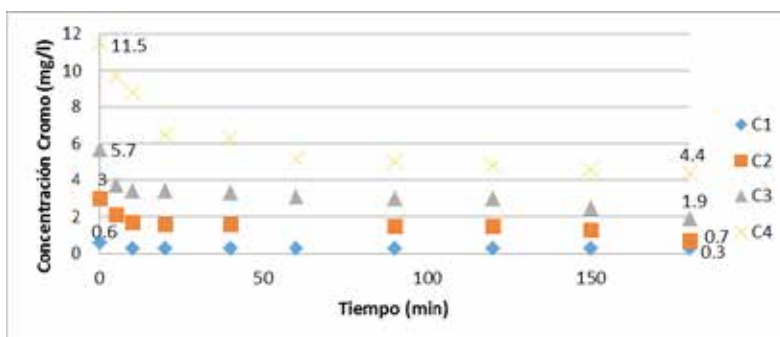


Figura 9. Comportamiento de la degradación del cromo en aguas sintéticas.

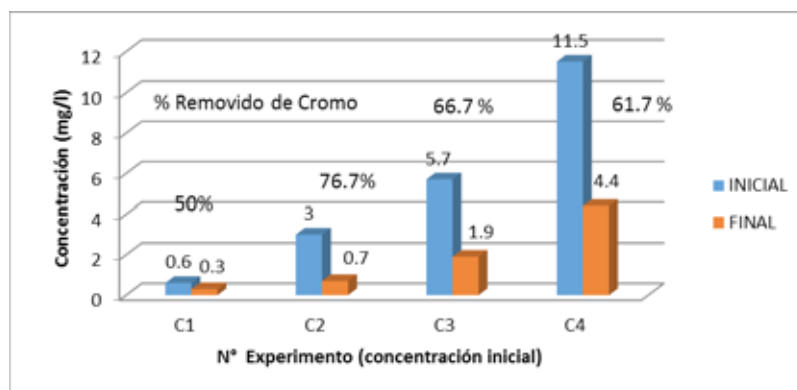


Figura 10. Porcentajes de remoción de Cromo, aguas sintéticas

En las experimentaciones realizadas con aguas dopadas, se observa la ventaja que presenta utilizar el catalizador en presencia de radiación solar, ya que reduce significativamente el tiempo de reacción del TiO_2 (ver Figura 11), además presenta un porcentaje similar e incluso mayor porcentaje de remoción de cromo total, esto en función del valor promedio del IUV al que sea expuesto.

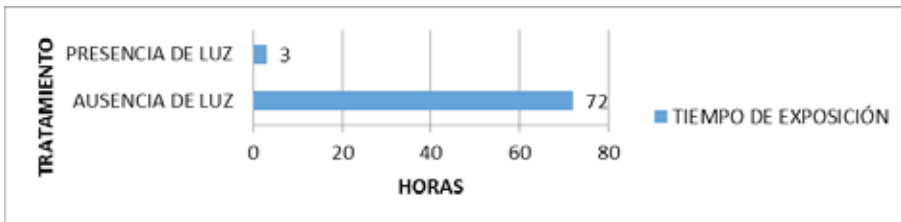


Figura 11. Relación tipo de tratamiento vs tiempo.

La radiación solar global medida en el día 2 de diciembre del 2016 de la experimentación 2, dio un valor promedio de 785.2 Watt/m², teniendo valores por intervalos de 11:00-12:00 797.9Watt/m², de 12:00-13:00 949.6 Watt/m² y de 13:00-14:00 644.7 Watt/m².

Los órdenes de reacción para cada uno de los casos de la experimentación 2, son orden de reacción 1 para cada caso. En la Figura 12, se observa la determinación de la ecuación lineal para la concentración de cromo total [C] inicial fue de 3mg/l, cuyo coeficiente de correlación fue de 0.8915 (ver Tabla 7).

Tabla 7. Valores de Y para cada Orden de Reacción (0-3), C2

| Muestra | Tiempo (min) | [C](mg/l) | Ln[C] | 1/[C] | 1/[C] ² |
|-------------|--------------|-----------|-------------|-------------|--------------------|
| C2 | 0 | 3 | 1.098612 | 0.333333 | 0.111111 |
| | 5 | 2.1 | 0.741937 | 0.476190 | 0.226757 |
| | 10 | 1.7 | 0.530628 | 0.588235 | 0.346021 |
| | 20 | 1.6 | 0.470004 | 0.625000 | 0.390625 |
| | 40 | 1.6 | 0.470004 | 0.625000 | 0.390625 |
| | 90 | 1.5 | 0.405465 | 0.666667 | 0.444444 |
| | 120 | 1.5 | 0.405465 | 0.666667 | 0.444444 |
| | 150 | 1.3 | 0.262364 | 0.769231 | 0.591716 |
| 180 | 0.7 | -0.356675 | 1.428571 | 2.040816 | |
| CORRELACIÓN | | 0.8872429 | 0.891571646 | 0.816761899 | 0.720763484 |

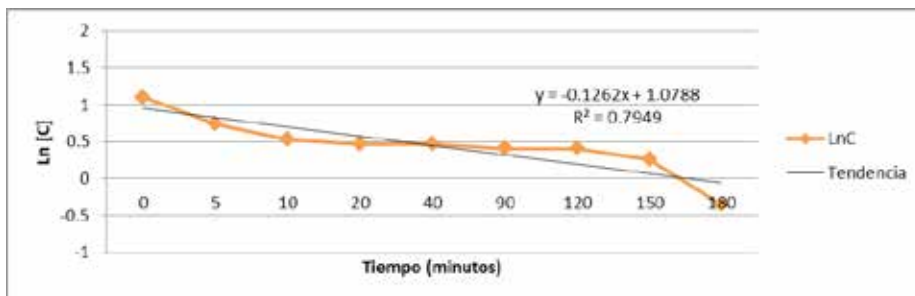


Figura 12. Determinación Gráfica del Orden de reacción 1 para C2.

Para la experimentación con concentración inicial de cromo total de 5.7 mg/l, se determinó un orde de reacción 1, con un coeficiente de correlación de 0.8991 (ver Figura 13 y Tabla 8).

Tabla 8. Valores de Y para cada Orden de Reacción (0-3), C3.

| Muestra | Tiempo (min) | [C](mg/l) | Ln[C] | 1/[C] | 1/[C] ² |
|-------------|--------------|-----------|--------|--------|--------------------|
| C3 | 0 | 5.7 | 1.7405 | 0.1754 | 0.0308 |
| | 5 | 3.7 | 1.3083 | 0.2703 | 0.0730 |
| | 15 | 3.4 | 1.2238 | 0.2941 | 0.0865 |
| | 20 | 3.4 | 1.2238 | 0.2941 | 0.0865 |
| | 40 | 3.3 | 1.1939 | 0.3030 | 0.0918 |
| | 60 | 3.1 | 1.1314 | 0.3226 | 0.1041 |
| | 90 | 3 | 1.0986 | 0.3333 | 0.1111 |
| | 120 | 3 | 1.0986 | 0.3333 | 0.1111 |
| | 150 | 2.5 | 0.9163 | 0.4000 | 0.1600 |
| | 180 | 1.9 | 0.6419 | 0.5263 | 0.2770 |
| CORRELACIÓN | | 0.8562 | 0.8991 | 0.8910 | 0.8424 |

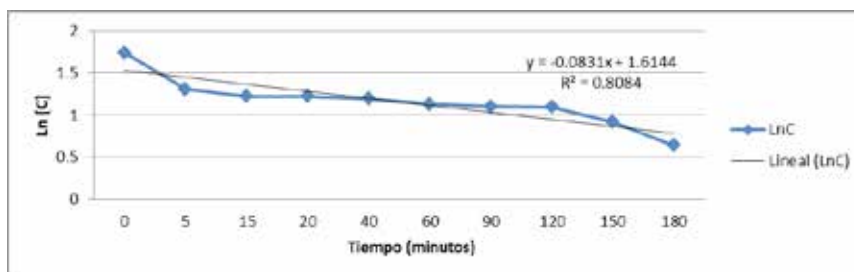


Figura 13. Determinación Gráfica del Orden de reacción 1 para C3.

Para la muestra cuya concentración inicial de cromo total fue de 11.5 mg/l , el orden de reacción 3 presentó el mayor coeficiente de correlación de los datos, sin embargo en el orden de reacción 1 tiene una correlación de 0.9758, razón por la cual se toma como orden de reacción 1 (ver Tabla 9 y Figura 14).

Tabla 9. Valores de Y para cada Orden de Reacción (0-3), C4.

| Muestra | Tiempo (min) | [C](mg/l) | Ln[C] | 1/[C] | 1/[C] ² |
|-------------|--------------|-----------|--------|--------|--------------------|
| C4 | 0 | 11.5 | 2.4423 | 0.0870 | 0.0076 |
| | 5 | 9.7 | 2.2721 | 0.1031 | 0.0106 |
| | 10 | 8.8 | 2.1748 | 0.1136 | 0.0129 |
| | 15 | 7.4 | 2.0015 | 0.1351 | 0.0183 |
| | 20 | 6.5 | 1.8718 | 0.1538 | 0.0237 |
| | 40 | 6.3 | 1.8405 | 0.1587 | 0.0252 |
| | 60 | 5.2 | 1.6487 | 0.1923 | 0.0370 |
| | 90 | 5 | 1.6094 | 0.2000 | 0.0400 |
| | 120 | 4.8 | 1.5686 | 0.2083 | 0.0434 |
| | 150 | 4.6 | 1.5261 | 0.2174 | 0.0473 |
| 180 | 4.4 | 1.4816 | 0.2273 | 0.0517 | |
| CORRELACIÓN | | 0.9465 | 0.9758 | 0.9904 | 0.9920 |

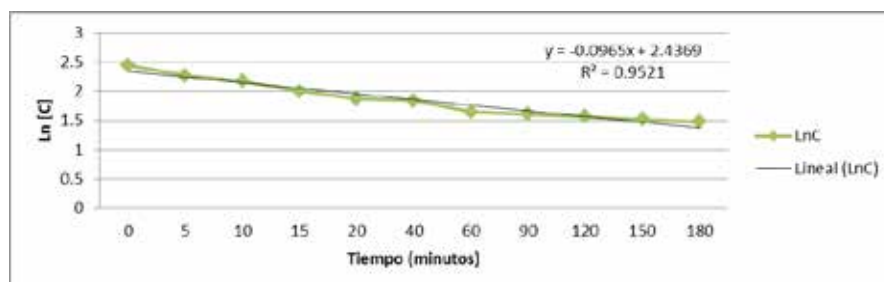


Figura 14. Determinación Gráfica del Orden de reacción 1 para C4.

Dada las experimentaciones de degradación de cromo total con TiO_2 , se establece que el proceso sigue la cinética de primer orden, bajo las condiciones meteorológicas de ese día, se determinó los valores de la constante de velocidad en cada intervalo de tiempo (ver Tabla 10).

Tabla 10. Velocidades de reacción (k) para la C2, C3, C4

| Tiempo (min) | Velocidad de reacción; k [1/min] | | |
|--------------|----------------------------------|----------|----------|
| | k de C2 | k de C3 | k de C4 |
| 5 | 0.071335 | 0.086427 | 0.034044 |
| 10 | 0.056798 | - | 0.026760 |
| 15 | - | 0.034446 | 0.029391 |
| 20 | 0.031430 | 0.025835 | 0.028527 |
| 40 | 0.015715 | 0.013664 | 0.015045 |
| 60 | - | 0.010151 | 0.013228 |
| 90 | 0.007702 | 0.007132 | 0.009255 |
| 120 | 0.005776 | 0.005377 | 0.007281 |
| 150 | 0.005575 | 0.005495 | 0.006109 |
| 180 | 0.008085 | 0.006103 | 0.005337 |

Finalmente con las constantes de velocidad estimadas a partir de la ecuación de orden uno para las experimentaciones (C2, C3, C4), se ha determinado las siguientes energías de activación 6.105; 5.576; 7.852 kJ/mol, respectivamente, con un coeficiente de correlación (R) superior a y coeficiente de determinación (R^2) superior a , valores que permite determinar el porcentaje de varianza entre las variables en estudio (ver Tabla 11). Al ser los valores de energía de activación bajos para la unión del ión con la superficie del sólido permite plantearse que las reacciones que se generan son adsorciones de tipo físico.

Tabla 11. Energía de activación con su respectivo valor de correlación de datos.

| Experimento | C2 | C3 | C4 |
|-------------|----------|----------|----------|
| Ea [kJ/mol] | 6.105364 | 5.576882 | 7.852414 |
| R^2 | 0.9002 | 0.8957 | 0.9048 |
| R | 0.9488 | 0.9464 | 0.9512 |

Tratamiento fotocatalítico heterogéneo en aguas residuales de curtiembres

El primer tratamiento de agua residual con el prototipo se lo realizó el día jueves 22 de diciembre del 2016, las condiciones climáticas presentes fueron aptas para el desarrollo de la misma, su duración fue de 3 horas de 11:00 a 14:00, la radiación solar promedio medida fue de 805.44 Watts/m².

Los análisis del tratamiento de agua muestra una disminución final del cromo total de 62,05% , siendo los primeros 5 minutos críticos para la remoción, donde se redujo el 24,66%, tener presente que en ésta primera práctica las condiciones de radiación solar fueron buenas para la activación del TiO₂ (ver Figura 15 y Figura 16).

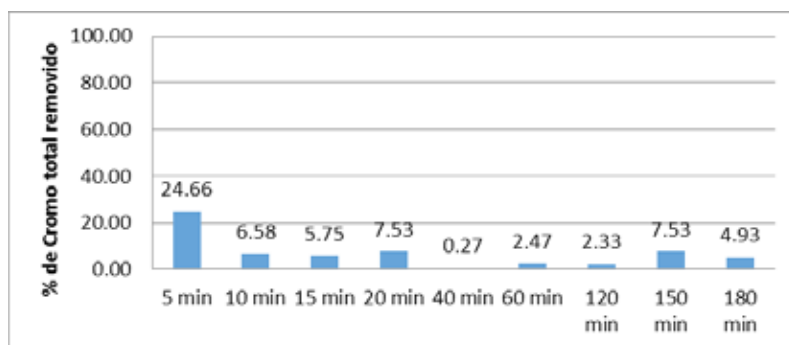


Figura 15. Porcentajes de remoción del Cromo, 22/12/2016

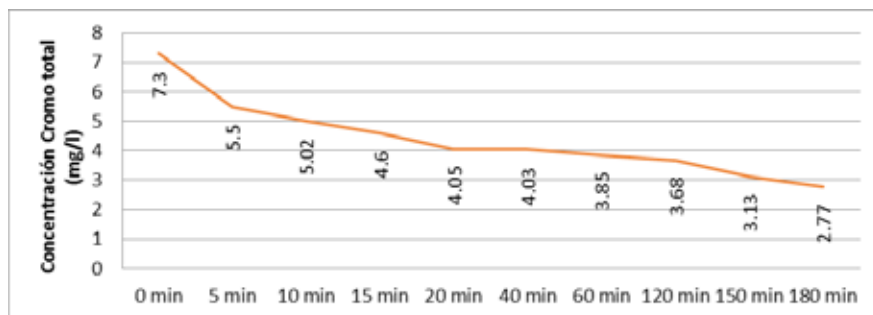


Figura 16. Tendencia del Cromo total removido, 22/12/2016

Las aguas residuales empleadas para el segundo tratamiento fotocatalítico fueron obtenidas de la acumulación de todos los procesos de realizados en la curtiembre 5 y se llevó a cabo el 10 de enero de 2017. El tratamiento se realizó en un periodo de 3 horas con toma de datos de radiación solar entre las 11:00 a 14:00 horas; periodo en el día, en el que existe mayor cantidad de rayos solares incidente en la superficie, debido a nuestra localización geográfica y siempre que las condiciones de nubosidad se encuentren en un bajo porcentaje, sin embargo, este día fue bajo en radiación solar promediando 290.80 Watts/m², presentándose la mayor radiación solar a las 12:40, con una radiación solar de 502.2 Watts/m².

Los análisis del tratamiento del agua muestran una disminución final del cromo total de 3,09%, en el periodo de tiempo existente entre los 90 a 120 min, se da el mayor porcentaje de remoción en el tratamiento, con un valor de 0,99%, esto es debido a que, durante el día del tratamiento. Las condiciones meteorológicas en el día de la práctica fueron muy diferentes al primer tratamiento, por tanto, la radiación solar no fue suficiente para activar de forma instantánea la superficie del TiO₂ en los primeros minutos, demostrando la gran relevancia de las condiciones meteorológicas

para tener mayor área de activación en la superficie del catalizador. En la Figura 17 y Figura 18, se describe el comportamiento de cromo total durante el tratamiento fotocatalítico.

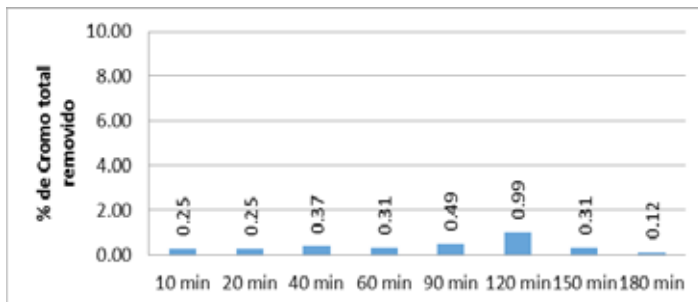


Figura 17. Porcentajes de remoción del Cromo, por intervalos de tiempo 10/01/2017.

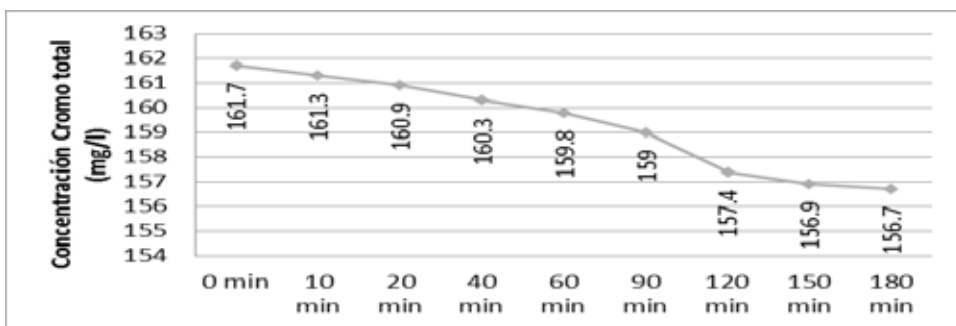


Figura 18. Tendencia presente en la remoción de cromo total, 10/01/2017.

Las aguas residuales empleadas para el tercer tratamiento fotocatalítico fueron obtenidas de la fase de curtido de la curtiembre 6 y se llevó a cabo el 18 de enero de 2017. El tratamiento realizado se realizó en un periodo de 3 horas de 12:00 a 15:00 horas. Se registró la radiación solar incidente durante el mismo intervalo, resultando una radiación promedio de 475,36 Watts/m², como mayor radiación solar obtenida en el día fue a las 1:50 pm, con una radiación solar de 820.40 Watts/m², mientras que la menor radiación solar obtenida fue a las 12:10 pm, con un valor de 201.6 Watts/m².

Los análisis del tratamiento del agua muestran una disminución final del cromo total de 8,92%, observándose el mayor porcentaje de remoción en los últimos 30 minutos del tratamiento con un valor de 2,70%, esto es debido a que, durante el día del tratamiento, en este intervalo de tiempo, se presentó la radiación más alta del día. Las condiciones meteorológicas y climáticas en el día de la práctica fueron muy diferentes al primero y al segundo tratamiento, en ellos se ve que la radiación solar, aumenta y disminuye, respectivamente, comparando las mediciones obtenidas en el tercer tratamiento, dado el modo de activación que presenta la superficie del TiO₂ con los rayos solares. En las Figura 19 y Figura 20 se describe el comportamiento de cromo durante el tratamiento fotocatalítico.

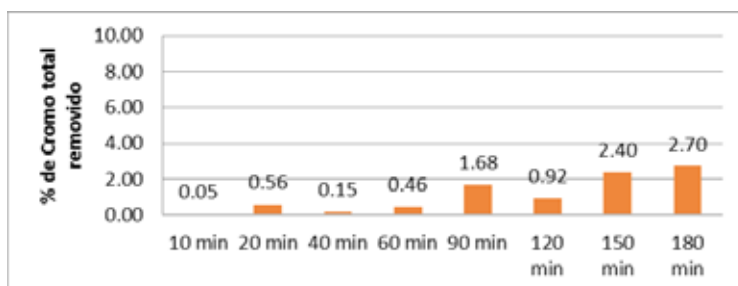


Figura 19. Porcentajes de remoción del Cromo, por intervalos de tiempo 18/01/2017.

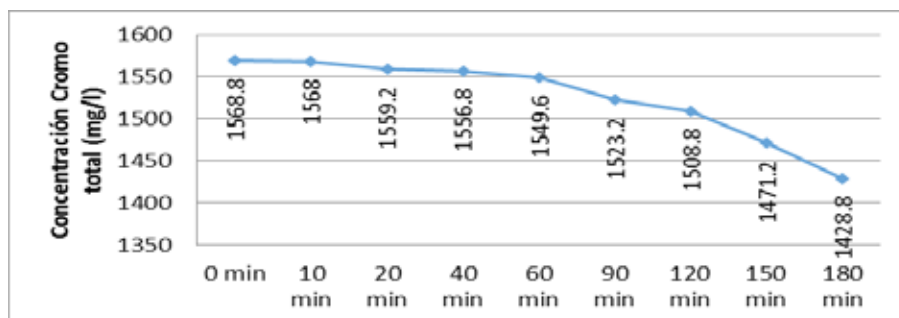


Figura 20. Tendencia presente en la remoción de cromo total, 18/01/2017.

7. Conclusiones

Para el tratamiento de remediación de las aguas residuales de curtiembres por fotocátalisis heterogénea con TiO_2 , es necesario conocer la cantidad de radiación solar en la zona de estudio, al ser la radiación la fuente de energía que activa al fotocatalizador TiO_2 , resulta favorable para remover cromo total, disminuye en alto porcentaje la concentración del parámetro en estudio, en un periodo corto de tiempo, siempre que exista radiación solar necesaria para la activación del catalizador, esto queda demostrado en las prácticas experimentales de tratamiento fotocatalítico heterogéneo realizadas en el prototipo colector cilíndrico parabólico (CCP).

A pesar que los resultados obtenidos no se acercan a las normas establecidas en el TULSMA, referente a los criterios de Calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas, y en aguas marinas y de estuario en el Ecuador, sin embargo, la concentración final de cromo total para la curtiembre 4, se encuentra dentro de la norma de la legislación Ambiental de Perú, anexo2. “Valores referenciales de efluentes para alcantarillado y aguas superficiales de las actividades en curso de los sub sectores curtiembre y papel”.

8. Conflicto de Intereses

Los autores declaran no haber conflicto de intereses.

Bibliografía

- Avery, H. (1982). *Avery, H. E. (Cinética química básica y mecanismos de reacción)*. . Reverté.
- Blanco, S. et al. (2006). *Purificación de aguas por fotocátalisis heterógena. Purificación de aguas por fotocátalisis heterógena: estado del arte*.
- Chang, W. (2002). *Química*. . Colombia: McGraw Hill.
- Coker, A. (2001). *Modeling of chemical kinetics and reactor design (Vol. 1)*.
- Da Costa, A. C. (1994). *Bioabsorção de Metais-Algas*. Brasil: CETEM.
- Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2001). *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes por Fotocátalisis Heterógena*. cap, 1.
- Fonseca, L. & Berrocal, L. (2004). *Cinética Química Aplicada a Los Procesos de Descomposición de Los Fármacos*. Costa Rica: Editorial de la Universidad de Costa Rica “Rodrigo Facio”.
- Glaze, W., Kang, J. & Chapin, D. (1987). *The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*. Taylor & Francis Group.
- Gómez, L., & Sarria, V. (2009). Fotodegradación heterógena de bisfenol A en agua con dióxido de titanio. . *Química Nova*, 32(5), 1164-1169.
- Higuera O. F, García S. (2002). *Reducción del cromo contenido en efluentes líquidos de la industria del cuero, mediante un proceso adsorción-desorción con algas marinas*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Hoffman, S. et al. (1994). *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. California, Estados Unidos: American Chemical Society.
- Izquierdo, J. F., & Torres, J. F. I. . (2004). *Cinética de las reacciones químicas. Edicions Universitat Barcelona.*, Vol. 16.
- Levenspiel, O. (2002). *Ingeniería de las reacciones químicas*. Barcelona: Reverté.
- Levenspiel, O. (2002). *Ingeniería de las reacciones químicas*. España: Reverté.
- Lin, W., Wei, C. & Rajeshwar, K. (1993).
- López, P. (2011). *Los costos ambientales y el desarrollo sustentable del sector curtiembre de la ciudad de Ambato provincia de Tungurahua*. . Ambato, Ecuador: Universidad Técnica de Ambato .
- Muñoz, M. & Hidalgo, D. (2007). *Evaluación de tratamientos primarios de los efluentes De pelambre y curtido para su posible reutilización*. Quito, Ecuador.
- Peñañiel R., Alarcón C. (2014). *Tratamiento de aguas residuales provenientes de la fase de teñido de la curtiembre mediante un sistema físico-químico basado en la oxidación avanzada con la ayuda del semiconductor TiO2 en presencia de luz UV*. Quito: Universidad San Francisco de Quito.
- Rosero C., Merchán J. (2015). *Planta de tratamiento de efluentes para los procesos del área húmeda en la Ténaria Inca Cia. Ltda en la Ciudad de Ambato*. Ambato: Universidad Técnica de Ambato. Facultad de Ingeniería en Sistemas, Electrónica e Industrial. Carrera de Ingeniería Industrial en Procesos de Automatización.
- Suárez, I. (2012). *Gestión Ambiental en una Curtiembre Artesanal Estudio de Caso Curtiembre Andaluz*. Quito, Ecuador: Ingeniería Civil y Ambiental (ICA), Escuela Politécnica Nacional.
- Vázquez, J., Rodríguez, S., & Alba, A. . (2003). *Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar*. . Universidad de Almería - CIEMAT.
- Zapata, F. (2016). *Método de fotocátalisis aplicado para el tratamiento de aguas residuales de una industria textil*.