



**UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO**

**Colegio de Ciencias Biológicas y Ambientales**

**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  $\text{TiO}_2$  en presencia de luz UV**

**Cristina Alexandra Alarcón Rodas**

**Dr.-Ing. Ródney Peñafiel, Director de Tesis**

Tesis de grado presentada como requisito  
para la obtención del título de Ingeniera Ambiental

Quito, junio de 2014

**Universidad San Francisco de Quito**  
**Colegio de Ciencias Biológicas y Ambientales**

**HOJA DE APROBACIÓN DE TESIS**

**Cristina Alexandra Alarcón Rodas**

Dr.-Ing. Ródney Peñafiel  
Director de Tesis  
Miembro del Comité de Tesis

---

René Parra, Ph.D  
Miembro del Comité de Tesis

---

Valeria Ochoa-Herrera, Ph.D  
Miembro del Comité de Tesis

---

Ximena Córdova, Ph.D  
Decana de Ciencia e Ingeniería

---

Quito, Mayo de 2014

## © DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído la Política de Propiedad Intelectual de la Universidad San Francisco de Quito y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo de investigación quedan sujetos a lo dispuesto en la Política.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo de investigación en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma: \_\_\_\_\_

Nombre: Cristina Alexandra Alarcón Rodas

C. I.: 1715492359

Fecha: Quito, junio de 2014

## **Dedicatoria**

Este trabajo está dedicado a los pilares fundamentales de mi vida mi mamá, mi papá y mi hermano. En este camino siempre me han apoyado durante los momentos difíciles motivándome a seguir adelante, a mantener la cabeza en alto y a alcanzar mis metas. Mi mamá siempre con su mente positiva motivándome a lograr mis metas, mi papá con su fuerza y ejemplo me ha enseñado la responsabilidad, la honestidad y el buen trabajo tienen su recompensa, y a mi hermano que me ha enseñado que cualquier obstáculo se puede superar tanto los que uno mismo se pone como los que te pone la vida para ser mejor.

A mis abuelitos Inesita y Luchito, que aunque ya no se encuentran conmigo los llevo dentro de mi corazón y sé que me están cuidando todos los días. Ellos son parte fundamental de mi forjamiento como persona y les agradezco todo lo que hicieron por mí. Mi Inesita que me enseñó lo importante que es hacer las cosas con amor y la importancia de la familia. A mi Luchito que me enseñó la constancia que me caracteriza, la paciencia, y el trabajo duro. Quisiera que hubieran estado conmigo para ver este logro, pero sé que lo ven desde el cielo.

A mis tíos, primos, amigos que han sido mis compañeros de mi vida durante este proceso. En especial a mi primo Pablito, Olguita, Giselle y por último a la persona que apareció en mi vida de repente para ser muy especial en la misma Andrea que me ha ayudado durante todo este proceso.

Por último a mis profesores Valeria Ochoa, René Parra, María del Carmen Cazorla que me han brindado sus conocimientos y a mi director de tesis y profesor Ródney Peñafiel por el conocimiento impartido y toda su ayuda durante este camino que sin su ayuda no habría sido posible.

## RESUMEN

En el Ecuador una de las industrias que destaca es la del cuero, esta industria se encuentra concentrada especialmente en la provincia de Tungurahua. Uno de los grandes problemas que enfrenta esta industria es la gran cantidad de residuos, siendo las descargas líquidas las de mayor importancia. Estos efluentes contienen residuos como pelo, piel, sangre, estiércol, sal en grano, sales de cromo, sulfuros, suciedad adherida a la piel, proteínas, grasas, cal, nitrógeno amoniacal, tensoactivos, colorantes, etc. Debido a estos residuos los efluentes generados durante el proceso de curtiembre contienen elevadas concentraciones de agentes químicos tóxicos como cromo y sulfuro, así como elevada carga orgánica y sólidos suspendidos. Para este estudio nos enfocamos en la fase de teñido de la fabricación del cuero, en la cual se usan ácidos y colorantes azoicos. Las aguas generadas del proceso de teñido tienen como principal problema las concentraciones de colorante. Los colorantes azoicos que son utilizados no son tóxicos pero sus subproductos, aminas aromáticas, pueden ser cancerígenas y mutagénicas siendo de gran peligro para la salud humana. El objetivo del siguiente trabajo es tratar las aguas residuales de la curtiembre provenientes de la fase de teñido para la remoción del colorante presente en las mismas. Para esto se realizó un sistema físico-químico basado en la oxidación avanzada con la ayuda de un semiconductor en presencia de luz UV. Para llegar a este objetivo el estudio consistió en diferentes análisis y experimentos a escala de laboratorio. Primero, se realizó un estudio del comportamiento del colorante azoico Trupocor T Extra que es utilizado para el teñido con el semiconductor  $\text{TiO}_2$  mediante isotermas de adsorción. Segundo, se realizaron experimentos a escala de laboratorio con soluciones preparadas de colorante a diferentes concentraciones, estos se realizaron de dos maneras; con experimentos Batch con el semiconductor en suspensión y presencia de luz UV y experimentos con el uso de un reactor Flujo Pistón con el semiconductor fijado en un lecho de arena en presencia y ausencia de luz UV. Para la siguiente fase del estudio se caracterizó las aguas residuales de los procesos de teñido de una curtiembre midiendo diferentes parámetros. Y por último, para el tratamiento de las aguas residuales se usó un reactor PFR con el semiconductor fijado en la arena en presencia y ausencia de luz UV.

En los experimentos Batch se encontró una remoción del colorante que varía, para una concentración de 50mg/L 34% hasta el 83% para una concentración de 10mg/L. Para los experimentos en el reactor PFR se encontró una remoción promedio del 94.25% en ausencia de luz UV y de 95.35% en presencia de luz UV. En cuanto a la remoción de colorante de las aguas residuales se obtuvo una remoción del 89.75% en presencia de luz UV y en ausencia de luz UV un promedio de remoción del 78%.

## ABSTRACT

In Ecuador one of the industries that stand out is the leather industry, this industry is especially concentrated in the province of Tungurahua. One of the major problems the industry is facing is the large amount of wastes they produced, being the most important the water pollution. These effluents contain debris such as hair, skin, blood, dung, rock salt, chromium salts, sulphides, dirt stuck to the skin, proteins, fats, lime, ammonia nitrogen, surfactants and dyes. Furthermore the effluents generated during the tanning process contain high concentrations of toxic chemicals such as chromium and sulphide, as well as suspended solids and organic matter. For this study we concentrated on the phase of dyeing for which acids and dyes are used. The main problem of the effluent generated during the dyeing process is the dye concentrations. The azoic dyes that are used are non-toxic but their degradation products such as aromatic amines can be carcinogenic and mutagenic being a great danger to human health. The objective of this study is to treat the dye material found in the wastewater from the dyeing phase of the rather production. Therefore, a physic-chemical system based on the advanced oxidation with the aid of a semiconductor in the presence of UV light was performed. To reach this objective the study consisted of different analyzes and experiments at laboratory scale. First, it was performed a study of the behavior of the dye Trupocor T Extra, which is used for dyeing, with the semiconductor TiO<sub>2</sub> by adsorption isotherms. Second, laboratory scale experiments were performed with dye solutions at different concentrations, these experiments were conducted in two ways: batch experiments with the semiconductor in suspension in the presence of UV light, and experiments using a Plug Flow Reactor with the semiconductor fixed on a bed of sand in the presence and absence of UV. For the next phase of the study, wastewater from the dyeing processes was characterized by measuring different parameters. Finally, for the treatment of wastewater a PFR reactor was used with the semiconductor fixed on sand particles in the presence and absence of UV light.

Batch experiments show a dye removal of 34% for a concentration of 50mg/L and for a concentration of 10mg/L a removal of 83%. Experiments in the PFR reactor show an average removal of 94.25 % in the absence of UV light and of 95.35 % in the presence of UV light. Experiments for the removal of dye from the wastewater show a removal to 89.75% in the presence of UV light and in the absence of UV light an averaged removed of 78 %.

## TABLA DE CONTENIDOS

<b>1. Introducción.....</b>	<b>11</b>
1.1 Perspectivas Generales.....	11
1.2 Justificación .....	12
1.3 Objetivos .....	15
1.3.1 Objetivo General .....	15
1.3.2 Objetivos Específicos.....	15
<b>2. Marco Teórico .....</b>	<b>16</b>
2.1 Descripción del Proceso de Curtido .....	16
2.1.1 Pre-Tratamiento y Almacenamiento .....	16
2.1.2 Ribera .....	16
2.1.3 Curtido.....	17
2.1.3.1 Desencalado y Purga .....	17
2.1.3.2 Piquelado.....	17
2.1.3.3 Curtido.....	18
2.1.4 Acabado.....	18
2.1.4.1 Prensado .....	18
2.1.4.2 Rebajado.....	18
2.1.4.3 Neutralización .....	18
2.1.4.4 Recurtido .....	19
2.1.4.5 Teñido .....	19
2.1.4.6 Engrase.....	19
2.1.4.7 Secado .....	19
2.1.5 Fase de teñido.....	21

2.1.5.1 Colorantes azoicos.....	21
2.2 Isotermas de adsorción.....	23
2.2.1 Modelo de adsorción Langmuir .....	23
2.3 Procesos de Oxidación Avanzada .....	25
2.3.1 Fotocatálisis heterogénea .....	27
2.3.2 Oxidación Fotocatalítica .....	27
2.3.2.1 La radiación solar y sus aplicaciones en la fotocatalisis .....	29
2.3.2.2 La fotólisis.....	30
2.4 Semiconductores .....	31
2.5 Fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ) .....	33
<b>3. Materiales y Métodos .....</b>	<b>36</b>
3.1 Reactivos.....	37
3.2 Métodos Analíticos .....	37
3.2.1 Obtención de la longitud de onda del colorante Trupocor T Extra .....	37
3.2.2 Caracterización de las aguas residuales de la fase de teñido de una curtiembre .....	38
3.2.2.1 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO – 5 220 D).....	38
3.2.2.2 Determinación de sólidos totales (ST) y sólidos volátiles (SV). (2 540 B).....	38
3.2.2.3 Determinación de sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV). (2 540 D) .....	38
3.2.2.4 Determinación de pH .....	39
3.2.2.5 Determinación de la conductividad.....	39
3.2.2.6 Determinación de Nitratos (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) .....	39
3.2.2.7 Determinación de Cloruros (Cl <sup>-</sup> ) .....	40
3.2.2.8 Determinación de Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) .....	40
3.3 Experimentos de adsorción .....	40
3.3.1 Cinética de Adsorción .....	40

3.3.2 Preparación Isotherma.....	41
3.4 Experimentos de fotocatalisis a escala de laboratorio.....	42
3.4.1 Fotocatalisis en suspensión .....	42
3.4.2 Fijación del dióxido de titanio al lecho de arena.....	45
3.4.3 Fotocatalisis en fase sólida con dióxido de titanio fijado y luz UV .....	47
3.4.4 Adsorción en fase sólida con dióxido de titanio fijado sin luz UV.....	50
3.5 Tratamiento de las aguas de la fase de teñido de la curtiembre a escala de laboratorio .....	50
3.5.1 Tratamiento fotocatalítico de las aguas de la fase de teñido de una curtiembre.....	51
<b>4 Resultados y Discusión.....</b>	<b>51</b>
4.1 Obtención de la longitud de onda del colorante Trupocor T Extra.....	51
4.2 Experimentos de Adsorción .....	52
4.2.1 Cinética de Adsorción .....	52
4.2.2 Isotermas de Adsorción .....	53
4.3 Experimentos a escala de laboratorio.....	56
4.3.1 Fotocatalisis en suspensión .....	56
4.3.2 Fijación del TiO <sub>2</sub> a la arena.....	61
4.3.3 Fotocatalisis con TiO <sub>2</sub> fijado al lecho de arena con luz UV y con ausencia de luz UV con la ayuda de reactor PFR .....	62
4.4 Tratamiento de las aguas de la fase de teñido de la curtiembre a escala de laboratorio .....	67
4.4.1 Caracterización de las aguas residuales provenientes de la fase de teñido de la curtiembre .....	67
4.4.2 Fotocatalisis con TiO <sub>2</sub> fijado al lecho de arena en presencia de luz UV .....	72
<b>5 Conclusiones y Recomendaciones .....</b>	<b>79</b>
<b>6. Bibliografía.....</b>	<b>82</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>86</b>
Anexo 1 Protocolos Detallados.....	86

Anexo 2 Curva de calibración del colorante Trupocor Black T Extra .....	91
Anexo 4 Curva de calibración Nitratos .....	93
Anexo 5 Curva de Calibración Cloruros .....	94
Anexo 6 Cálculos detallados de las isotermas de adsorción .....	94
Anexo 5 Cálculos detallados del reactor PFR.....	95
Anexo 6 Foto.....	96

## Lista de Figuras

Figura 1 Diagrama de flujo de los procesos dentro de una curtiembre .....	20
Figura 2 Fase de Tintura y Engrase.....	21
Figura 3 Reacción del grupo reactivo con los grupos en la superficie de la tela.....	22
Figura 4: Isoterma típica para modelo de adsorción Langmuir (Weber, 2003) .....	24
Figura 5 Tipos de fuente de radiación artificial y sus principales características (Rodríguez, 2007) .....	30
Figura 6 : Potencial redox de algunos catalizadores .....	32
Figura 7 : Estructuras cristalinas de anatasa y rutilo. De izquierda a derecha .....	33
Figura 8 : Salto de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. (Elaborado: Cristina Alarcón).....	34
Figura 9 : Isotermas de adsorción (Foto tomada por: Cristina Alarcón).....	42
Figura 10 : Diagrama reactor Batch fotocátalisis en suspensión (Realizado por: Cristina Alarcón..	44
Figura 11 : Foto del reactor Batch (foto tomada por: Cristina Alarcón).....	45
Figura 12 Tamices utilizados (foto por Cristina Alarcón).....	46
Figura 13 : Fijación del TiO <sub>2</sub> en la arena (Foto tomada por: Cristina Alarcón) .....	47

Figura 14 : Diagrama del reactor PFR para la fotocatalisis en fase solida (Elaborado por Cristina Alarcón).....	48
Figura 15 : Reactor PFR para la fotocatalisis con TiO <sub>2</sub> fijado (foto tomada por: Cristina Alarcón)	49
Figura 16 : Diagrama del reactor PFR para la fotocatalisis en fase solida (elaborado por Cristina Alarcón).....	49
Figura 17 : Reactor PFR con el TiO <sub>2</sub> fijado en el lecho de arena (Foto tomada por: Cristina Alarcón).....	49
Figura 18 : Puntos de muestreo en el reactor PFR (Elaborado por Cristina Alarcón) .....	50
Figura 19 : Barrido de la longitud de onda Trupocor T Extra (Elaborado por Cristina Alarcón) .....	52
Figura 20 Cinética de Adsorción del colorante Trupocor T Extra con TiO <sub>2</sub> en suspensión a los 120 minutos bajo condiciones de pH igual a 4(Elaborado por Cristina Alarcón).....	53
Figura 21 : Ajuste de los valores obtenidos a la Isoterma de Langmuir (Elaborado por Cristina Alarcón).....	55
Figura 22 : Curva de Langmuir teóricamente calculada y datos de q calculados experimentalmente. (Elaborado por Cristina Alarcón).....	56
Figura 23 Fotocatalisis en suspensión a diferentes concentraciones de colorante (Elaborado por Cristina Alarcón).....	57
Figura 24 Cambio de concentración en el tiempo (Elaborado por Cristina Alarcón) .....	57
Figura 25 % Remoción del Colorante Trucopor T Extra (Elaborado por Cristina Alarcón) .....	58
Figura 26 Velocidad de degradación del colorante Trupocor T Extra con TiO <sub>2</sub> en suspensión (Elaborado por Cristina Alarcón).....	60
Figura 27 Linealización de la velocidad de degradación (Elaborado por Cristina Alarcón).....	61
Figura 28 Adsorción del colorante en el TiO <sub>2</sub> fijado (Elaborado por Cristina Alarcón).....	64
Figura 29 Fotocatalisis del colorante en el reactor PFR con TiO <sub>2</sub> fijado (Elaborado por Cristina Alarcón).....	64
Figura 30 Mecanismo de degradación y Adsorción del colorante Trupocor T Extra en la concentración de 10 mg/L (Elaborado por Cristina Alarcón) .....	65
Figura 31 Mecanismo de degradación y Adsorción del colorante Trupocor T Extra en la concentración de 50 mg/L .....	66

Figura 32 Filtración al vacío de las aguas residuales de la fase de teñido de una curtiembre (foto tomada por Cristina Alarcón).....	72
Figura 33 Tratamiento de las aguas residuales provenientes de la fase de teñido (Elaborado por Cristina Alarcón).....	74
Figura 34 Al lado izquierdo se muestra el agua tratada y al lado derecho se muestra el agua residual del teñido de la curtiembre (Foto tomada por Cristina Alarcón).....	75
Figura 35 A la izquierda tenemos el reactor PFR después de haber pasado por el tratamiento del agua sintética de 35mg/L. A la derecha tenemos el mismo reactor PFR después del tratamiento del agua residual de teñido de una curtiembre (Foto tomada por Cristina Alarcón).....	77

## **Lista de Tablas**

Tabla 1 Cinética de Adsorción (Elaborado por Cristina Alarcón) .....	54
Tabla 2 Fijación del TiO <sub>2</sub> por diferencia de peso (Elaborado por Cristina Alarcón).....	62
Tabla 3 : Caracterización de las aguas residuales de la fase de teñido de una curtiembre. (Elaborado por Cristina Alarcón).....	68
Tabla 4 Medida de la concentración de colorante del agua de teñido filtrada de la curtiembre. A, B, C, Y D representan las mediciones por cuadruplicado realizadas (Elaborado por Cristina Alarcón) 73	
Tabla 5 Porcentaje de Remoción de colorante (Elaborado por Cristina Alarcón) .....	75
Tabla 6 Concentración de aniones presente en el agua residual del teñido y la solución de colorante a una concentración de 35mg/L (Elaborado por Cristina Alarcón).....	76
Tabla 7 DQO aguas después del tratamiento. A2-1 y A2-2 se refieren a muestras del agua tratada del segundo experimento, A3-1, A3-2, A3-3 se refieren a muestras del agua tratada del tercer experimento (Elaborado por Cristina Alarcón) .....	78

## **Lista de Acrónimos**

USFQ: Universidad San Francisco de Quito

HCl: Ácido clorhídrico.

NaOH: hidróxido de sodio.

ST: Sólidos totales.

SV: Sólidos volátiles.

SST: Sólidos suspendidos totales.

SSV: Sólidos suspendidos volátiles.

DQO: Demanda Química de Oxígeno.

pH: Potencial de Hidrógeno.

H<sub>2</sub>S: ácido sulfhídrico.

KCl: cloruro potásico.

AgNO<sub>3</sub>: Nitrato de plata.

K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: dicromato de potasio.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Ácido sulfúrico.

PFR: Plug Flow Reactor. (Reactor de flujo pistón).

TiO<sub>2</sub>: Dióxido de Titanio.

MAE: Ministerio de Ambiente

SENAGUA: Secretaria Nacional del Agua

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Perspectivas Generales

El agua es el componente químico que más se encuentra en la biosfera y uno de los más importantes. Casi toda la vida en el planeta, incluidos los seres humanos, utilizan agua para su funcionamiento metabólico, además es uno de los principales responsables directos de la evolución del ambiente y de la vida. Esta tiene un valor importante en cuanto se refiere a la eliminación y dilución de la mayor parte de los desechos naturales y de origen humano. *“Cuando la descarga de residuos perjudica la calidad del agua o perturba el equilibrio ecológico natural el agua se puede considerar contaminada”* (Henry & Heinke, 1999).

Cuando nos referimos a un contaminante hablamos de una gama de compuestos, que van desde el exceso de nutrientes a compuestos tóxicos que pueden ser carcinógenos, materia orgánica, patógenos, color, espuma, calor y materiales radiactivos (Kiely, 1999).

El Ecuador es uno de los países más ricos en recursos hídricos de Sudamérica, disponiendo de 43 500 m<sup>3</sup> por persona al año, lo que es 2.5 veces superior al promedio mundial (Cabrera, Garcés, & Paredes, 2012). A pesar de esto, el Ecuador no hace un buen uso de sus recursos hídricos, ya que es el país con más retraso de la región andina en cuanto a cobertura de servicios de agua y alcantarillado. Aparte la mayoría de estos recursos hídricos se ven afectados por la contaminación, tan solo el 8% de las aguas negras tienen algún nivel de tratamiento. Esta realidad se debe al crecimiento acelerado y desordenado de las urbes y a la falta de control por parte de los municipios, SENAGUA y MAE como entes de regulación y control a nivel nacional (Cabrera, Garcés, & Paredes, 2012).

En el Ecuador una de las industrias que destacan son las del cuero y del calzado, ya que es un sector importante en su economía. (Suarez, 2012). Esta industria se asentó en el Ecuador desde la época de la colonia, aunque se tiene antecedentes que nuestros ancestros primitivos ya usaban las pieles, aunque en su forma más rudimentaria, para fundamentalmente proteger su cuerpo de la naturaleza. A partir de los años sesenta se consolida la industria del cuero, siendo la producción de calzado la destacada en las provincias de la sierra ecuatoriana, Tungurahua ha llegado a ser hasta el día de hoy la principal provincia donde se concentran las empresas de curtiembre, teñido de cuero y producción de artículos de cuero (Torres, 2008). Solo en Tungurahua se concentra el 68% de la producción y el resto se encuentran en Chimborazo, Pichincha, Azuay e Imbabura (Suarez, 2012).

En el procesamiento de las pieles para obtener el cuero se generan gran cantidad de residuos, siendo las descargas líquidas las de mayor significancia (Méndez, Vidal, Lorber, & Marquez, 2007). Estos efluentes contienen residuos como pelo, piel sangre, estiércol, sales, sal en grano, sales de cromo, sulfuros, suciedad adherida a la piel, proteínas, grasas, cal, nitrógeno amoniacal ,tensoactivos, colorantes, etc. (Pérez, 2004). Debido a estos residuos los efluentes generados durante el proceso de curtiembre contiene elevadas concentraciones de agentes químicos tóxicos como cromo y sulfuro, así como elevada carga orgánica y sólidos suspendidos (Méndez, Vidal, Lorber, & Marquez,2007).

## 1.2 Justificación

Actualmente las curtiembres del mundo afrontan ciertos problemas, como la optimización de sus procesos y/o tecnologías de fabricación y el adecuado control de sus impactos ambientales (Méndez, Vidal, Lorber, & Marquez, 2007)

En el mercado internacional existen fuertes exigencias para entrar en competencia, y no solo se refieren a la calidad del producto y sus precios, sino también a cuan amigables son con el medio ambiente. Esto ha generado nuevos desafíos de sustentabilidad dentro de estas industrias, como generar procesos altamente optimizados con mayor aprovechamiento de materia prima y mínima o nula emisión de contaminantes al medio ambiente (Méndez, Vidal, Lorber, & Marquez, 2007).

La importancia de este estudio radica en la emergente necesidad de buscar un tratamiento para estas aguas residuales, ya que en el caso del Ecuador, la mayoría de curtiembres descargan directamente en los alcantarillados los residuos sin ningún tipo de tratamiento previo. (Cabrera, Garcés, & Paredes, 2012).

Estos residuos pueden generar alteraciones en el medio ambiente y generar un problema de salud pública. Las Curtiembres además usan una gran cantidad de agua en sus procesos y, utilizan grandes cantidades de reactivos químicos, principalmente cloruro de sodio, sulfuro de sodio, cal, sales de cromo y solventes. (Rivera, 2000).

Estos contaminantes generan en el agua receptora altas concentraciones de materia orgánica, compuestos de nitrógeno, sulfuros, pH alto, sólidos suspendidos y compuestos de

cromo. Estas condiciones afectan a la vida acuática, y favorecen la producción de algunos gases nocivos como el hidrógeno sulfurado, dióxido de carbono y metano. Algunos residuos, debido a su alto pH, provocan daños directamente al sistema de alcantarillado produciendo corrosión en las cañerías. (Rivera,2000).

Con este estudio se busca tratar las aguas residuales generadas en la fase del teñido de una curtiembre, que tiene como objetivo la fabricación de zapatos escolares. El método por el cual se pretende tratar estas aguas es un tratamiento físico-químico basado en la oxidación avanzada con la ayuda de un semiconductor en presencia de luz Ultra Violeta.

La fotocatalisis con luz UV es un proceso de oxidación avanzada que puede ser utilizado para el tratamiento de aguas residuales con colorantes (Garcés, Hernández, Peñuela, Rodriguez, & Salazar, 2005). Se emplea la luz UV para generar reacciones químicas de óxido- reducción que provocan la eliminación de los compuestos orgánicos. Este método ha sido probado a nivel de laboratorio para hidrocarburos, pesticidas, herbicidas, colorantes y surfactantes (Garcés, Hernández, Peñuela, Rodriguez, & Salazar, 2005).

Este método se ha convertido en una de las aplicaciones fotoquímicas que más ha despertado el interés de la comunidad científica internacional por varias razones. Primero, la fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y se la puede emplear para tratar mezclas complejas de contaminantes. Segundo, se tiene la posibilidad de utilizar la radiación solar como fuente primaria de energía, lo que cataloga a este método como una tecnología sostenible y amigable con el medio ambiente. Tercero, esta nos sirve para tratar contaminantes que no sean biodegradables. Cuarto, se

puede eliminar el color y la toxicidad de una agua residual (Blanco, Malato, Estrada, & Erick, 2000).

Este tratamiento presenta además algunas ventajas sobre el tratamiento primario y secundario. Estas técnicas comúnmente utilizadas no suelen funcionar cuando los efluentes residuales contienen una gran variedad de químicos y altos niveles de concentración. Los tratamientos secundarios pueden disminuir la carga orgánica de los efluentes, pero no son capaces de eliminar el color o la toxicidad. Además, estos tratamientos son muy sensibles a cambios en el pH, temperatura y presencia de tóxicos que pueden inhibir la actividad microbiológica (Garcés, Mejía, & Santamaría, 2004). El método de oxidación avanzada no presenta estos problemas.

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 Objetivo General**

Tratamiento de agua residual contaminada con el colorante Trupocor T Extra utilizado en la industria de la curtiembre mediante un sistema físico-químico basado en la oxidación avanzada con la ayuda del semiconductor  $\text{TiO}_2$  en presencia de luz UV.

### **1.3.2 Objetivos Específicos**

1. Estudiar las aguas residuales de la fase de teñido de una curtiembre de la provincia de Tungurahua mediante la medición de ciertos parámetros.
2. Estudiar la adsorción del colorante Trupocor T Extra en el semiconductor  $\text{TiO}_2$  mediante el uso de isothermas a pH 4.

3. Estudiar la degradación fotocatalítica del colorante Trupocor T Extra en una suspensión que contiene el semiconductor  $\text{TiO}_2$  con el uso de un reactor Batch a pH.
4. Estudiar la degradación fotocatalítica del colorante Trupocor T Extra en un reactor PFR con el semiconductor de  $\text{TiO}_2$  fijado a un lecho de arena a pH 4.

## **2. MARCO TEÓRICO**

### **2.1 Descripción del Proceso de Curtido**

*“La curtición es el proceso mediante el cual se convierten las pieles de los animales, en cuero”* (Arango, 2004). Las principales etapas en el proceso de curtido son pre-tratamiento y almacenamiento, ribera, curtido y acabado (Arango, 2004). Se pueden dar algunas variaciones de las etapas según el tipo de piel que se vaya a tratar, la tecnología que se tenga disponible y las características que se le desea al cuero (Rivera,2000).

#### **2.1.1 Pre-Tratamiento y Almacenamiento**

El tratamiento de las pieles se puede empezar al poco tiempo que el animal ha sido sacrificado, pero por lo general se almacenan las pieles por un tiempo prolongado. Cuando las pieles son almacenadas deben recibir un tratamiento para impedir su putrefacción (Arango, 2004).

#### **2.1.2 Ribera**

La etapa de ribera se realiza para limpiar y preparar la piel para que la etapa de curtido se facilite. Un aproximado del 65% de los efluentes líquidos generados en las curtiembres

proviene de los procesos de esta etapa. En la ribera los efluentes líquidos presentan altos valores de pH, debido al contenido de cal y sulfatos libres, así como sulfuros y una DBO elevada debido a la materia orgánica y grasas animales (Arango, 2004)

### **2.1.3 Curtido**

El curtido es la transformación de la piel en el cuero comercial que conocemos. El curtido comprende los siguientes pasos: Desencalado, Purga y Piquelado (Arango, 2004).

#### **2.1.3.1 Desencalado y Purga**

El desencalado es la preparación de las pieles mediante lavados con agua limpia para reducir la alcalinidad y remover los residuos de cal y sulfuro de sodio (Arango, 2004). Las aguas que se utilizan para el lavado contienen sulfato de amonio y ácidos (Rivera, 2000). Este proceso se lleva a cabo en tambores rotativos. (Arango, 2004).

La purga es un proceso enzimático que sirve para aflojar la estructura del colágeno y al mismo tiempo limpia la piel de restos de proteínas, pelo y grasa que hayan quedado de los procesos anteriores. Se usan enzimas proteasas absorbidas sobre aserrín de madera y cloruro de amonio (Rivera,2000).

#### **2.1.3.2 Piquelado**

Esta fase se utiliza solo en el curtido con cromo. Este proceso consiste en acidificar las pieles para evitar que se hinchen y para remover el álcali remanente. Se usan sales de

cloruro y sulfato de sodio; y ácido sulfúrico y fórmico. (Rivera,2000). Este proceso se lo realiza en tambores rotativos como preparación para la fase de curtido. (Arango, 2004).

### **2.1.3.3 Curtido**

Es el proceso por el cual se convierten las pieles en materiales fuertes y resistentes a la putrefacción (Arango, 2004).

### **2.1.4 Acabado**

En esta etapa se procesa el cuero. En nuestro caso para la producción de zapatos escolares. Los pasos del acabado se enlistan a continuación. (Arango, 2004).

#### **2.1.4.1 Prensado**

Mediante el prensado se retira la humedad, se estira las partes que estén arrugadas y mantiene un espesor uniforme de las pieles procesadas (Arango, 2004).

#### **2.1.4.2 Rebajado**

Este proceso sirve para obtener un cuero de espesor uniforme y obtener la medida deseada. En esta etapa se genera viruta del rebajado que contienen el cromo del curtido (Arango, 2004).

#### **2.1.4.3 Neutralización**

El baño de neutralización se realiza con agua, formiato de calcio, carbonato o bicarbonato de calcio (Arango, 2004).

#### **2.1.4.4 Recurtido**

El recurtido consiste en el tratamiento de las pieles ya curtidas con productos químicos que ayuden a obtener un cuero con mejor resistencia al agua y mayor blandura. Para este proceso se usan agentes recurtientes como: sales de cromo, recurtientes naturales y/o artificiales (Rivera, 2000).

#### **2.1.4.5 Teñido**

El teñido se realiza en un baño que contiene agua, colorantes (natural, artificial o sintético) y ácido fórmico. Este baño se desecha después de cada operación (Arango, 2004).

#### **2.1.4.6 Engrase**

El engrase se realiza con el objetivo de evitar cuarteamiento del cuero para que este se mantenga suave, doblable, fuerte, flexible y resistente. Esta fase consiste en impregnar grasas o aceites animales al cuero (Arango, 2004).

#### **2.1.4.7 Secado**

Este proceso se realiza luego del teñido. Existen diferentes formas de realizar el secado como secados al vacío. (Arango, 2004) (ver Fig. 1).

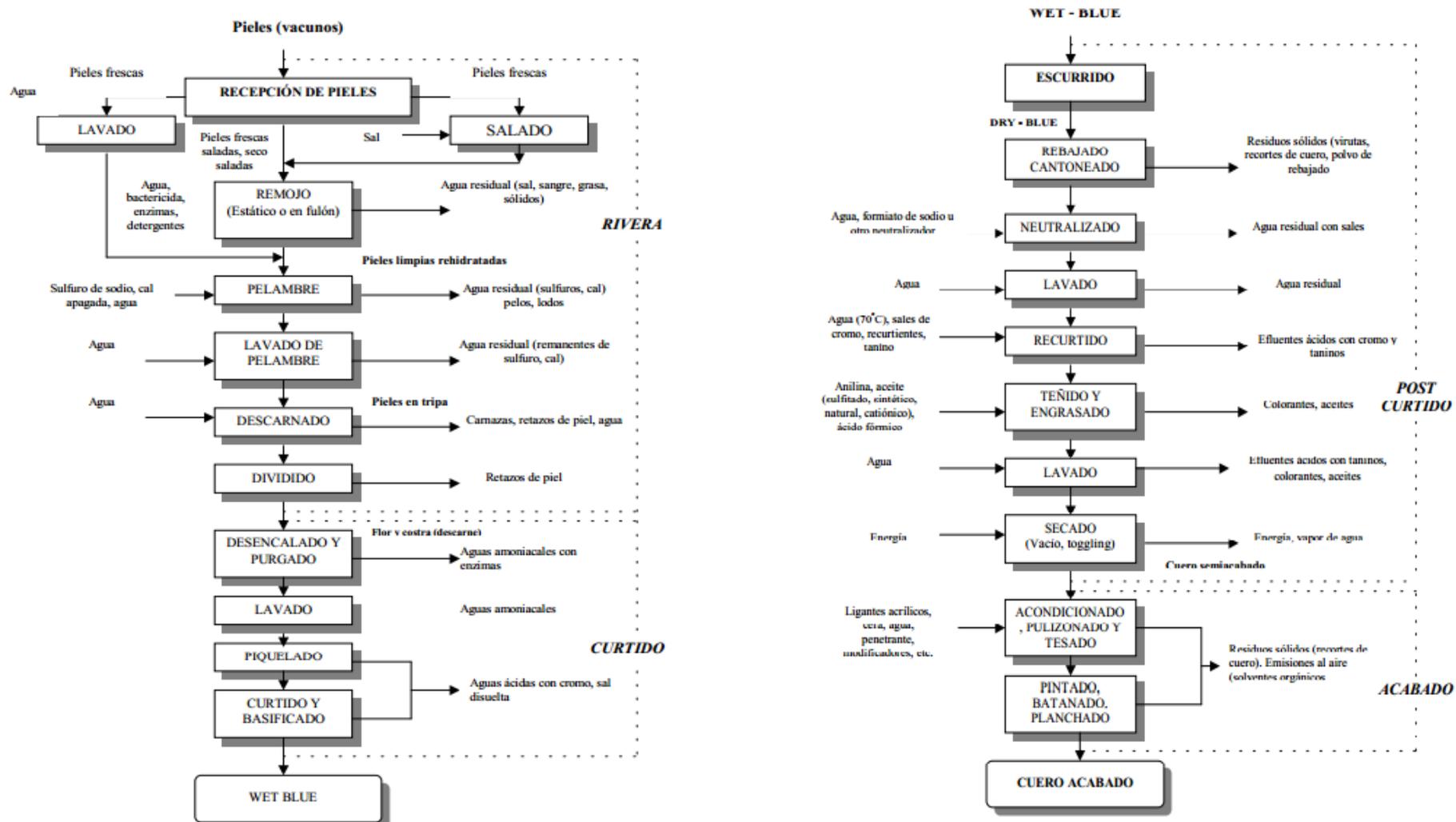
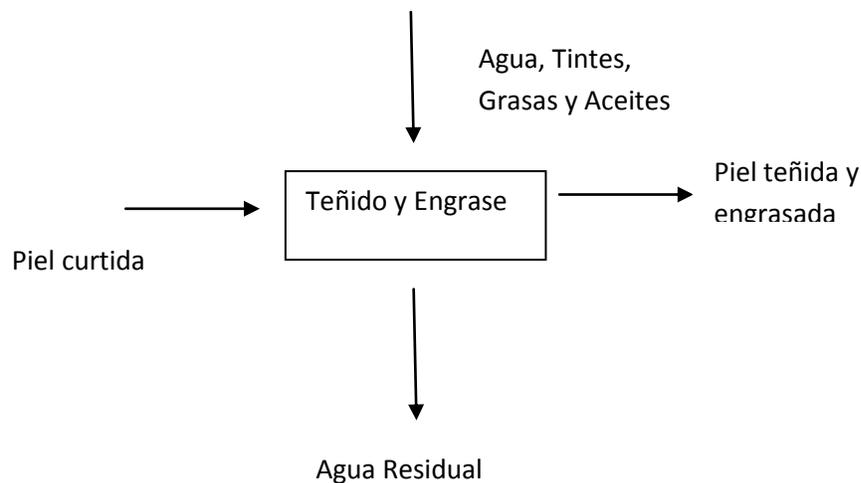


Figura 1 Diagrama de flujo de los procesos dentro de una curtiembre (Arango, 2004)

### 2.1.5 Fase de teñido

Para este estudio en específico nos interesa la fase de teñido. Para este se usa específicamente el colorante Trupocor T Extra que es un colorante triazoico (ver anexo 8). En la figura 2 podemos ver el balance de masa que tenemos en la etapa de tintura y engrase. Ingresan al proceso: la piel curtida, agua, tintes, ácidos, grasas y aceites; y como resultado se obtiene la piel teñida y engrasada. Se generan además aguas residuales. Se debe tomar en cuenta que el agua residual que se va a tratar contiene los residuos de recurtido, la tintura y el engrase.



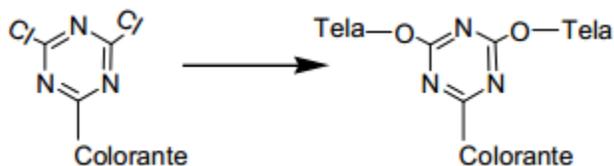
**Figura 2 Fase de Tintura y Engrase**

#### 2.1.5.1 Colorantes azoicos

El principal problema de la fase de teñido son los colorantes que se usan para la tintura. Los colorantes que usan principalmente son los colorantes azoicos, donde la parte de la molécula del colorante que proporciona la característica de color (grupo cromóforo) es el

grupo azo, que consta de dos átomos de nitrógeno unidos a través de un doble enlace (-N=N-), y estos a su vez están unidos a grupos alifáticos o aromáticos. (González, 2006).

Los colorantes reactivos se enlazan a las telas mediante los grupos reactivos en su molécula, como ejemplo se muestra en la Figura 3.



**Figura 3 Reacción del grupo reactivo con los grupos en la superficie de la tela (González, 2006).**

Al tratamiento de aguas residuales con contenido de colorantes se le ha dado mucha atención ya que muchos de estos colorantes no son biodegradables y sus subproductos son tóxicos. En el caso de los colorantes tipo azo sus subproductos son metabolitos como aminas aromáticas, algunas de las cuales son carcinógenas (Tomasini & Moeller, 2010).

Los colorantes azoicos no generan un peligro directo al ser humano, pero al ser ingeridos se degradan en el tracto intestinal y producen aminas alifáticas y aromáticas que pueden ser un problema para la salud ya que son cancerígenos y mutagénicos. Tienen este efecto ya que estos compuestos se unen a la cadena del DNA en el metabolismo celular y evita la síntesis del DNA. Esto da lugar a la formación y desarrollo de células anormales cancerosas. (Wingrove & Caret, 1999).

## **2.2 Isotermas de adsorción**

La adsorción en un sistema sólido-líquido proviene de la separación del soluto de la solución y su concentración en la superficie de un sólido hasta que se establece un equilibrio dinámico en la superficie del sólido. En el equilibrio existe una distribución definida de soluto en fases líquida y sólida. La posición del equilibrio en el proceso de adsorción se expresa como  $q_e$  que esta en función de  $C$  a una temperatura fija, la cantidad  $q_e$  es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente sólido y  $C$  es la concentración del soluto que permanece en solución en el equilibrio. A esta expresión se la llama isoterma de adsorción. La isoterma de adsorción es una función de la variación de la adsorción con la concentración de adsorbato en la masa principal de la solución y a temperatura constante (Weber, 2003).

### **2.2.1 Modelo de adsorción Langmuir**

La isoterma de Langmuir fue establecida por Irving Langmuir, un físico-químico estadounidense, ganador del Premio Nobel de Química en el año 1932 debido a sus valiosos descubrimientos e investigaciones (Andrango, 2012).

El modelo de adsorción de Langmuir es válido para la adsorción de capa-simple, es decir una mono capa. Este modelo está limitado por la suposición de una distribución uniforme de energías de adsorción sobre la superficie. Gráficamente la isoterma de Langmuir tiene la forma que se indica en la figura 4 (Weber, 2003).



**Figura 4: Isotherma típica para modelo de adsorción Langmuir**

Las isothermas de Langmuir se pueden deducir a partir de las consideraciones cinéticas o termodinámicas de adsorción. (Weber, 2003).

La ecuación de Langmuir se basa en las suposiciones de que la adsorción máxima corresponde a una mono capa saturada de moléculas de soluto sobre la superficie del adsorbente, que la energía de adsorción es constante. Además, la superficie del adsorbente recibe la energía externa de forma geoméricamente homogénea (Weber, 2003). La adsorción en este modelo se da unicamente en la superficie del adsorbente.

La isoterma de Langmuir viene dada por expresión más conocida que es:

$$\theta = \frac{q}{q_{max}} = \frac{K_L C}{K_L + 1}$$

(Peñafiel R., 2001)

$\theta$  es la fracción de área cubierta por moléculas de adsorbato.  $K_L$  es la constante de Langmuir.  $C$  es la concentración de la solución adicionada (Carriago, Saavedra, & Molina,

2010).  $q$  es la concentración de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente.  $q_{max}$  es la concentración máxima de soluto que se puede adsorber por unidad de masa de adsorbente.

De la ecuación anterior podemos sacar que :

$$q = q_{max} \frac{K_L C}{1 + K_L C}$$

(Peñafiel R.,2001)

Otra variante del modelo cinético de Langmuir – Hinshelwood también nos permite describir la cinética del proceso fotocatalítico con la siguiente ecuación :

$$-r_o = K_{L-H} \times \theta = K_{L-H} \left( \frac{k_L C}{k_L C + 1} \right)$$

donde  $r_o$  expresa la velocidad de la reacción,  $K_{L-H}$  es la constante de equilibrio de adsorción del sustrato en la superficie del catalizador,  $k$  es la constante cinética de la reacción para las condiciones experimentales y  $C$  es la concentración del colorante (Corzo Lucioni & Vega Baudrit, 2012).

### **2.3 Procesos de Oxidación Avanzada**

Una de las tecnologías que está abriéndose paso en el tratamiento de las aguas residuales son los procesos de oxidación avanzada (POA) y se espera que en un futuro serán uno de las más utilizadas para el tratamiento de aguas contaminadas con productos provenientes de las industrias químicas, agroquímicas, textiles, de pinturas, etc. (Garcés, Mejía, & Santamaría, 2004)

Los POA implican la formación de radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\circ$ ) los cuales son altamente reactivos ya que presentan un elevado potencial de oxidación ( $E^\circ = 2.8 \text{ V}$ ). Por esto los POA son de gran efectividad para el proceso de oxidación de compuestos orgánicos mediante la generación de radicales orgánicos libres (reacción 1) para luego reaccionar con oxígeno molecular (reacción 2).

$\text{OH}^\circ + \text{RH} \rightarrow \text{R}^\circ + \text{H}_2\text{O}$	Reacción 1
$\text{R}^\circ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RO}_2^\circ + \text{CO}_2$	Reacción 2

Las ventajas de los POA son:

- Tienen la capacidad de llevar a cabo una completa mineralización de los contaminantes orgánicos y de oxidar los compuestos inorgánicos hasta  $\text{CO}_2$  e iones (cloruros, nitratos) (Garcés, Mejía, & Santamaría, 2004).
- Tienen la capacidad de reaccionar con la mayoría de compuestos orgánicos, y así evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos que pueden crearse mediante otros métodos (Garcés, Mejía, & Santamaría, 2004).

Su inconveniente es el elevado costo, especialmente cuando se usa ozono y la radiación UV (Gómez, Gutierrez, & de las fuentes Gaiker, 2000).

Los procesos de oxidación avanzada son apropiados especialmente para aguas residuales industriales que presenten alto contenido de materia orgánica, compuestos con elevado peso molecular, presencia de compuestos no biodegradables o tóxicos, variación de caudales o caudal con composición mezclada. (Gómez, Gutierrez, & de las fuentes Gaiker, 2000).

Por lo tanto este proceso puede ser utilizado en las industrias de la Química fina (herbicidas, pesticidas, pinturas), Química (producción de resinas, plásticos, detergentes, química orgánica, colorantes, explosivos), Petroquímica, Industria textil, Industria papelera, Farmaquímica (vitaminas, antibióticos, hormonas) Agroalimentaria y Lixiviados de vertedero (Gómez, Gutierrez, & de las fuentes Gaiker, 2000).

### **2.3.1 Fotocatálisis heterogénea**

*“La fotocatalisis heterogénea es un proceso catalítico en el que en alguna de las etapas ocurre mediante la fotogeneración de pares electrón-hueco en la superficie de un semiconductor que es irradiado con la longitud de onda adecuada”* (Rodríguez, 2007).

La primera publicación sobre este proceso de degradación de contaminantes se debe a Carey en el año 1976. A finales de los años 80 este proceso empezó a considerarse como un método universal para la degradación de contaminantes orgánicos. Actualmente para el proceso de fotocatalisis se ha identificado aplicaciones específicas y concretas en las que la tecnología puede resultar viable y competitiva (Blanco, Malato, Estrada, & Erick, 2000).

### **2.3.2 Oxidación Fotocatalítica**

La oxidación fotocatalítica consiste en la destrucción de los contaminantes mediante la combinación de radiación UV y catalizadores para obtener la formación de radicales hidroxilo que permiten la oxidación de los contaminantes químicos. En este proceso la

oxidación ocurre directamente en la superficie de la partícula que se utiliza como catalizador o semiconductor en nuestro caso. (Garcés, Mejía, & Santamaría, 2004)

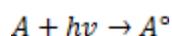
No existe una regla general para realizar la oxidación fotocatalítica ya que es diferente para cada aplicación. Sin embargo, las siguientes indicaciones generales nos pueden dar un sentido de las condiciones en las que un experimento de fotocátalisis pueda funcionar con éxito (Blanco, Malato, Estrada, & Erick, 2000):

- **Concentración máxima orgánica.** Estos procesos son más eficientes a baja o mediana concentración de materia orgánica. Este límite depende de la naturaleza de los contaminantes a tratar, pero no es recomendable realizar la fotocátalisis con concentraciones muy altas, para estos casos sería mejor diluir (Blanco, Malato, Estrada, & Erick, 2000).
- **Contaminantes no biodegradables.** Estos procesos pueden funcionar para contaminantes que no son biodegradables, lo que les da una ventaja sobre los procesos biológicos (Blanco, Malato, Estrada, & Erick, 2000).
- **Contaminantes peligrosos presentes en mezclas complejas.** Una de las grandes ventajas de la fotocátalisis es que es poco o nada selectiva, lo que nos permite tratar mezclas complejas que tenga tanto material biodegradable como no biodegradable, esto nos brinda grandes ventajas frente a otros tratamientos (Blanco, Malato, Estrada, & Erick, 2000).

- **Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil.** La fotocatalisis es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales resultan muy complejos o costosos (Blanco, Malato, Estrada, & Erick, 2000).

### 2.3.2.1 La radiación solar y sus aplicaciones en la fotocatalisis

La materia puede interactuar con un amplio rango de longitudes de onda de la luz y causar diversos cambios en la estructura de las moléculas de la misma. Las radiaciones cercanas al espectro visible o ultravioleta (240-700nm) interactúan con los electrones de una molécula para producir procesos fotolíticos. Esta interacción de la luz a escala molecular se expresa en la (reacción 3), en la que  $A$  representa el estado fundamental de la molécula,  $h\nu$  es el fotón absorbido y  $A^\circ$  la molécula en estado excitado (Garcés, Mejía, & Santamaría, 2004)



#### Reacción 3

Para proveer de esta energía a la molécula se pueden usar diferentes fuentes de radiación, como diferentes tipos de lámparas UV (Serrano, 2013). Su ventaja es que se pueden manipular para su uso, y nos dan la longitud de onda deseada. Además tenemos que la inversión inicial y los gastos de operación son muy bajos, el proceso de tratamiento es inmediato, la operación es automática y no necesita mediciones o atención especial, tiene una gran simplicidad y facilidad de mantenimiento, no se tiene ninguna manipulación de químicos y no necesita un almacenamiento especial (Garcés, Mejía, & Santamaría, 2004).

Por otro lado también tenemos el uso de luz solar que tiene como ventaja que se obtiene sin costo y proviene del ambiente mismo (Serrano, 2013).

Este estudio se realizó con el uso de lámparas de luz UV por lo cual se presenta a continuación en la figura 5 una clasificación cualitativa de diferentes tipos de lámparas que emiten radiación UV (Rodríguez, 2007)

Fuente de radiación		Estab.	Vida media	%UVA	Símil solar	coste
Lámpara incandescente		+	-	-	+	++
Lámpara de Hg [142], [56]		-	++	-	+	+
Lámpara de haluro metálico		-	++	++	+	-
Lámpara arco Xe [143]		+++	+	-	+++	+
Lámpara fluorescente [144], [22], [71] · Black light (BL) · Black light blue (BLB)		++	+	++	++	++
UV-LED (light-emitting diode) [145]		+++	+++	+++	+	+

**Figura 5 Tipos de fuente de radiación artificial y sus principales características (Rodríguez, 2007)**

### 2.3.2.2 La fotólisis

El siguiente paso es la fotólisis que es la destrucción de los enlaces químicos de las moléculas del contaminante (Reacción 4). La eficiencia del proceso depende principalmente de la capacidad del compuesto para absorber la radiación (Garcés, Mejía, & Santamaría, 2004).

## 2.4 Semiconductores

Una sustancia puede conducir la electricidad o el calor, o ser aislante de ambos. Sin embargo, existe una tercera posibilidad en la que su carácter de conductor varía en función de las condiciones llamándose semiconductores (Serrano, 2013). En los métodos de oxidación avanzada se utilizan semiconductores para producir una mayor desinfección de las aguas contaminadas (Serrano, 2013).

La estructura cristalina de los conductores metálicos es de tal manera que los electrones exteriores pueden moverse libremente por todo el sólido, esto genera conducción eléctrica cuando estos se ven sometidos a la acción de un campo eléctrico (Serrano, 2013).

En los aislantes sólidos su estructura es tal manera que casi todos los electrones permanecen ligados a los átomos constituyentes a casi cualquier temperatura, por lo que no se dispone de un número suficiente de cargas libres que se muevan a través del sólido cuando se aplica un campo eléctrico y por lo tanto no tenemos conducción (Serrano, 2013).

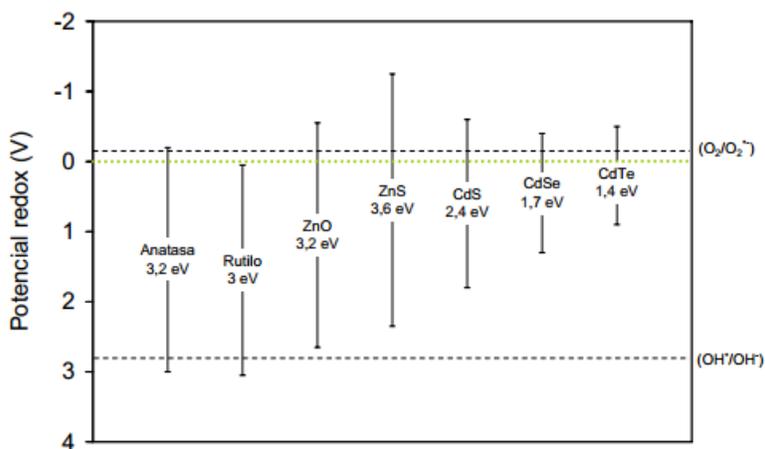
Los semiconductores; sin embargo, a temperaturas muy bajas actúan como aislantes y a temperaturas muy altas o con cualquier otro método de aporte energético externo, actúan como conductores. La eficiencia de los semiconductores depende de la diferencia de energía entre su banda de valencia y su banda de conducción. Definimos al band gap como la cantidad de energía, expresada en  $eV$ , que se necesita para que un electrón salte de la banda de valencia a la banda de conducción. Si la energía aportada ha sido igual o

superior al “gap” el electrón habrá pasado de la banda de valencia a la banda de conducción saltando la barrera energética que las separaban (Serrano, 2013).

La diferencia más destacable entre un conductor y un semiconductor, es que el puesto que deja el electrón liberado como consecuencia de la energía recibida, se comporta como si fuera una nueva partícula libre con una carga positiva y una masa comparable a la del electrón. Esta pseudo partícula recibe el nombre de hueco (Serrano, 2013).

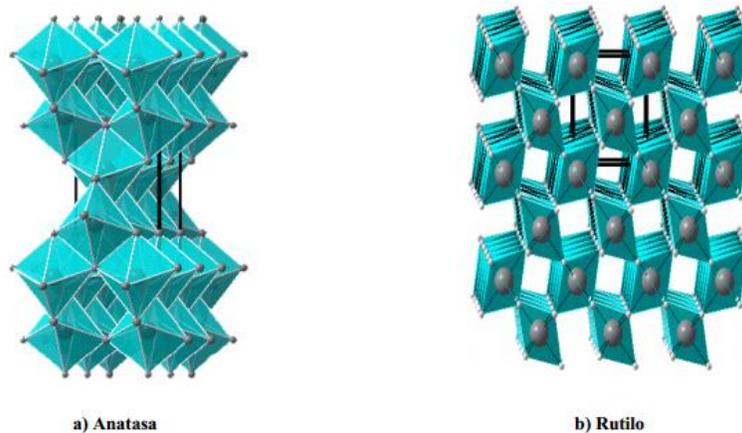
Para elegir un buen conductor se toma en cuenta ciertos criterios como: un ancho de banda que permita la activación con luz solar o UV, baja toxicidad y disponibilidad a bajo costo.

Los mejores semiconductores suelen ser los óxidos metálicos como TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, entre otros (Rodríguez, 2007). En la figura 6 se muestra el potencial redox de algunos de estos.



**Figura 6 : Potencial redox de algunos catalizadores (Rodríguez, 2007)**

De los semiconductores el que mejor aceptación y resultados ha tenido es el  $\text{TiO}_2$ . Este tiene 4 estructuras existentes en la naturaleza, pero las más usadas para este caso son la Anatasa y el Rutilo (Serrano, 2013).



**Figura 7 : Estructuras cristalinas de anatasa y rutilo. De izquierda a derecha (Serrano, 2013)**

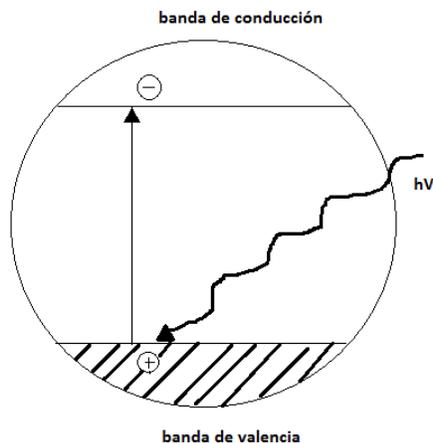
El  $\text{TiO}_2$  Degussa P<sub>25</sub> que contiene un 70-80% de anatasa y un 20-30% de rutilo se ha convertido en el componente más usado para estos procesos por su eficiencia. (Rodríguez, 2007).

## **2.5 Fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )**

*“La fotocatálisis se la puede definir como la aceleración de una fotorreacción mediante el uso de un catalizador”* (Garcés, Mejía, & Santamaría, 2004).

Para el caso del  $\text{TiO}_2$ , en forma de anatasa, se le somete a radiación con una longitud de onda inferior de 400 nm y se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y

huecos positivos  $h^+$  en la banda de valencia (reacción 4) este mecanismo lo podemos apreciar en la figura 8.



**Figura 8 : Salto de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.**

En la superficie del  $\text{TiO}_2$ , los huecos reaccionan tanto con  $\text{H}_2\text{O}$  como con grupos  $\text{OH}^-$  para formar radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ).

Por su parte, los electrones en exceso reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido y peróxido de hidrógeno (Garcés, Mejía, & Santamaría, 2004). Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilos (Garcés, Mejía, & Santamaría, 2004). El último término, el radical hidroxilo  $\text{OH}^\bullet$  generado, provoca la completa mineralización de las sustancias orgánicas. La eficiencia de su degradación oxidativa depende del contaminante (reacción 12) (Garcés, Mejía, & Santamaría, 2004).

La fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  se basa en factores como:

- La activación de la superficie de un semiconductor.
- La generación del par electrón/hueco.
- La producción del radical hidroxilo.
- La energía incidente en el sistema (UV) que active la reacción (Garcés L. F., Hernández, Peñuela, Rodrigues, & Salazar, 2006).

Existen varios parámetros que influyen en el proceso de óxido-reducción fotocatalítico. A continuación se presentan los más importantes:

**Longitud de onda e intensidad de la luz:** El  $\text{TiO}_2$  absorbe longitudes de onda inferiores a 400 *nm*, que corresponden al espectro de luz ultravioleta. Cualquier radiación que se encuentre dentro de este rango tendrá la capacidad de generar en el semiconductor los pares electrón-hueco. Los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, al mismo tiempo que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocupará los huecos; de esta forma el flujo neto de electrones es nulo y el catalizador permanece inalterado. (Serrano, 2013).

**Catalizador:** Cuando tenemos mayor dosis de catalizador, se espera mayor eficacia; sin embargo, el aumento de sus partículas también aumenta la turbidez, lo que dificulta la difusión de la luz UV. Por ello la concentración empleada en la mayoría de estudios se encuentre entre 0,5 y 1 g/L.  $\text{TiO}_2$  se puede utilizar en suspensión o inmovilizado. (Gómez, Gutierrez, & de las fuentes Gaiker, 2000):

**Efecto del oxígeno:** Los electrones que se generan necesitan una especie aceptora de electrones, para evitar que estos se vuelvan a recombinar con los huecos, por lo que el oxígeno molecular actúa como aceptor de electrones para generar el radical superóxido, que es promotor de más radicales hidroxilos como ya se ha explicado. La presencia de oxígeno es por tanto esencial para que se produzca una oxidación efectiva (Garcés, Mejía, & Santamaría, 2004).

**Temperatura y pH:** Las variaciones de la temperatura no afectan significativamente la velocidad de las reacciones fotocatalíticas. Por otro lado, el pH se ha comprobado que afecta el tamaño de las partículas, la carga superficial y las posiciones de los máximos y mínimos de las bandas del  $TiO_2$ . Por ello debe trabajarse a un pH diferente al punto isoelectrónico donde la superficie del semiconductor no está cargada (Garcés, Mejía, & Santamaría, 2004).

**Efecto de la calidad del agua a tratar:** La presencia de sólidos suspendidos en el agua generan turbidez que pueden reducir la eficacia de reacción al impedir el paso de la luz ultravioleta (Gómez, Gutierrez, & de las fuentes Gaiker, 2000).

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

En esta sección se describen los métodos experimentales y analíticos realizados para estudiar la adsorción del colorante *Trupocor T Extra* en el  $TiO_2$ , la fijación del  $TiO_2$  a la arena, los experimentos a escala de laboratorio para estudiar la degradación fotocatalítica del colorante *Trupocor T Extra* con el  $TiO_2$  en suspensión y en fase sólida. Y por último se

describe el experimento a escala de laboratorio usando agua residual proveniente de la fase de teñido del procesamiento de pieles entregados por una empresa curtidora de la provincia del Tungurahua.

### **3.1 Reactivos**

Para la realización de los experimentos se utilizó Dióxido de Titanio P-25 (Anatasa) elaborado por Degussa (Alemania). Colorante Trupocor Negro T Extra elaborado por Trumpler (Alemania) provisto por la empresa curtidora. Se utiliza además ácido clorhídrico al 4% elaborado por Merck KGaA (Alemania), Hidróxido de Sodio 1N elaborado por Merck KGaA (Alemania). Peróxido distribuidos por los Laboratorios Químicos H.V.O.

### **3.2 Métodos Analíticos**

#### **3.2.1 Obtención de la longitud de onda del colorante Trupocor T Extra**

Para poder realizar todas las pruebas detalladas anteriormente, se requiere conocer la longitud de onda a la cual se deben realizar las mediciones del colorante Trupocor T Extra en el espectrofotómetro Spectronic 20D+ (Thermo Fisher Scientific Inc. Waltham, MA, USA), por lo cual se realizó un barrido para obtener la longitud de onda idónea para realizar los análisis. Longitud de onda idónea es la encontrada en el pico más alto, ya que esta representa la longitud que generara límites de detección más bajos. El barrido se realizó preparando una solución del colorante de 20 mg/L a un pH de 4. Este pH fue seleccionado ya que se requiere un pH diferente del punto isoeléctrico (6.5) para que el semiconductor

tenga cargas y pueda reaccionar, todas los experimentos siguientes se realizarán bajo esta misma condición. Se midió la absorbancia de esta solución desde los 380 *nm* hasta los 840 *nm* saltando en un intervalo de 20 unidades.

### **3.2.2 Caracterización de las aguas residuales de la fase de teñido de una curtiembre**

Para la caracterización de las aguas residuales de la fase de teñido de la curtiembre se realizó las medidas de DQO, ST, SV, SST, SSV, pH, conductividad, nitratos, cloruros y sulfatos.

#### **3.2.2.1 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO – 5 220 D)**

Para determinar la DQO se utilizó el método colorimétrico estándar (5 220 D) descrito en libro de Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas potables y Residuales. Este método se describe en detalle en el Anexo 1.

#### **3.2.2.2 Determinación de sólidos totales (ST) y sólidos volátiles (SV). (2 540 B)**

La determinación de los sólidos totales y volátiles de la muestra de las aguas residuales de la fase del teñido se realizó siguiendo el método de crisoles (2 540 B), descrito en el libro de Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas potables y Residuales. En el Anexo 1 se describe este método en detalle.

### **3.2.2.3 Determinación de sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV). (2 540 D)**

La determinación de los sólidos suspendidos totales y sólidos suspendido volátiles de las muestras de las aguas residuales de la fase de teñido se realizó utilizando el método estandarizado de filtros (2540 D), descrito en el libro de Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas potables y Residuales. En el Anexo 1 se describe este método en detalle.

### **3.2.2.4 Determinación de pH**

El *pH* de las muestras se determinó utilizando el multiparámetro Thermo Scientific Orion 5 Star y mediante el uso del microprocesador medidor de *pH* (pH 211, Hanna Instruments, USA). En el Anexo 1 se describe el método en detalle.

### **3.2.2.5 Determinación de la conductividad**

La conductividad de las muestras se determinó utilizando el multiparámetro Thermo Scientific Orion 5 Star. En el Anexo 1 se describe el método en detalle.

### **3.2.2.6 Determinación de Nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)**

El nitrato presente en las muestras se midió utilizando el multiparámetro Thermo Scientific Orion 5 Star. La curva de calibración se realizó con estándares de 5, 25, 50, 75, 100, 250, 500 750, 1000 ppm. En el Anexo 1 se describe el método en detalle.

### **3.2.2.7 Determinación de Cloruros (Cl<sup>-</sup>)**

El cloruro presente en la muestra se determinó utilizando el multiparámetro Thermo Scientific Orion 5 Star. La curva de calibración se realizó con estándares de 5, 25, 50, 75, 100, 250, 750, 1000 ppm. En el Anexo 1 se describe el método en detalle

### **3.2.2.8 Determinación de Sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)**

El sulfato presente en las muestras se determinó utilizando como referencia el método SM 426 C (APHA) por diferencia de peso. En el Anexo 1 se describe el método en detalle.

## **3.3 Experimentos de adsorción**

Se realizaron dos tipos de experimentos de adsorción. El primero es para estudiar la cinética de la reacción y el segundo para el estudio del proceso de equilibrio del colorante con *TiO<sub>2</sub>* en suspensión.

### **3.3.1 Cinética de Adsorción**

Para obtener la cinética de Adsorción del colorante *Trupocor T Extra* con el semiconductor *TiO<sub>2</sub>* se realizó una solución de 300 mL a un pH de 4 con una concentración de colorante de 25 mg/L y 0.1 g/L de *TiO<sub>2</sub>*. Esta solución no tuvo ningún contacto con la luz durante todo el proceso de toma de muestra y estuvo en constante agitación. El experimento duró 24 horas con intervalos de toma de muestra distintos.

### 3.3.2 Preparación Isoterma

Se realizó una serie de experimentos para obtener diferentes isotermas con distintas concentraciones de colorante a una concentración constante de dióxido de titanio (0.1 g/L). Las isotermas se realizaron bajo condiciones de  $pH = 4$ , a una temperatura constante de  $22^{\circ}C$  (temperatura ambiente del laboratorio de Ingeniería Ambiental), y bajo completa obscuridad. Primero, se realizó una solución madre de la concentración más elevada (100 mg/L) y a partir de esta se realizó diluciones para obtener las siguientes concentraciones (5, 10, 20, 25, 40, 50, 60, 80 mg/L). A 500 mL de la muestra se le agregó 0.1 g/L de  $TiO_2$  y se le reguló el  $pH$ , al obtener un  $pH$  de 4 se pasó la solución a una botella de vidrio y se la almacenó bajo obscuridad. A las 24 horas se sacó una muestra de la solución y se midió el  $pH$  para comprobar que el mismo permaneció en 4. Se tomó 5 mL de la muestra, se los distribuyó en 4 tubos Eppendorf y se centrifugó durante 20 minutos. Luego se sacó de los tubos las muestras con mucho cuidado de no resuspender el  $TiO_2$  separado. De las muestras obtenidas se midió la absorbancia a una longitud de onda de 480 nm en el Espectrofotómetro Spectronic 20D+ (Thermo Fisher Scientific Inc. Waltham, MA, USA). En la figura 11 podemos apreciar las isotermas de 20, 60 y 80 mg/L.



**Figura 9 : Isotermas de adsorción con una concentración de colorante de 20,60 ,80  $mg/L$  a una concentración constante de  $0.1 g/L TiO_2$ .**

### **3.4 Experimentos de fotocatalisis a escala de laboratorio**

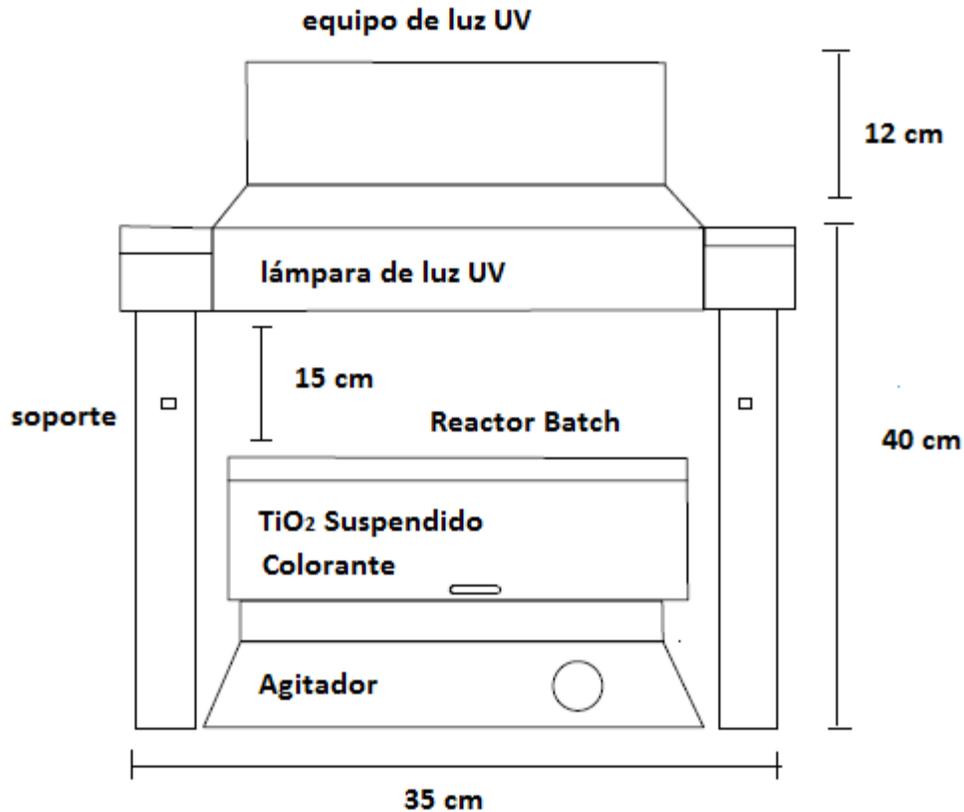
Se realizaron tres experimentos a escala de laboratorio. El primero es un reactor Batch para la realización de fotocatalisis en suspensión, mientras que los otros dos son un reactor PFR para la fotocatalisis en estado sólido. Para todos los experimentos se usó una lámpara de luz UV BLB (Black Light Blue) de 6W.

#### **3.4.1 Fotocatalisis en suspensión**

Para la fotocatalisis en suspensión se varió la concentración de colorante entre 10 y 50  $mg/L$ . Se utilizó este rango de concentraciones ya que se espera que el agua residual de la curtiembre tenga una concentración de colorante dentro de este rango. Además, el espectrofotómetro utilizado Spectronic 20D+ (Thermo Fisher Scientific Inc. Waltham, MA, USA) puede leer dentro de estas concentraciones sin problema. Por otro lado, se usó una concentración constante de  $0.1 g/L$  de  $TiO_2$ . Esta cantidad fue seleccionada ya que en un estudio por Gómez, et.al (2000) se sugiere una concentración de  $TiO_2$  inferior a  $1 mg/L$

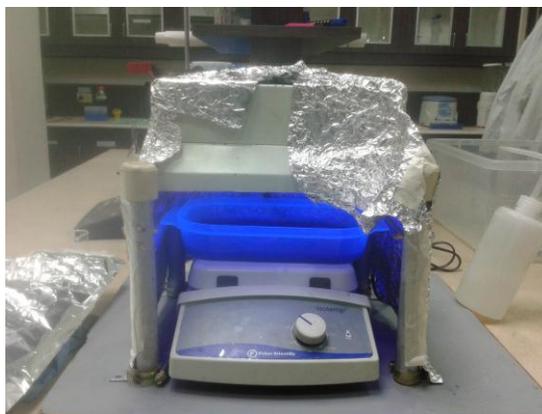
debido a que este puede causar turbidez e impedir el paso de la luz UV y; por otro lado, no podríamos observar fotodegradación ya que todo el colorante sería adsorbido en las partículas de  $TiO_2$ .

Se preparó 1 L de suspensión y se reguló el  $pH$  hasta llegar a 4. Una vez ajustado el  $pH$  se dejó 30 minutos para que se estabilice la muestra. Esta estabilización se realiza para no tomar datos que se traten de una adsorción inicial del colorante en las partículas del  $TiO_2$  sino tener datos únicamente de la fotodegradación. A continuación se tomó 300 mL de suspensión preparada que fue colocada en el equipo de luz UV conformado por un reactor Batch (ver fig.11). Se mantuvo la suspensión bajo la exposición de luz UV durante una media hora seguida. Se tomó muestras en periodos de 5 minutos. Luego se retiró el envase, se lo vació y se colocó nuevamente 300 ml de la suspensión, se dejó bajo la luz UV media hora sin tomar muestra. Al pasar la media hora se comenzó a tomar muestra cada 5 minutos durante otra media hora. Este proceso se realizó ya que al tomar las muestras se reducía demasiado el volumen de la suspensión, alterando la cantidad de luz UV que recibía la misma, lo que queremos obtener es que toda la muestra reciba la misma cantidad uniforme de luz UV. Se centrifugaron las muestras para que el  $TiO_2$  suspendido sedimente y no afecte las mediciones de absorbancia. Se sacó de los tubos Eppendorf las muestras con mucho cuidado para no tomar el  $TiO_2$  sedimentado. Las muestras obtenidas se las midió en el espectrofotómetro Spectronic 20D+ (Thermo Fisher Scientific Inc. Waltham, MA, USA) a una longitud de onda de 480 nm.



**Figura 10 : Diagrama reactor Batch fotocatalisis en suspensión.**

En la figura 10 se muestra un diagrama del fotoreactor utilizado con sus medidas exactas. Tenemos que este consta de un reactor Batch que consiste de un envase plástico de 300 mL, un agitador magnético, un equipo de luz UV que está conformado por un soporte y tres lámpara de luz UV BLB que proveen un cantidad de 0.6 W de luz UV cada una. (Ver Fig. 5)



**Figura 11 : Reactor Batch utilizado para la fotocatalisis en suspensión.**

### **3.4.2 Fijación del dióxido de titanio al lecho de arena**

Primero se tamizó la arena para obtener un mismo tamaño de partícula y así tener un lecho de arena uniforme. Para el experimento se utilizó el tamaño de partícula del tamiz de 1 *mm*. En la figura 12 se puede observar que los tamices utilizados fueron de 2 *mm*, 1 *mm* y de 710 *mic*. Se seleccionó este tamaño de partícula ya que es un tamaño estándar que se utiliza, y en el caso de esta arena particular en los tamaños más grandes de tamiz se obtenía mucha cantidad de piedras no uniformes y en el caso de los tamices inferiores se obtenía mucho polvo y tierra. Una vez obtenida la arena del tamaño deseado se procedió a someterla a un proceso de secado en el horno a 105°C durante 24 horas y calcinado a 550°C durante dos horas para retirar la materia orgánica.



**Figura 12 Tamices utilizados para obtener el tamaño de arena deseado.**

Para fijar el dióxido de titanio a la arena se realizó una suspensión de 500 *mL* con una concentración de 1 *g/L* de dióxido de titanio. Esta suspensión fue vertida en 150 *mL* de arena con el uso de una pizeta para distribuir la suspensión de manera uniforme. Se dejó durante 15 minutos. El siguiente paso fue cernir esta mezcla con la ayuda de un envase de aluminio con huecos. Esto se realizó para remover la mayor cantidad de agua posible tratando de perder la menor cantidad de arena. Luego se metió la arena remojada a la mufla como se indica en la figura 13 y fue sometida a una temperatura de 550°C durante 2 horas. La cantidad de dióxido de titanio fijado se midió por diferencia de peso. Este proceso se realizó por triplicado para 5 muestras diferentes.



**Figura 13 : Fijación del TiO<sub>2</sub> en la arena.**

### **3.4.3 Fotocatálisis en fase sólida con dióxido de titanio fijado y luz UV**

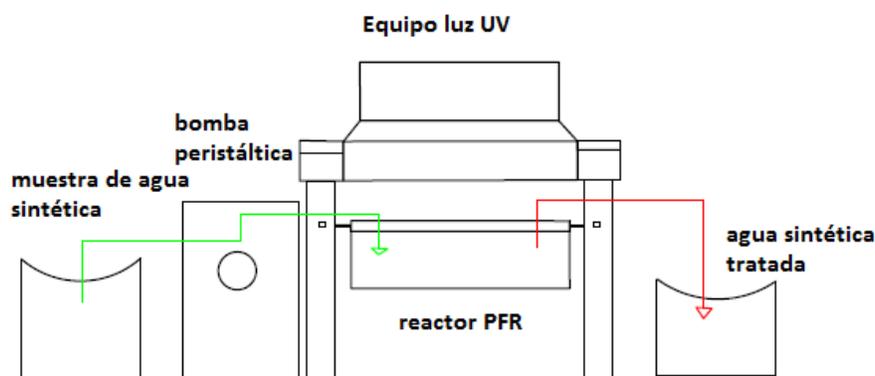
Para la fotocatálisis en fase sólida se utilizó un reactor flujo pistón (PFR<sup>1</sup>) (ver Fig. 17) que consta de cuatro compartimentos que contienen la arena fijada con dióxido de titanio (ver Fig. 16). Se prepararon soluciones de colorante a diferentes concentraciones (10, 15, 20, 25, 30, 35, 50 mg/L) a pH 4. La solución se ingresa al reactor a un flujo constante de 1.67 mL/min con la ayuda de una bomba peristáltica (Peri-Star Pro Peristaltic Pump, Florida, Estados Unidos). Este flujo se calculó tomando el tiempo residencia igual a 1 hora (ver anexo 5). Luego se iluminó el reactor con luz UV para promover la fotocatálisis. El sistema se cubrió con papel aluminio para evitar el paso de la luz UV por seguridad del operador (ver Fig. 14, y 15). Se tomaron muestras en 10 diferentes puntos de muestreo del reactor (ver Fig. 18) a diferentes tiempos durante una hora. El punto de muestreo 1 se ubica en el lugar de entrada de la suspensión y el último punto a la salida del reactor. Las

---

<sup>1</sup> Plug Flow Reactor.

muestras se tomaron en cada uno de los puntos de muestreo cada 6 minutos. Se centrifugaron las muestras para que el  $TiO_2$  suspendido sedimente y no afecte las mediciones de absorbancia. Se sacó de los tubos Eppendorf las muestras con mucho cuidado para no tomar el  $TiO_2$  sedimentado. Las muestras obtenidas se las midió en el espectrofotómetro Spectronic 20D+ (Thermo Fisher Scientific Inc. Waltham, MA, USA) a una longitud de onda de 480 *nm*.

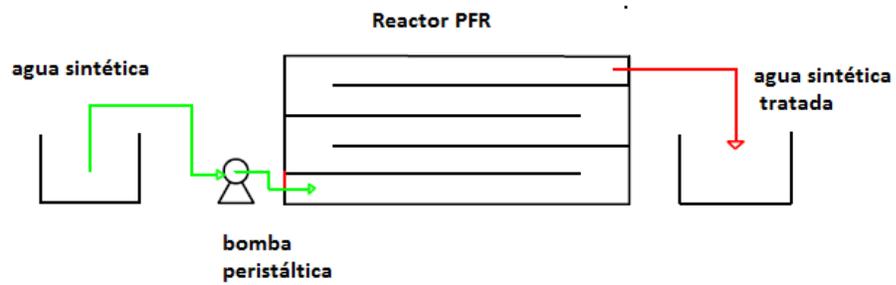
Después del proceso de fotocatalisis se sometió a la arena fijada a un proceso de regeneración. Esta consistió en regenerar la arena fijada pintada con el colorante mediante una solución 1M de  $H_2O_2$  con agua destilada durante dos horas a un caudal constante de 1.67 *mL/min* en presencia de luz UV.



**Figura 14 : Diagrama del reactor PFR para la fotocatalisis en fase solida.**



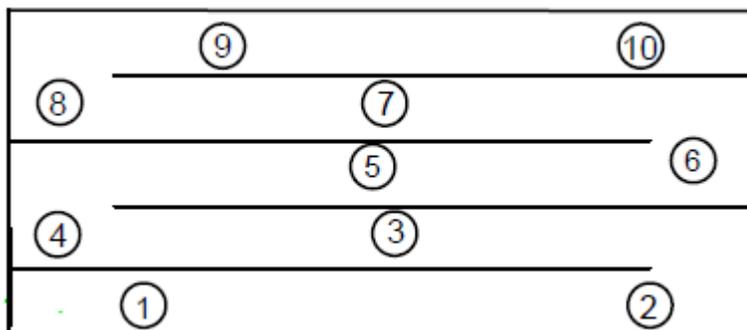
**Figura 15 : Reactor PFR para la fotocatalisis con TiO<sub>2</sub> fijado.**



**Figura 16 : Diagrama del reactor PFR para la fotocatalisis en fase solida.**



**Figura 17 : Reactor PFR con el TiO<sub>2</sub> fijado en el lecho de arena.**



**Figura 18 : Puntos de muestreo en el reactor PFR.**

### **3.4.4 Adsorción en fase sólida con dióxido de titanio fijado sin luz UV**

Para medir la adsorción en fase sólida se utilizó el mismo reactor PFR utilizado anteriormente y como lecho se utilizó la misma arena fijada con dióxido de titanio. Se realizaron diferentes soluciones de colorante a diferentes concentraciones (10, 15, 20, 25, 30, 35, 50 *mg/L*) a *pH* 4. La suspensión preparada se conectó al reactor PFR a un flujo constante de 1.67 *mL/min* con la ayuda de una bomba peristáltica (Peri-Star Pro Peristaltic Pump, Florida, Estados Unidos). El objetivo de este experimento es determinar la influencia de la adsorción en el proceso de fotocatalisis, por lo que no se iluminó el reactor con luz UV y observar únicamente el efecto de la adsorción en la desaparición del color. Se repitió el mismo proceso explicado en la (sección 3.4.3) para la toma de muestras y para la regeneración de la arena fijada. Todo el proceso se realizó con la luz UV apagada.

### **3.5 Tratamiento de las aguas de la fase de teñido de la curtiembre a escala de laboratorio**

#### **3.5.1 Tratamiento fotocatalítico de las aguas de la fase de teñido de una curtiembre**

Primero se filtró el agua residual de la fase de teñido de una curtiembre<sup>2</sup> para eliminar sólidos suspendidos. El filtrado se realizó con el uso de filtros de microfibras de vidrio 934-AH (Whatman, Piscataway, NJ, USA) y un equipo de filtración (kitasato y mangueras).

Para el tratamiento de estas aguas residuales se utilizó el mismo reactor PFR utilizado anteriormente. Se siguió el mismo procedimiento anteriormente mencionado para los experimentos de adsorción y fotocátalisis en fase sólida y bajo las mismas condiciones; es decir, caudal constante de  $1.67 \text{ mL/min}$ , tiempo de residencia de una hora,  $pH$  de 4 y regeneración de la arena fijada durante dos horas. El procedimiento se realizó por triplicado.

## **4 Resultados y Discusión**

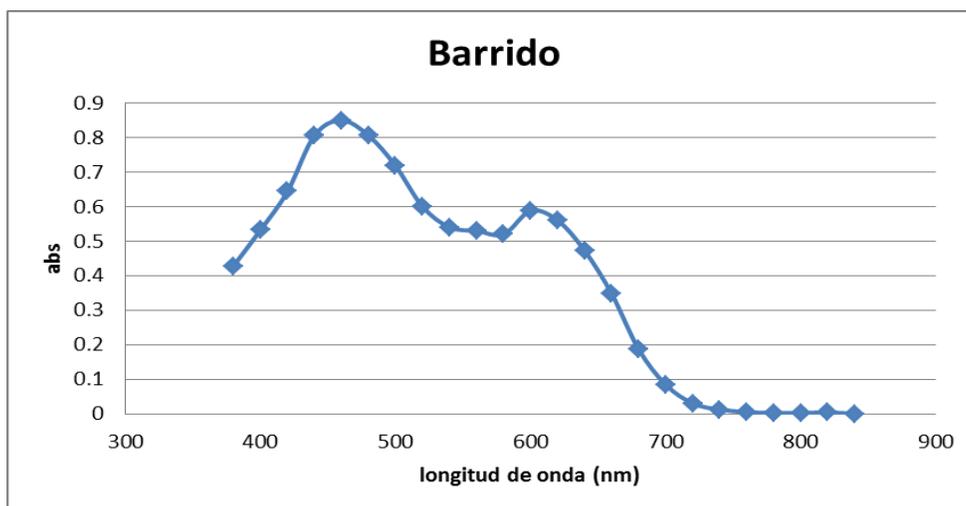
### **4.1 Obtención de la longitud de onda del colorante Trupocor T Extra**

Del barrido obtuvimos dos picos en la  $\lambda=460\text{nm}$  y  $\lambda=600\text{nm}$ . El pico mayor es en  $460\text{nm}$  lo que nos indica que a esta longitud de onda se generan los límites de detección más bajos, es decir que en esta longitud se pueden medir las concentraciones más bajas de colorante y por

---

<sup>2</sup> El agua residual a tratar proviene del proceso de teñido de la fabricación de cuero de calzado de una curtiembre de la provincia de Tungurahua

lo tanto es la longitud idónea para medir el colorante. Sin embargo, la longitud seleccionada para realizar todas las mediciones fue de 480 nm, una longitud que al ser muy cercana al pico igual genera límites de detección bajos pero con la ventaja que no se tendrá problemas de sensibilidad.



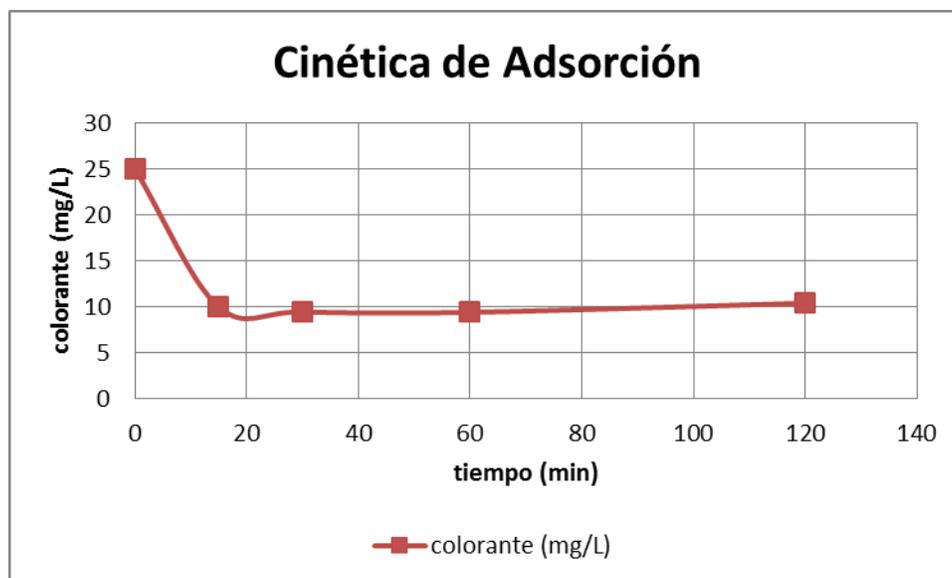
**Figura 19 : Barrido de la longitud de onda Trupocor T Extra.**

## 4.2 Experimentos de Adsorción

### 4.2.1 Cinética de Adsorción

En la figura 21 se gráfica la cinética de adsorción del colorante Trupocor T Extra a una concentración de 25 mg/L con 0.1 g/L de  $TiO_2$  en suspensión en condición de pH igual a 4 bajo completa obscuridad. Podemos ver claramente el decaimiento de la concentración del colorante y su estabilización. Con esto podemos asegurar que en un periodo de 30 minutos se ha adsorbido la cantidad máxima de colorante que puede ser adsorbida en el  $TiO_2$  cuando

este se encuentra en suspensión. Como podemos ver se adsorbe una cantidad de 15 mg/L que equivale a un 60%.



**Figura 20 Cinética de Adsorción del colorante Trupocor T Extra con TiO<sub>2</sub> en suspensión a los 120 minutos bajo condiciones de pH igual a 4.**

#### 4.2.2 Isotermas de Adsorción

Se midió la absorbancia de todas las isotermas con la ayuda del espectrofotómetro Spectronic 20D+ (Thermo Fisher Scientific Inc. Waltham, MA, USA) a una longitud de onda de 480 nm. En algunos casos se tuvo que diluir la muestra debido a que su concentración era muy elevada para ser medida. Con estos datos se obtuvo el *cf* (concentración final) es decir la concentración del colorante en equilibrio. Todos los datos siguientes fueron calculados con el uso de la ecuación de Langmuir:

$$q = \frac{v(cf - ci)}{m_{TiO_2}}$$

(Peñafiel R., 2001)

Donde  $v$  es el volúmen utilizado de suspensión (300 mL) y  $m_{TiO_2}$  es la masa de  $TiO_2$  utilizada que fue de 0.03 g.

Con los datos obtenidos de los valores de  $c_f$ , y con los valores de  $c_i$  (concentración preparada en las isotermas), se calculó  $q$  (la concentración del colorante en fase adsorbida en el  $TiO_2$ ) mediante el uso de la ecuación mencionada.

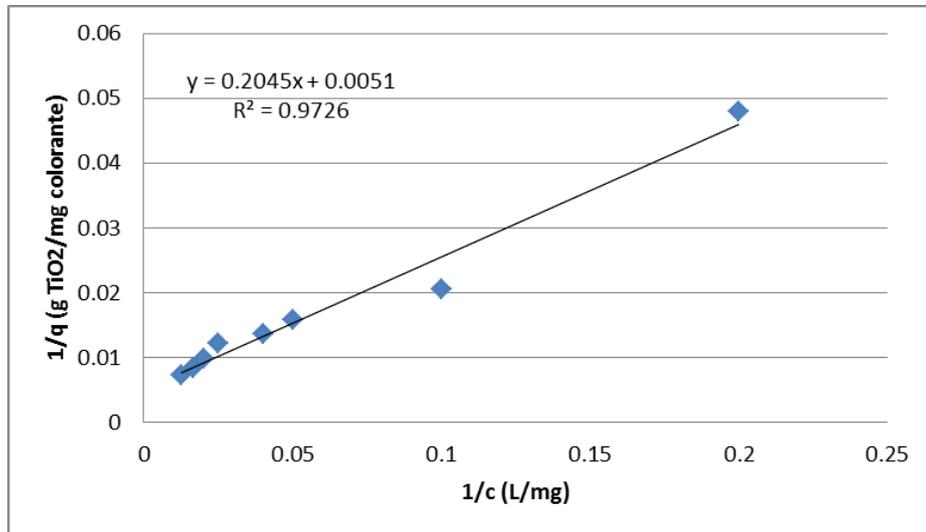
**Tabla 1 Cinética de Adsorción (Elaborado por Cristina Alarcón)**

Isotermas Colorante (mg/L)	$c_f$ (mg/L)	$q$ exp	$1/q$	$1/c$	$q'$
5	2.91	20.82	0.05	0.2	13.16
10	5.05	49.49	0.020	0.1	21.94
20	13.18	68.10	0.015	0.05	50.21
25	17.29	77.02	0.013	0.04	61.97
40	30.35	96.44	0.010	0.025	91.61
50	38.65	113.48	0.0088	0.02	106.03
60	46.75	132.48	0.0075	0.017	117.78
80	65.51	144.82	0.0069	0.0125	138.81

Los valores obtenidos de  $1/q$  y  $1/c$  se ajustaron. Este ajuste se trata de un proceso de linealización para obtener un ajuste de acuerdo a la Isoterma de Langmuir (ver fig. 22). Con la ecuación obtenida con la linealización y con la ecuación de Langmuir

$$q = q_{max} \frac{K_L C}{1 + K_L C}$$

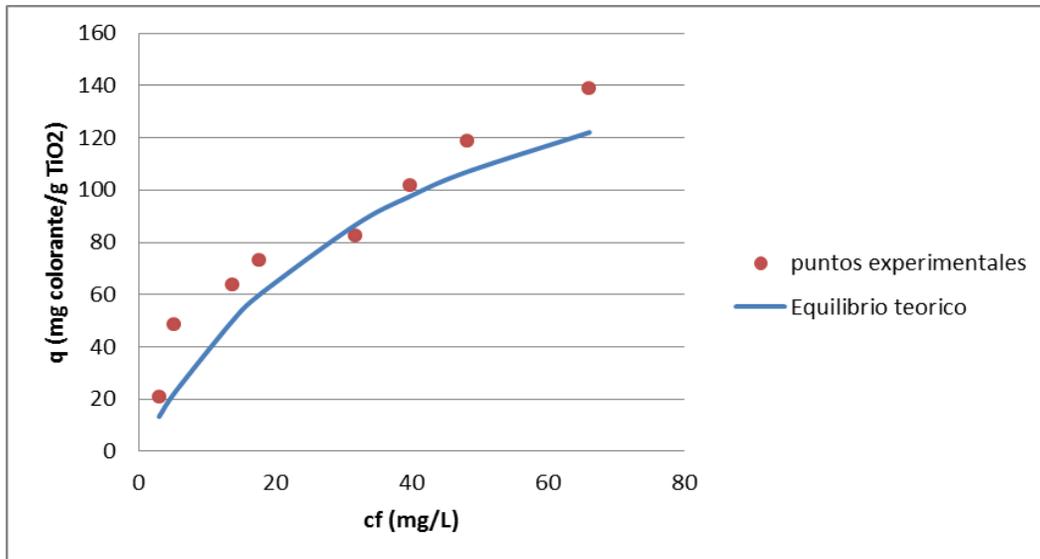
(Peñafiel R.,2001)



**Figura 21 : Ajuste de los valores obtenidos a la Isoterma de Langmuir**

Se calculó el  $q_{\max}$  que nos dio un valor de  $196.08 \text{ gTiO}_2/\text{mg colorante}$ , el  $K_l$  que nos dio un valor de  $0.025 \text{ mg colorante/L}$ , con estos datos se calculó el  $q$ . Se comparó la curva graficada con los puntos  $q'$  con los puntos  $q$  obtenidos de forma experimental

Como se puede ver en la figura 23 los puntos  $q$  se ajustan a la isoterma de adsorción de acuerdo a Langmuir. Esto nos indica que efectivamente el colorante Trupocor T Extra sigue el modelo de Lagmuir lo que quiere decir que es una adsorción de capa simple (Weber, 2003).



**Figura 22 : Curva de Langmuir teóricamente calculada y datos de q calculados experimentalmente.**

### 4.3 Experimentos a escala de laboratorio

#### 4.3.1 Fotocatálisis en suspensión

Se muestran a continuación las curvas de decaimiento de la concentración del colorante *Trupocor T Extra* al ser expuestos a luz UV y a una concentración de 0.1 g/L de  $TiO_2$  en suspensión a condiciones de *pH* ácido igual a 4. Como podemos ver en las curvas de decaimiento, en todas las concentraciones usadas, desde los 10 mg/L hasta los 50 mg/L, hubo una disminución en la concentración del colorante (ver Fig. 24). En los primeros 10 minutos del experimento se obtiene un decaimiento en la concentración del colorante más pronunciado. Esto se muestra de forma muy similar en un estudio realizado para la degradación de los colorantes: Azul Mezclilla, Negro Elegante, Naranja Española y Violeta; donde se muestra una degradación de más del 50% en los primeros 10 minutos.

(Muñoz & Rodríguez, 2011)

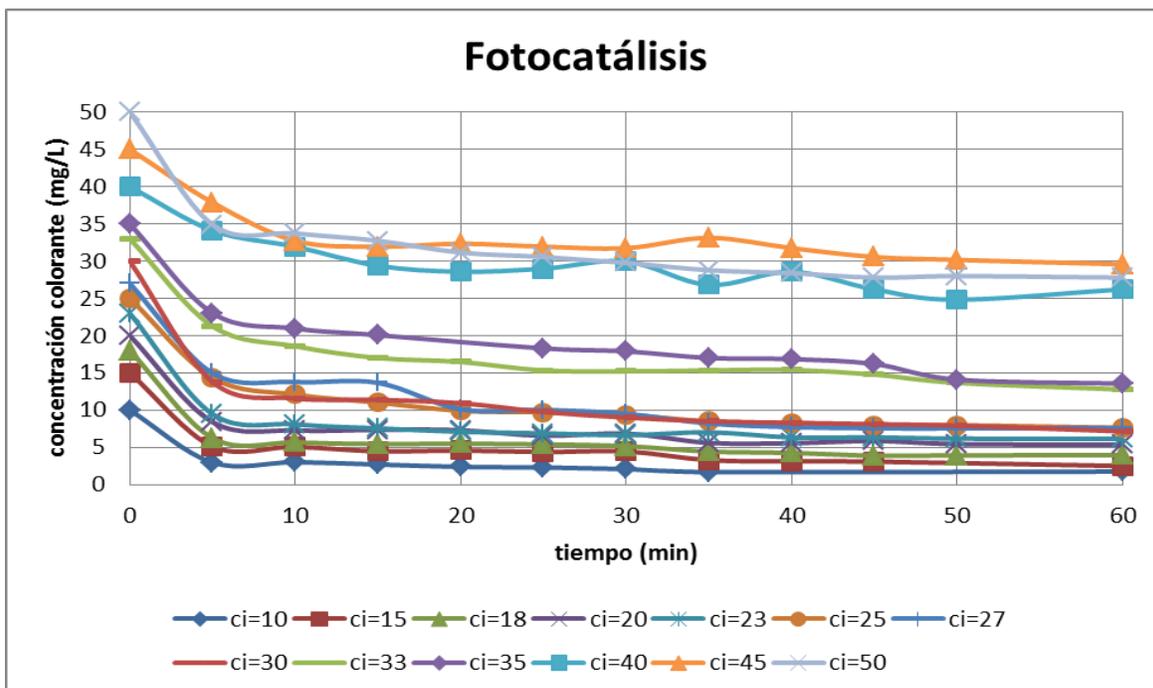


Figura 23 Fotocatálisis en suspensión a diferentes concentraciones de colorante.

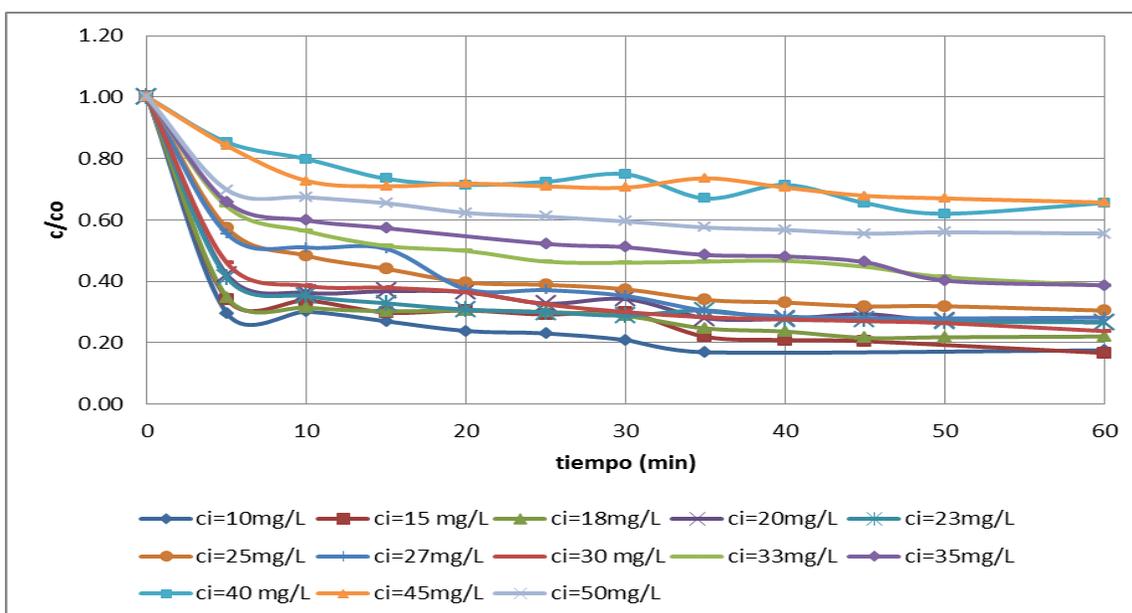
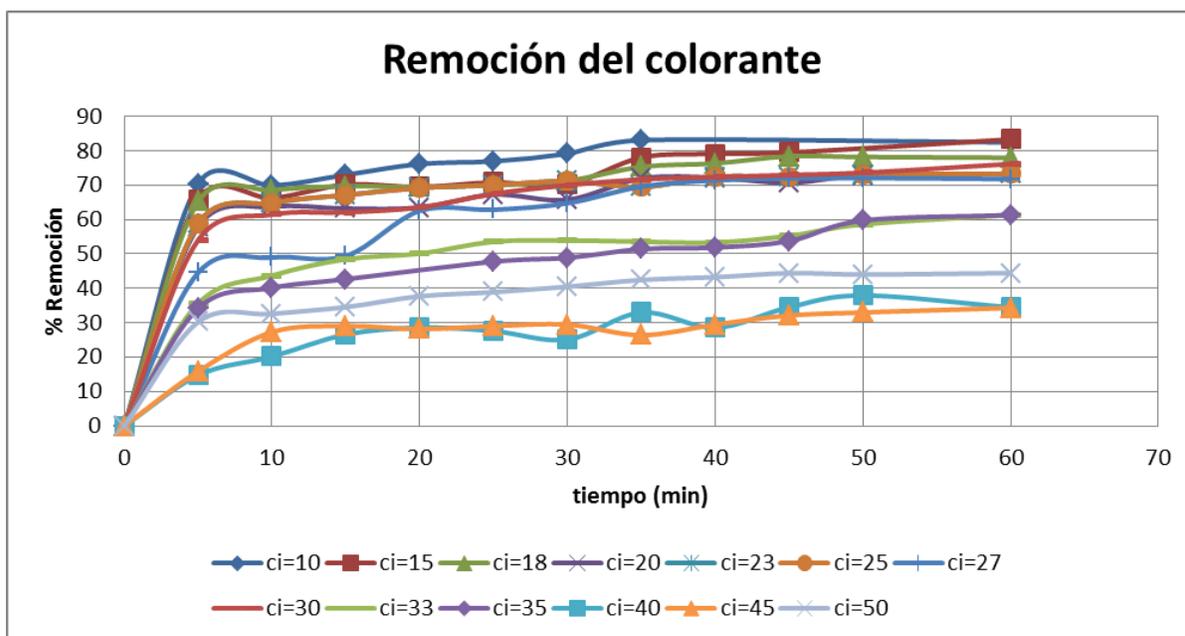


Figura 24 Cambio de concentración en el tiempo.

En la figura 25 podemos ver el gráfico de  $c/c_0$  a lo largo del tiempo. El resultado es el esperado ya que las concentraciones más bajas se encuentran en valores menores de  $c/c_0$  lo que indica que se tiene más degradación final comparando con la concentración inicial y las concentraciones más altas se encuentran en valores más cercanos  $c/c_0=1$  lo que indica que existen menor degradación con respecto a la concentración inicial.

En la figura 26 se muestra el porcentaje de degradación del colorante *Trupocor T Extra* en presencia de la luz UV y una concentración de  $0.1g/L$  de  $TiO_2$  en suspensión. Podemos ver claramente que en todos los casos desde la concentración más baja de  $10 mg/L$  hasta los  $50 mg/L$  de colorante existe un porcentaje de remoción.

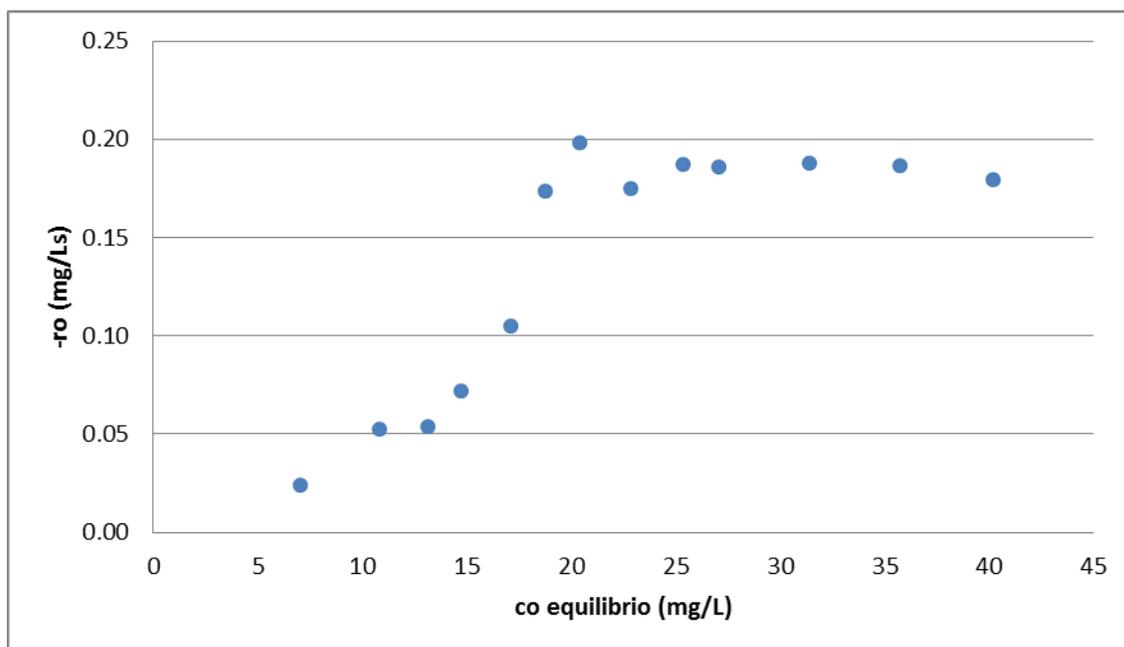


**Figura 25 % Remoción del Colorante Trupocor T Extra.**

En las concentraciones de 10 y 15  $mg/L$  tenemos el porcentaje de remoción más alta obteniendo un total de 83% del colorante removido. En las concentraciones desde 18 a 30  $mg/L$  tenemos una remoción de 70 a 78%. En las concentraciones de 33 y 35  $mg/L$  tenemos una remoción del 61% en las concentraciones de 40 y 45  $mg/L$  tenemos una remoción del 34% y por último en la concentración de 50 $mg/L$  tenemos una remoción del 44%. Como se puede apreciar en las concentraciones menores el porcentaje removido es el doble que en las concentraciones superiores. Esto puede ocurrir debido a que en las suspensiones con concentraciones mayores se tiene mucho colorante y el  $TO_2$  no puede reaccionar ya que en las partículas de  $TiO_2$  se adsorbe mucho el colorante y este no deje que ocurra la fotocatalisis. Suponemos que este porcentaje de remoción se debe únicamente a la fotocatalisis ya que dejamos un tiempo estabilizarse hasta que se adsorba el colorante. En un estudio por Garcés. et al. (2002) se muestran la degradación en solución acuosa de diferentes tipos de colorantes bajo condiciones similares a las realizadas en este trabajo, para el colorante Rojo HE-7B bajo condiciones de  $pH$  igual a 3 bajo radiación UV se obtuvo a los 20 minutos una completa remoción del color. Para los colorantes amarillo reactivo KD-3G, rojo reactivo 15, rojo reactivo 24 y azul catiónico X-GRL con  $TiO_2$  irradiado con una lámpara de luz UV se alcanzó remociones del 90% en 20 a 30 minutos de tratamiento fotocatalítico, por último se presenta la remoción del colorante rojo Congo se utilizó una concentración de 25 $mg/L$  y 0.55  $mg/L TiO_2$  y se obtuvo una remoción del 43% a los 400 minutos. Como se puede observar la remoción del colorante depende de muchos factores como la concentración del mismo, el tipo de colorante, la cantidad de catalizador,  $pH$ , entre otros. En el caso del colorante Trupocor T Extra como se explicó se tiene una remoción mayor al 50% para las concentraciones de 10  $mg/L$  a hasta los 35 $mg/L$  mientras

que para las concentraciones mayores la remoción es menor al 50% esto se puede dar debido a que a concentraciones altas de colorante, el mismo puede haberse adsorbido en el  $TiO_2$  de tal forma que no deja que la luz UV irradie al  $TiO_2$  y se dé la fotocatalisis. . Cabe mencionar que no se encontró estudios específicos del tratamiento con  $TiO_2$  en suspensión para el colorante *Trupocor T Extra*.

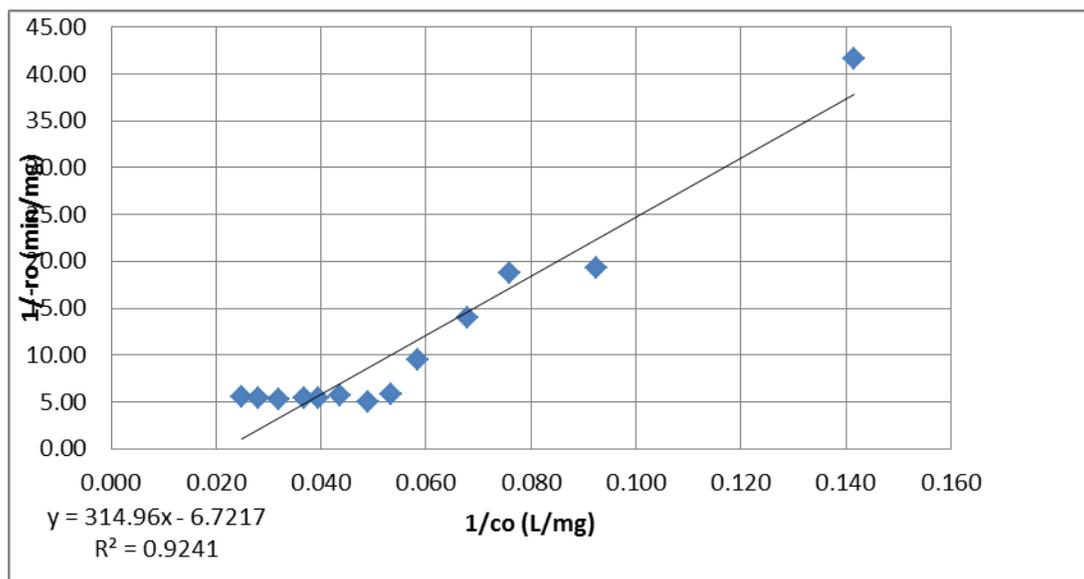
En un estudio por Garcés et.al (2002) se indica que en muchos de estos experimentos se hace una mezcla de catalizador con  $H_2O_2$ ,  $Fe^{3+}$  u otros tipos de oxidantes obteniendo diferentes resultados.



**Figura 26 Velocidad de degradación del colorante Trupocor T Extra con  $TiO_2$  en suspensión.**

En la figura 27 tenemos la gráfica de la velocidad de degradación del colorante *Trupocor T Extra* de todas las concentraciones que fueron estudiadas en suspensión. Como podemos

ver al aumentar las concentraciones del colorante la velocidad de degradación aumenta hasta llegar un punto máximo donde se estabiliza. Más o menos en la concentración de 27 mg/L se llega un máximo de velocidad y se estabiliza.



**Figura 27 Linealización de la velocidad de degradación**

En la figura 27 se muestra la linealización de la velocidad de degradación respecto a la concentración inicial. De esta gráfica se obtuvo el valor de  $r_{o,max}$  igual a 0.149 mg colorante/Ls que es la constante  $K_L-H$ .

#### 4.3.2 Fijación del $TiO_2$ a la arena

Como se indicó en la (sección 3.4.2) para saber la cantidad de  $TiO_2$  fijado en la arena se realizó una diferencia de peso. En total se obtuvo que se fijó 14.94 g  $TiO_2$  en 700 mL de arena. Lo que nos da un valor de 2.1 g  $TiO_2$  en 100 mL de arena. Para el tratamiento se

utilizó 300 mL de arena por que se esperaba que en el tratamiento se tenga un promedio de 6.3g de  $TiO_2$  fijado en el reactor PFR fotocatalítico.

**Tabla 2 Fijación del  $TiO_2$  por diferencia de peso.**

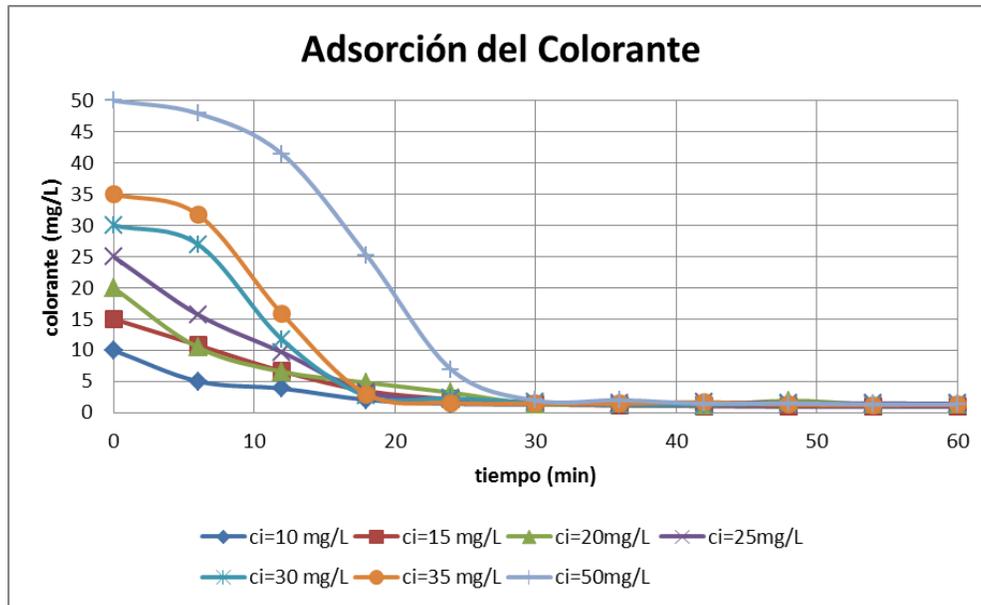
	mL arena	Arena seca (g)	Arena fijada 1 (g)	Arena fijada 2 (g)	Arena fijada 3 (g)	$TiO_2$ fijado total (g)
<b>1</b>	150	84.3	84.52	84.76	87.53	3.23
<b>2</b>	150	71.46	71.54	72.03	72.13	0.67
<b>3</b>	150	76.34	76.53	76.65	80.82	4.48
<b>4</b>	150	74.2	75.32	75.61	77.68	3.48
<b>5</b>	100	45.1	45.14	48.18		3.08
<b>Total</b>	700					14.94

#### **4.3.3 Fotocatálisis con $TiO_2$ fijado al lecho de arena con luz UV y con ausencia de luz UV con la ayuda de reactor PFR**

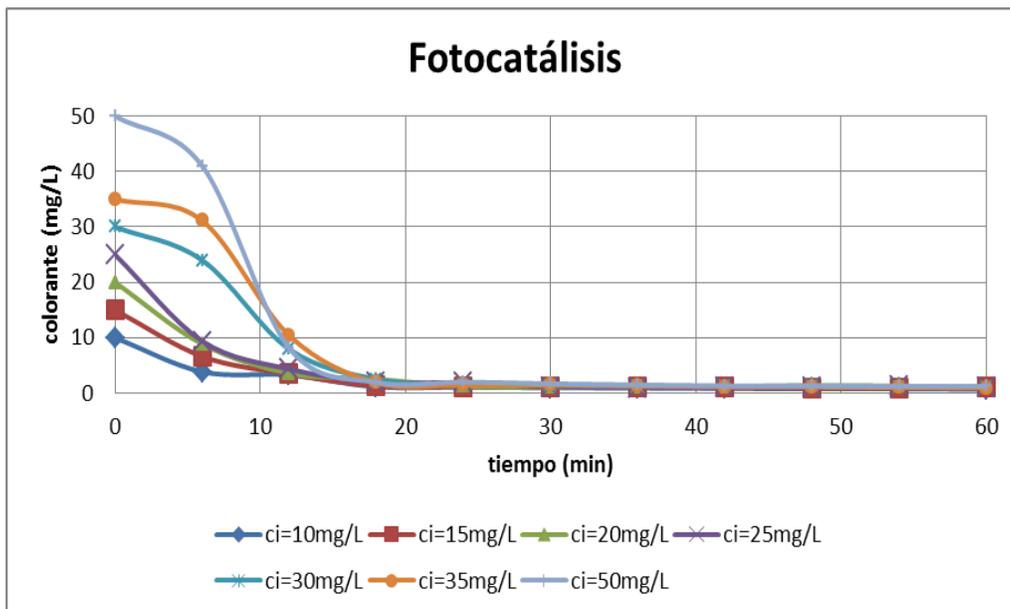
El reactor PFR funcionó bajo las siguientes condiciones. Se propuso un tiempo de residencia de 1 hora para poder ser comparables los datos con los experimentos en suspensión, una porosidad calculada de 0.36, y un caudal de 1.67 mL/min. (ver Anexo 5)

En este experimento a escala de laboratorio se realizaron dos tipos de análisis, uno en ausencia de luz UV y otro en presencia de la misma. Esto se propuso para poder observar que porcentaje de la degradación del colorante se debe a la adsorción o a la degradación.

Como sabemos el  $TiO_2$  tiene estos dos mecanismos de acción (Valencia, Marín, & Restrepo, 2011). Según un estudio revisado por Valencia et al. (2011) se indica la importancia del efecto del  $pH$  en este mecanismo de adsorción y degradación de un colorante. Se observa que a valores de  $pH$  por debajo del punto isoeléctrico del  $TiO_2$  ( $pH = 6.5$ ) hay una alta adsorción y a valores de  $pH$  por encima del punto isoeléctrico disminuye. En este caso como estamos muy por debajo del punto isoeléctrico esperamos una alta adsorción en el  $TiO_2$ . Este efecto se puede ver claramente en las figuras 28 y 29 donde en ausencia de luz UV existe una alta remoción del colorante. En el experimento en el que no se usa luz UV el tiempo promedio en el que se remueve el colorante en un 94.25% es a los 25-30 minutos, mientras que en el experimento con luz UV el tiempo promedio en el que se degrada el colorante en un 95.35% es a los 15-20 minutos. En los experimentos en ausencia de luz UV podemos estar seguros que no se da fotocátalisis ya que para que el  $TiO_2$  reaccione necesita ser irradiado con una longitud de onda menor a 400  $nm$ , por lo que sabemos que ese porcentaje de remoción se debe únicamente a la adsorción (Serrano, 2013). De estos resultados podemos concluir que la remoción del colorante de la fase líquida procede por adsorción a la fase sólida en su mayor porcentaje y por la degradación fotocatalítica en un porcentaje menor. Esta predominancia de la adsorción se puede deber principalmente a que el  $pH$  en el que se trabaja está por debajo del punto isoeléctrico del  $TiO_2$  (Valencia, Marín, & Restrepo, 2011). Sin embargo, se puede ver que la presencia de luz UV acelera la remoción y optimiza el proceso.

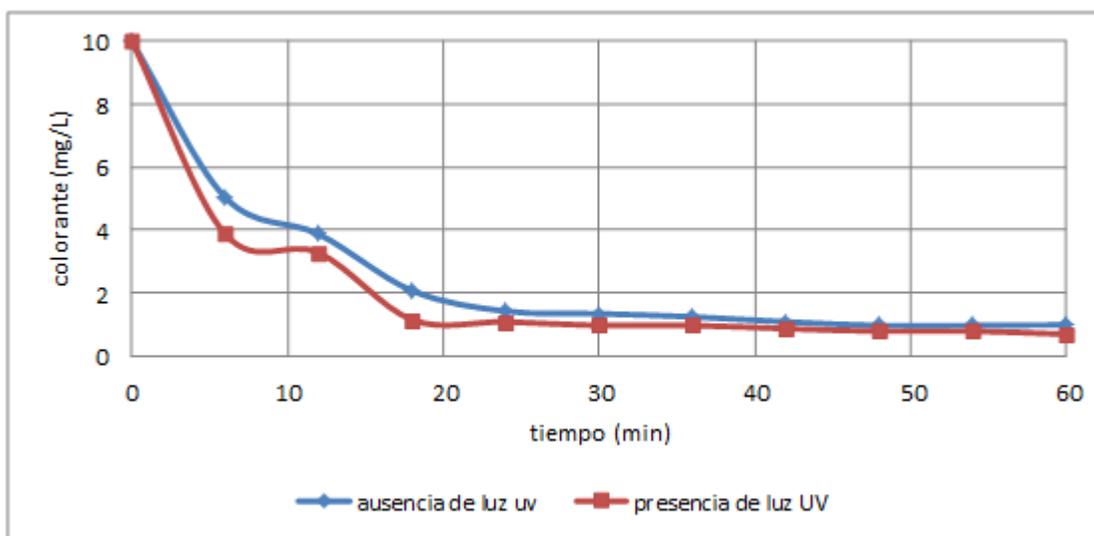


**Figura 28 Adsorción del colorante en el TiO2 fijado.**



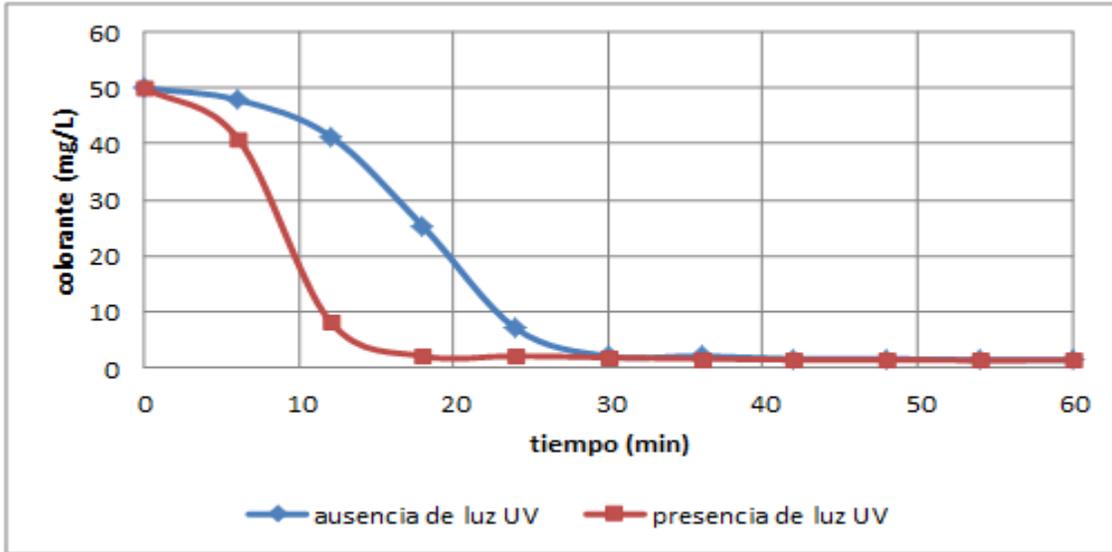
**Figura 29 Fotocatálisis del colorante en el reactor PFR con TiO2 fijado.**

Como podemos ver en la figura 30 en una concentración 10 mg/L en presencia de luz UV la concentración del colorante decae un poco más rápidamente que en ausencia de la misma; sin embargo, esta diferencia no es muy significativa. En ausencia de luz UV se llega al 90.19% a los 25 minutos mientras que en presencia de luz se alcanza el 93.15% un poco antes de los 20 minutos.



**Figura 30 Mecanismo de degradación y Adsorción del colorante Trupocor T Extra en la concentración de 10 mg/L**

Para la concentración más alta que se usó es decir de 50 mg/L tenemos una situación diferente, como se puede ver la curva de remoción del colorante en presencia de luz UV es más pronunciada y se llega a remover el 97.48% a los 20 minutos mientras que en ausencia de luz UV se llega a remover el 97.33% a los 30 minutos (ver Fig. 31).



**Figura 31 Mecanismo de degradación y Adsorción del colorante Trupocor T Extra en la concentración de 50 mg/L**

Si comparamos las curvas de la concentración de 10mg/L con las curvas de la concentración de 50mg/L se nota una diferencia en el mecanismo de remoción del colorante. En la concentración de 10 mg/L tanto para los experimentos en ausencia y presencia de luz UV se obtuvo curvas muy similares, y como explicamos sabemos que en ausencia de luz UV no se puede generar la fotocatalisis y se da únicamente la adsorción en el  $TiO_2$ . En la concentración de 50 mg/L es diferente ya que las curvas en presencia y ausencia de luz UV son distintas. En presencia de luz UV el proceso de remoción se acelera por lo que sí existe una fotocatalisis. Se puede concluir entonces que mientras en la concentración de 10 mg/L la remoción se debe exclusivamente a la adsorción, en la concentración de 50 mg/L la remoción se debe tanto a una adsorción como a una degradación por fotocatalisis. Por lo que a concentraciones menores se tiene adsorción predominantemente y a mayores concentraciones se puede concluir que si tenemos el efecto

de fotocatalisis, que disminuye el tiempo de remoción cuando tenemos el  $TiO_2$  en fase sólida. .

#### **4.4 Tratamiento de las aguas de la fase de teñido de la curtiembre a escala de laboratorio**

Primero se realizó una caracterización de las aguas residuales de la fase de teñido de una curtiembre, que esta únicamente dedicada a la fabricación de zapatos escolares con cuero vacuno, y luego se procedió al tratamiento de estas aguas.

##### **4.4.1 Caracterización de las aguas residuales provenientes de la fase de teñido de la curtiembre**

La caracterización de las aguas residuales se realizó de acuerdo a los métodos estandarizados que se indicaron en la (sección 3.2). Las determinaciones se realizaron por triplicado. Los resultados se encuentran en la tabla a continuación.

**Tabla 3 : Caracterización de las aguas residuales de la fase de teñido de una curtiembre. (Elaborado por Cristina Alarcón)**

<b>parámetros medidos</b>	<b>Promedio</b>
<b>pH</b>	3.21
<b>conductividad (mS/cm)</b>	9.49
<b>DQO total (mg/L)</b>	3161
<b>DQO particulado (mg/L)</b>	2759
<b>ST (mg/L)</b>	7850
<b>SV (mg/L)</b>	2823
<b>SST (mg/L)</b>	1026
<b>SSV (mg/L)</b>	890
<b>Nitratos (mg/L)</b>	1370
<b>Cloruros (mg/L)</b>	688
<b>Sulfatos (mg/L)</b>	5298

Como promedio tenemos que el *pH* de las aguas residuales de la fase de teñido es de 3.21. Lo cual nos indica un *pH* muy ácido. Esto era lo esperado ya que el *pH* del baño por lo general está entre 3-4 para que las pieles tengan mayor suavidad de tacto y menos finura de la flor, y así tener menos problemas cuando se efectúe la tintura, el engrase y el neutralizado (Contreras & Orfao, 2004). En la fase de teñido en sí se usa ácido fórmico lo cual promueve al *pH* ácido (Portilla, 2013). En los estudios revisados se encontró que el *pH* en la fase de teñido en la curtiembre era en promedio de 3.4 (Del Carmen, 2004) y de  $3.17 \pm 0.17$  (Pire, Palmero, Araujo, & Días, 2010) lo cual tiene congruencia con el valor obtenido. Se debe tener en cuenta que en todo el proceso por el que pasan las pieles se usan una gran cantidad de ácidos y bases. (Contreras & Orfao, 2004). Se tiene por lo tanto que durante el proceso de las pieles el *pH* varía mucho dependiendo del proceso.

Por otro lado, en la medida de la conductividad se obtuvo un promedio de  $9.49 \text{ mS/cm}$ . Este valor se puede dar debido a que se utilizan sales de cromo durante el proceso de recurtido que se realiza posterior al teñido, las sales se disocian en iones positivos y negativos que permiten que la electricidad fluya a través del líquido y esto nos genera una conductividad (Rigola, 1990). Este valor es alto si comparamos la conductividad de un río que es de  $0.1$  o valores inferiores  $\text{mS/cm}$  y es superior al valor típico de las aguas residuales urbanas que está entre  $0.6\text{-}2 \text{ mS/cm}$  (Rigola, 1990). En un estudio revisado se encontró que las aguas de teñido tenían un valor de  $9 \text{ mS/cm}$  (Alvarez, Maldonado, Gerth, & Kuschik, 2004) por lo que es congruente con lo medido en este estudio.

En el caso del DQO total se obtuvo un promedio de  $3161 \text{ mg/L}$ , y del DQO particulado se obtuvo un promedio de  $2759 \text{ mg/L}$  este valor es muy alto considerando que según Metcalf & Eddy, INC (1995) para aguas residuales urbanas se clasifica como valor bajo a valores entre los  $250 \text{ mg/L}$ , valor mediano entre los  $500 \text{ mg/L}$  y como valor alto entre los  $1000 \text{ mg/L}$  (Metcalf & Eddy, 1995). Es importante tomar en cuenta que esto es para aguas residuales urbanas, para el caso de las industrias estos valores pueden cambiar significativamente entre si dependiendo de los procesos que se realicen. En estudios previos para la fase de teñido se encuentran valores distintos (Corredor Rivera, 2006). En un estudio por Del Carmén (2010) se obtuvo un valor de  $3430 \text{ mg/L}$ , en un estudio por Pire et al. (2010) se encuentran valores de  $8891.1 \pm 2291 \text{ mg/L}$ , en un estudio por Valdéz (2012) se encontró que la DQO total fue de  $5760 \text{ mg/L}$  y de la DQO particulada fue de  $5350 \text{ mg/L}$  y por último en un estudio por Miller et al. (1999) se encontró valores de entre los  $3000\text{-}6000 \text{ mg/L}$ . Podemos concluir que los valores obtenidos se encuentran en la misma magnitud que los encontrados en otros estudios y no son tan alejados. Este valor se puede

dar debido a que el colorante usado es orgánico y a que este efluente es de los procesos de recurtido, engrase y teñido (Arango, 2004).

La concentración obtenida para los ST (sólidos totales) fue de 7850 *mg/L*. En estudio por Miller et al. (1999) se encontraron valores de ST de 4000-10000 *mg/L* en curtiembres del Perú. No se encontró más estudios con este dato, pero los datos obtenidos se encuentran en rango mencionado en este estudio. Y además tienen congruencia con lo obtenido en el DQO total.

En cuanto a los SV (sólidos volátiles) se obtuvo un valor promedio de 2823 *mg/L*. En estudio por Miller et al. (1999) se encontraron valores de SV de 3500 *mg/L* en curtiembres del Perú. No se encontró más estudios con este dato, pero los datos obtenidos son similares a los obtenidos este estudio. Y además tienen congruencia con lo obtenido en el DQO total.

El valor promedio de los SST (sólidos suspendidos totales) obtenido fue de 1026 *mg/L*. En estudio por Miller et al. (1999) se encontraron valores de SST de 600-1000 *mg/L* en curtiembres del Perú. No se encontró más estudios con este dato pero el valor medido es muy similar al obtenido en este estudio.

El valor promedio de los SSV (sólidos suspendidos volátiles) obtenidos fue de 890 *mg/L*. Para este parámetro no se encontraron estudios similares con lo que no se tiene con que comparar.

Para el parámetro nitratos se obtuvo un valor promedio de 1370 *mg/L*. No se encontró estudios que especifiquen un valor de nitratos medido en aguas de teñido. Sin embargo, este valor es bastante alto si consideramos que en la legislación ambiental TULSMA, Tabla 11,

Anexo 1, Libro 6 para descargas al alcantarillado el valor máximo permisible de Nitrógeno total es de 40 *mg/L*.

Para los cloruros se obtuvo un valor promedio de 688 *mg/L*, en un estudio realizado por Krishnamoorthi et al. (2009) se midió una concentración de *Cl* de entre los 5000 - 6000 *mg/L* mientras que en un estudio realizado por Corredor (2006) se midieron concentraciones que van desde 1000 *mg/L* a los 37957 *mg/L*. Como podemos ver las concentraciones de *Cl* encontradas fueron inferiores a las encontradas en estos estudios. En nuestra legislación no existe un límite permisible para descargas en el alcantarillado pero en el TULSMA tabla 12, anexo 1, libro 6 podemos encontrar que para descargas a cuerpos de agua dulce se tiene como límite máximo permisible un valor de 1000 *mg/L*. Las aguas analizadas tienen un valor inferior a este por lo que no se consideraría al cloruro como un posible riesgo.

En el caso de los sulfatos se obtuvo un promedio de 5298 *mg/L*, en un estudio realizado por Umaña (2004) se obtuvo un valor de 2830 *mg/L* mientras que en un estudio por Krishnamoorthi et al. (2009) se midió una concentración de entre 1800-2000 *mg/L*. En este caso la cantidad de sulfatos encontrados fue mayor que en estos estudios. En nuestra legislación TULSMA tabla 11, anexo 1, libro 6 se tiene como límite máximo permisible para descargar en alcantarillado público un valor de 400 *mg/L*, por lo que estas aguas residuales están muy por encima de este límite. Cabe recalcar que en este estudio no se realiza remoción de sulfatos sino únicamente de la concentración del colorante.

#### 4.4.2 Fotocatalisis con $\text{TiO}_2$ fijado al lecho de arena en presencia de luz UV

Se filtraron 2 litros de las aguas residuales de la fase de teñido de una curtiembre con el uso de filtros de microfibra de vidrio 934-AH (Whatman, Piscataway, NJ, USA) y un equipo de filtración (kitasato y mangueras). Estas aguas debían ser filtradas para que el material suspendido no interfiera con las mediciones ya que se podría confundir este material suspendido con concentración de colorante al momento de medir (ver Fig. 32).



**Figura 32 Filtración al vacío de las aguas residuales de la fase de teñido de una curtiembre.**

Se midió la absorbancia de las muestras de agua de la curtiembre filtrado a una longitud de onda de  $480\text{ nm}$  para verificar que las aguas se encuentren dentro del rango analizado en los experimentos anteriores y para saber su concentración de colorante. Se midió por cuadruplicado y se saco un promedio para tener más exactitud

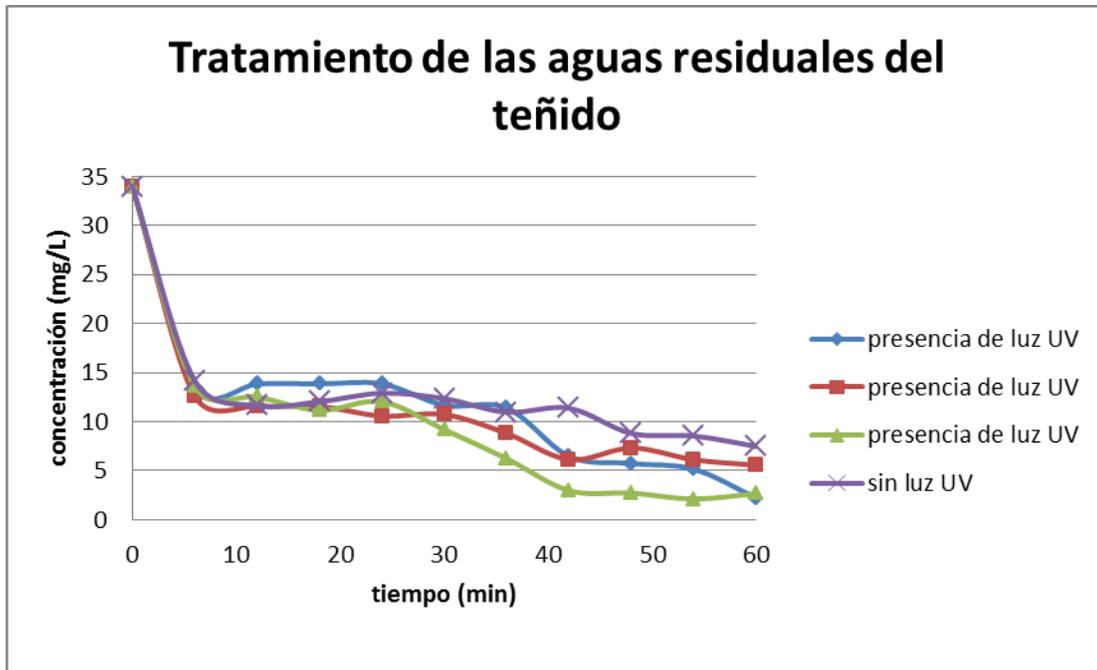
**Tabla 4 Medida de la concentración de colorante del agua de teñido filtrada de la curtiembre. A, B, C, Y D representan las mediciones por cuadruplicado realizadas**

Agua filtrada	Concentración (mg/L)
A	34.31
B	33.52
C	33.91
D	33.91
<b>promedio</b>	33.91

El valor del agua de teñido filtrado nos dio un valor promedio de 33.91 *mg/L* que se encuentra dentro de los valores con los que se ha experimentado a lo largo del trabajo.

Una vez con el agua filtrada, se procedió a realizar el experimento a escala piloto de la remoción de colorante *Trupocor T Extra*. El experimento se realizó por bajo las mismas condiciones anteriores; es decir, pH ácido de 4, caudal de 1.67 mL/min y tiempo de residencia de una hora.

Se realizaron cuatro experimentos, el primero en ausencia de luz UV y los otros tres en presencia de luz UV. En la figura 33 podemos ver las curvas de decaimiento de la concentración del colorante para los cuatro experimentos. Como podemos ver en los primeros 5 minutos tenemos un decaimiento pronunciado, luego disminuye la concentración del colorante más lentamente hasta los 60 min de tratamiento.



**Figura 33 Tratamiento de las aguas residuales provenientes de la fase de teñido**

En la tabla 5 se muestran los porcentajes de degradación obtenidos en los cuatro experimentos. Tenemos un porcentaje de remoción en promedio de 89.75% en presencia de luz UV mientras que en ausencia de luz tenemos un promedio de remoción del 78%. Lo que indica que en presencia de luz UV se tiene un 10% más de remoción que en ausencia de la misma. Al igual que en el caso de los experimentos con el agua residual sintética la remoción del colorante se debe principalmente a la adsorción en la fase sólida que a la degradación por fotocátalisis (ver Fig. 34). Este se puede concluir ya que en ausencia de luz UV sabemos, como se explicó para el agua sintética, que tenemos únicamente adsorción y en este experimento la remoción resulto no ser muy inferior a la remoción en presencia de luz UV.

**Tabla 5 Porcentaje de Remoción de colorante**

Muestra	%Remoción
En presencia de luz UV 1	93.51%
En presencia de luz UV 2	83.64%
En presencia de luz UV 3	92.12%
En ausencia de luz UV	78%



**Figura 34 Al lado izquierdo se muestra el agua tratada y al lado derecho se muestra el agua residual del teñido de la curtiembre**

Si comparamos las curvas de remoción con el  $TiO_2$  en fase solida entre el agua sintética y el agua residual podemos ver que tienen comportamientos diferentes. En el caso del agua sintética se tiene unas curvas de remoción con un decaimiento de la concentración siempre en descenso, mientras que en agua residual a los 10 minutos parece estabilizarse hasta los 30 minutos y luego vuelve a descender la concentración. Esto podemos ver claramente si comparamos el agua residual sintética con una concentración de 35mg/L con el agua residual, que tiene una concentración aproximada de 34 mg/L de colorante. En el agua sintética tenemos que a los 30 minutos de tratamiento se obtuvo un porcentaje de remoción

del 97.20% mientras que en el agua residual a los 30 minutos de tratamiento se tiene un porcentaje de remoción de 69%. Para poder explicar esta diferencia de comportamientos, se midieron ciertos aniones que podrían estar causando una interferencia en la remoción del colorante. Se debe tener en cuenta que el  $TiO_2$  al tener su punto isoeléctrico a un  $pH$  de 6.5 nos indica que cuando se encuentra en condiciones de  $pH$  ácido la superficie del catalizador se encuentra cargada positivamente. Sin embargo, a  $pH$  básico la superficie del catalizador se encuentra cargada negativamente (Herradón, 2009). En nuestro caso estamos por debajo del punto isoeléctrico, por lo que el  $TiO_2$  se encuentra cargado positivamente y atrae a los aniones presentes en la solución. En la tabla 8 se muestra una comparación de la concentración de los aniones: nitratos, cloruros y sulfatos, encontrados en el agua residual de teñido antes de ser tratada y su concentración en el agua sintética a una concentración de 35 mg/L de colorante. Se tomó esta concentración para que los valores sean comparables ya que como se indicó en el agua residual filtrada se obtuvo una concentración de 34 mg/L de colorante.

**Tabla 6 Concentración de aniones presente en el agua residual del teñido y la solución de colorante a una concentración de 35mg/L**

Parámetro	Agua residual	Solución de colorante 35mg/L
Nitratos (mg/L)	1370	4.95
Cloruros (mg/L)	688	67.97
Sulfatos (mg/L)	5298	35.66

Las concentraciones de aniones presentes en el agua residual son muy superiores a los encontrados en el agua sintética. Para el caso de los nitratos tenemos que en el agua residual se tiene una concentración de tres órdenes de magnitud mayor que en el agua sintética, la concentración de cloruros en el agua residual es una de orden de magnitud mayor que en el agua sintética y por último la concentración de sulfatos es dos órdenes de magnitud mayor que en el agua sintética. Con estos resultados podemos concluir que la presencia tan alta de aniones encontrados en el agua residual se debe a la composición misma del agua residual y no a la composición del colorante.



**Figura 35 A la izquierda tenemos el reactor PFR después de haber pasado por el tratamiento del agua sintética de 35mg/L. A la derecha tenemos el mismo reactor PFR después del tratamiento del agua residual de teñido de una curtiembre.**

Con estas mediciones ya sabemos que en el agua residual si existen altas concentraciones de aniones que podrían estar causando interferencia en la remoción del colorante. Estos aniones pueden ser atraídos por la carga positiva que presenta el  $TiO_2$  y pueden estar bloqueándola adsorción del colorante a la superficie del  $TiO_2$ . Por lo que se podría decir

que la presencia de estos aniones afecta principalmente a la adsorción y en menor grado a la fotocátalisis. Esta conclusión puede verse respaldada por la figura 35, donde se muestra claramente que el agua residual sintética se adsorbe más intensamente en la arena que en el caso del agua residual. Cabe recalcar que la arena nunca fue reemplazada y que la misma fue usada muchas veces antes de llegar a tratar el agua residual.

Además de medir la cantidad de colorante removido se midió la cantidad de DQO en el agua tratada. La DQO del agua residual tratada por fotocátalisis fijado en arena es de 2233 mg/L (ver tabla 7). Lo que quiere decir que se removió el 29% de la cantidad de DQO que se midió en el agua residual del teñido. En un estudio por Masilla. et al. (2000) se indicó que para el tratamiento de un colorante azoico se logró una remoción de la DQO no mayor al 22% algo similar a lo obtenido.

**Tabla 7 DQO aguas después del tratamiento. A2-1 y A2-2 se refieren a muestras del agua tratada del segundo experimento, A3-1, A3-2, A3-3 se refieren a muestras del agua tratada del tercer experimento.**

muestra <sup>3</sup>	DQO(mg/L)
A2-1	1988
A2-2	2235
A3-1	2377
A3-2	2344
A3-3	2224

---

<sup>3</sup> El resto de muestras que no se mencionan corresponden al experimento 1 y la A2-3 que se perdieron.

Es importante mencionar que no se encontraron estudios de tratamiento de colorantes con el  $TiO_2$  fijado a un lecho de arena.

## 5 Conclusiones y Recomendaciones

- El objetivo principal de este trabajo se cumplió ya que se logró tratar las aguas residuales de la fase de teñido de la industria de la curtiembre mediante un proceso de oxidación avanzada mediante la utilización de  $TiO_2$  y radiación UV.
- En suspensión la remoción del colorante Trupocor T Extra resultó efectiva a concentraciones bajas de colorante desde los 10 mg/L a hasta los 35mg/L mientras que para las concentraciones mayores la remoción es más baja por lo que no fue tan exitosa.
- En el caso usando el semiconductor  $TiO_2$  en fase sólida fijado a la arena se obtuvo una remoción alta en todas las concentraciones de colorante, obteniendo una remoción de colorante superior al 90%.
- Es más eficiente la remoción en fase sólida con el  $TiO_2$  fijado a la arena que en suspensión ya que el porcentaje de remoción es mayor incluso en concentraciones más altas de colorante. Sin embargo, estos valores no pueden ser tan comparables ya que las concentraciones de  $TiO_2$  usadas en ambos casos fueron muy distintas. En el caso de los experimentos en suspensión se usó una cantidad de 0.1g/L de  $TiO_2$

mientras que en la fase fijada se utilizó un promedio de 6.3 g TiO<sub>2</sub>. La cantidad de TiO<sub>2</sub> puede dar una importancia diferencia ya que mientras más usemos suponemos una mayor degradación y adsorción.

- La caracterización de las aguas de la fase de teñido nos sirvió para tener una noción de las concentraciones de ciertos parámetros y el problema que su disposición puede causar. La concentración de colorante de las mismas fue conveniente ya entró en los límites estudiados en las soluciones de colorante y el pH resultó ácido entre valores de 3.21 muy cercana al valor de pH estudiado por lo que se pudo realizar el tratamiento de las mismas sin problema.
- El tratamiento de las aguas residuales de la fase de teñido de la curtiembre tuvo una remoción del colorante en promedio de 89.75% lo que nos indica que el tratamiento para el colorante Trupocor T Extra fue exitoso ya que se pudo remover del agua residual.
- A este tipo de tratamiento se lo puede considerar como un tratamiento terciario, sin embargo este se realizó primero ya que este efluente de teñido es uno de los muchos efluentes que se tiene en la curtiembre. Todos estos efluentes luego se unen y son tratados mediante tratamientos primarios y secundarios.
- Es importante mencionar que la industria de la curtiembre tiene muchas fases dentro de sus procesos y la fase de tintura es una de ellas donde el principal problema es la tintura. Sin embargo, se pensó necesario medir otros parámetros para caracterizar las aguas residuales resultantes de la fase de tintura. Se pudo medir que el DQO de las mismas es muy alto con valores de 3165 mg/L. Según el TULSMA el valor para

descargas en cuerpos de agua dulce no debe ser superior a los 250 mg/L mientras que para descargas al alcantarillado debe ser no mayor a 500 mg/L. En ST se obtuvo un valor de 7850 mg/L y la legislación pone como límite máximo para descargas en alcantarillados un valor de 1600 mg/L. En cuanto a los SST se tiene un valor de 1026 mg/L y la legislación indica como límite máximo 220 mg/L por lo que las aguas deberían recibir otro tipo de tratamiento para eliminar la materia orgánica.

- Como se indicó después del tratamiento se realizó una fase de regeneración del  $\text{TiO}_2$  fijado en la arena con el uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que se demostró muy efectivo ya que se logró decolorar la arena en gran magnitud en especial en el uso de las aguas residuales. Este proceso es muy importante ya que para que la adsorción sea exitosa el  $\text{TiO}_2$  debe estar disponible. Se recomienda estudiar la cinética que se produce en la regeneración para poder optimizar este proceso. En estudios revisados se muestra la posibilidad de usar una mezcla de  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  es decir que se circule el  $\text{H}_2\text{O}_2$  al mismo tiempo que circulan las aguas a tratar se podría analizar esta posibilidad.
- Con lo estudiado se mostró que los aniones presentes en el agua residual del teñido de una curtiembre podrían interferir en el tratamiento sería interesante analizar a profundidad si en realidad estos aniones dificultan la adsorción del colorante en el  $\text{TiO}_2$ .
- Sería importante ver también cómo funciona la reacción con el uso de luz solar y con lámparas de luz UV como se ha estudiado, ver sus ventajas y desventajas.

- Para poder poner en práctica lo estudiado a escala de laboratorio se recomienda plantear la instalación de una planta piloto. Para el caso de la planta piloto se recomienda usar cartuchos llenos de arena fijada con  $\text{TiO}_2$  que podrían ser reemplazados por nuevos mientras los usados son regenerados con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para la planta piloto también se podría ver la alternativa de usar energía solar y no lámparas de luz pero esto debería ser analizado.

## 6. Bibliografía

- Alvarez, G., Maldonado, M., Gerth, A., & Kusch, P. (2004). Caracterización de Agua Residual de Curtiduría y Estudio del Lirio Acuático en la Recuperación de Cromo. *Información Tecnológica*, XV(3), 75-80.
- Andrango, D. (2012). *Estudio isotérmico de biosorción de cromo y cadmio en solución acuosa utilizando residuos de césped*. Quito: Trabajo para obtener el título de Ingeniería en Biotecnología en la Universidad Ups.
- Arango, C. (2004). *Proyecto Gestión Ambiental en la Industria de la Curtiembre en Colombia*. Bogotá: Centro Nacional de Producción más Limpia.
- Blanco, J., Malato, S., Estrada, C., & Erick, G. (2000). *PURIFICACIÓN DE AGUAS POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA: ESTADO DEL ARTE*. Madrid.
- Cabrera, Garcés, & Paredes. (2012). *Proyecto de Desarrollo de Capacidades para el Uso Seguro de Aguas*. Obtenido de Un -Water: [http://www.ais.unwater.org/ais/pluginfile.php/378/mod\\_page/content/144/ECUADOR\\_producci%C3%B3n\\_de\\_aguas\\_servidas\\_tratamiento\\_y\\_uso.pdf](http://www.ais.unwater.org/ais/pluginfile.php/378/mod_page/content/144/ECUADOR_producci%C3%B3n_de_aguas_servidas_tratamiento_y_uso.pdf)
- Carriago, j., Saavedra, M., & Molina, M. (2010). Propiedades adsorptivas de un carbón activado y determinación de la ecuación de Langmuir empleando materiales de bajo costo. *Como se experimenta*, 224-229.
- Contreras, E., & Orfao, J. (2004). *Estudio de Alternativas para el Manejo de los residuos líquidos generados en la etapa de curtido de la curtiembre*. Caracas: Estudio de grado para la titulación de Ingeniero Químico.

- Corredor Rivera, J. L. (2006). El residuo líquido de las curtiembres estudio de caso: cuenca alta de río Bogotá. *CIENCIA E INGENIERÍA NEOGRANADINA*, XVI(2), 14-28.
- Corzo Lucioni, A., & Vega Baudrit, J. (2012). ESTUDIO CINÉTICO DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA OXIDATIVA DE COLORANTES EMPLEADOS EN LA INDUSTRIA TEXTILERA. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 13, 60-68.
- Del Cármen, R. (2004). *Tratamiento de aguas residuales de la industria de la curtiembre mediante un sistema de lodos activados a escala piloto*. Temuco : Tesis para el título de Mágister en la Universidad de la Frontera.
- Fernandez, P. (2003). *Propiedades coloidales de partículas de TiO<sub>2</sub>: aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas*. Tesis Doctoral realizada en la Universidad de Granada.
- Flores, J., Ly, M., Tapia, N., & Holger, M. (2001). Biosorción con Quitosano: estudios de equilibrio. *Revista de Química*, XV(2), 134-147.
- Garcés, F., Hernández, M., Peñuela, G., Rodriguez, A., & Salazar, J. (2005). Degradación de aguas residuales de la industria textil. *REVISTA LASALLISTA DE INVESTIGACIÓN*, vol 2(1), 15-18.
- Garcés, L. F., & Rodriguez, A. (2002). Evaluación de la fotodegradación sensibilizada con TiO<sub>2</sub> y Fe para aguas coloreadas. *REVISTA LASALLISTA DE INVESTIGACIÓN*, I(2), 54-60.
- Garcés, L. F., Hernández, M. L., Peñuela, A., Rodrigues, A., & Salazar, J. A. (2006). Fotodegradación sensibilizada con TiO<sub>2</sub> del colorante rojo recoltive utilizando lámpara de luz UV. *Producción+limpia*, I(1), 54-62.
- Garcés, L., Mejía, E., & Santamaría, J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento. *Revista Lasallista de Investigación*, vol 1(1), 83-92.
- Gómez, L. U., Gutierrez, M., & de las fuentes Gaiker, L. (2000). Fotooxidación de vertidos químicos. *IQ*(9), 211-216.
- González, G. (2006). *Estudio de la degradación de un colorante azo rojo reactivo en un biorreactor anaerobio de flujo ascendente*. Tesis doctoral del Instituto Tecnológico de Celaya.
- Henry, G., & Heinke, G. (1999). *Ingeniería Ambiental*. México: Prentice Hall Hispanoamericana S.A.

- Hermann, J. (2004). Destrucción de contaminantes orgánicos. *Solar Safe Water*, 153-170.
- Herradón, C. (2009). *Reducción Fotocatalítica De Hg (II) en solución acuosa*. Trabajo para la obtención Ingeniería Química de la universidad de Rey Juan Carlos.
- Kiely, G. (1999). *Ingeniería Ambiental Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión* (Vol. I). España: McGRAW-HILL.
- Krishnamoorthi, Sivakumar, V., Saravanan, K., & Sriram Prabhu, K. (enero de 2009). Treatment and Reuse of Tannery Waste Water by Embedded System. *Modern Applied Science*, III(1), 129-134.
- Masilla, H., Lizama, C., Gutarra, A., & Rodriguez, J. (2002). *Tratamiento de Residuos Líquidos de la Industria de Celulosa y Textil*. Argentina.
- Méndez, R., Vidal, G., Lorber, K., & Marquez, F. (2007). *Producción Limpia en la Industria de la Curtiembre*. Santiago de Costela, España.
- Metcalf, & Eddy. (1995). *Ingeniería de aguas residuales* (tercera ed.). Mc Graw Hill.
- Miller, S., Gagnet, A. J., & Worden, R. (1999). *Reporte Técnico para la Industrias de la Curtiembre en Perú*. Lima, Perú: Informe para el Ministerio de Industria, Turismo, Integración y Comercio Internacional (MITINCI) del Perú.
- Muñoz, E., & Rodriguez, V. (2011). *Cinética De La Decoración de Colorantes Comerciales en una Muestra Modelo en Presencia de un Catalizador y Luz UV*. Tesis para obtener el título de Ingeniería Química en la Universidad de Veracruzana.
- Peñafiel, R. (1 de octubre de 2013). adsorción. (C. Alarcón, Entrevistador)
- Peñafiel, R. J. (15 - 19 Octubre 2001). *Innovative photocatalytic reactor for oxidation of non biodegradable water contaminants*. Berlín: Resúmenes del 2do Congreso Mundial del Agua de la IWA 2001.
- Perez, C. (2004). *Guía ambiental para el sector de curtiembres. Unidad de asistencia técnica ambiental para la pequeña y mediana empresa*. Bogotá.
- Pire, M. C., Palmero, J., Araujo, I., & Días, A. (2010). Tratabilidad del efluente de una tenería usando un reactor por carga secuencial. *Revista Científica FCV-LUZ*, XX(3), 284-292.
- Portilla, Á. (2013). *Análisis técnico ambiental del proceso de la curtiduría Serrano de la ciudad Ambato y diseño de la planta de tratamiento de las aguas residuales*. Quito:

Trabajo de titulación de la Universidad Católica de Quito para el título de Ingeniería Ambiental.

- Rigola, M. (1990). *Tratamientos de aguas industriales: aguas de proceso y residuales*. Barcelona: Alfaomega Grupo Editor.
- Rivera, R. (2000). *NORMA ISO 14.000: INSTRUMENTO DE GESTIÓN AMBIENTAL PARA EL SIGLO XXI*. Uruguay: Cueronet.com.
- Rodriguez, R. (2007). *Eliminación fotocatalítica de H<sub>2</sub>S en el aire mediant TiO<sub>2</sub> soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A*. Santiago de Compostela: E.T.S Enxeñaria.
- Ruiz, F., & Fernandez, J. (1995). *Aplicaciones del manual medio a sectores industriales: sector curtido de pieles*. España: Ministerio de ambiente; Ministerio de Industria y Energía; EMGRISA .
- Serrano, D. (2013). *Fotodegradación de Aguas de Proceso de la Industria Textil*. España: Proyecto de fin de Carrera. Universidad Carlos III de Madrid.
- Suarez, I. (2012). *Gestión Ambiental en una Curtiembre Artesanal Estudio de Caso Curtiembre "Andaluz"*. Quito: Tesis de pregrado, Escuela Politecnica Nacional.
- Tomasini, A. C., & Moeller, G. E. (2010). Tratamiento Biológico con Biomasa suspendida anaerobio/aerobio de un agua real textilera con colorante Azo. *Revista AIDS, III*(1), 1-10.
- Torres, C. (2008). *"Proyecto de factibilidad para la exportación de carteras de cuero"* . Quito: Tesis de pregrado, Universidad Tecnológica Equinoccial.
- Valdés Uribe, A. (2012). *Diseño preliminar de un sistema de tratamiento de aguas residuales a escala industrial para los efluentes del procesamiento de pieles*. Quito: Trabajo de titulación para la obtención del título de Ingeniería Ambiental en la USFQ.
- Valencia, S., Marín, J., & Restrepo, G. (2011). Efecto del pH en la Degradación Fotocatalítica de Materia Orgánica Natural. *Información Tecnológica, XXII*(5), 57-66.
- van der Zee, F. P., Bisschops, I. A., & Lettinga, G. (2003). Activated carbon as an electron acceptor and redox mediator during the anaerobic biotransformation of azo dyes. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 402-408.

Weber, W. (2003). *Control de la calidad del agua. Procesos fisicoquímicos*. Barcelona, España: Editoreal Reverté.

Wingrove, A., & Caret, R. (1999). *Química Orgánica*. México: Oxford University Press.

## **Anexos**

### **Anexo 1 Protocolos Detallados**

#### **Sólidos totales (ST) y Sólidos Volátiles (SV)**

Colocar los crisoles vacíos en la mufla (Vulcan 3-550, Dentsply; York, Pennsylvania) a 550°C por una hora. Esto se realiza para asegurarse de que cualquier residuo sólido se quemara por completo. Una vez fríos los crisoles colocar de 30 a 50 ml de sustancia y meter al horno (GC Series Lab Ovens, Quincy Lab Inc., Chicago, Illinois) durante toda la noche a 105°C. Dejar secar los crisoles y pesarlos en la balanza (MS204S, Mettler Toledo AG; Greinfensee, Suiza). Luego colocar los crisoles en la mufla a 550°C durante 3 horas. Dejar enfriar los crisoles y pesarlos.

$$ST = \frac{m_{CS} - m_c}{V}$$

$$SV = ST - \frac{m_{CS} - m_c}{V}$$

#### **Sólidos Suspendidos Totales (SST), Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV)**

Para la determinación de los SST y SSV se emplean filtros de fibra de vidrio (934-AH, de 1.2 de diámetro, Whatman - Piscataway; NJ, USA). Además se utiliza un equipo de filtración al vacío (marca Oberoi). Primero se debe pesar el filtro, luego utilizando el

equipo al vacío se filtra de 30 a 50 mililitros de muestra. Se espera q que todo haya filtrado y se retira cuidadosamente el papel filtro, y se lo coloca en un horno durante toda la noche a 105°C. Al siguiente día se los remueve del horno, se espera a que se enfríen y se los pesa. Luego se colocan los filtros sobre crisoles y todo va dentro la mufla a 550°C por tres horas. Una vez pasadas las tres horas se espera a que los filtros se enfríen y se procede a pesar el filtro con las cenizas.

$$SST = \frac{m_{fs} - m_f}{V}$$

$$SSV = SST - \frac{m_{fc} - m_f}{V}$$

### **Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)**

Para determinar la demanda química de oxígeno se utilizan los siguiente reactivos: solución digestora a base de ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y dicromato de potasio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), solución de nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) con ácido sulfúrico concentrado en relación de 6 g de AgNO<sub>3</sub> por kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y las muestras del efluente ya sea centrifugadas o filtradas (DQO soluble) o no (DQO total).

La DQO de las muestras se determina en base a una curva de calibración que comprende estándares de valores (0, 50, 100, 250, 500, 750, 1000 ppm) elaborados con ftalato ácido de potasio (KHP). Tanto los estándares como las muestras se preparan obedeciendo el siguiente orden dentro de la Sorbona: primero se colocan 2.5 ml de la muestra (diluir en caso de que sea necesario) o del estándar, segundo se agregan 1.5 ml de solución de digestión y finalmente 3.5 ml de la solución de ácido sulfúrico y nitrato

de plata; una vez completo este procedimiento se deben tapar tanto las muestras como los estándares y se mezclan con ayuda del vórtex para asegurar una buena mezcla de los reactivos. Se recomienda hacer las muestras por triplicado.

Una vez mezcladas las muestras y los estándares, se llevan las mismas al horno durante dos horas a 150 °C, una vez transcurrido el tiempo de digestión se deja que se enfríen las muestras y se mide la absorbancia en el espectrofotómetro (Spectronic 20 D+, Thermo Fisher Scientific Inc. Waltham, Massachusetts, USA) a 600 nm.

### **Determinación de pH**

Para la medición de pH se usó el multiparámetro (Thermo Scientific Orion-5 Star). Se conecta el electrodo de pH en el plug in de respondiente idad este debe ser calibrado previo a cada medición mediante las soluciones buffer de 4,7 y 10. Una vez calibrado el equipo se introduce el electrodo de pH en la muestra, teniendo en cuenta que en la pantalla del electrodo se indiquen las unidades de pH, y se procede a realizar la medición. No se debe olvidar de lavar el electrodo con agua destilada.

Para la mediación del pH también se utilizó el microprocesador (pH 211, Hanna Instruments, USA). Este se calibro todas las semanas usando las soluciones buffer de 4 y 7. Para medir el pH se introdujo el electrodo en las muestras y se lo lavo con agua destilada una vez terminado su uso se lo colocó en solución de KCl 3M.

### **Medición de conductividad**

Se realiza con el uso del multiparámetro (Thermo Scientific Orion-5 Star), y la célula de conductividad. Se conecta la célula en el plug in de conductividad y se ajusta el

aparato para la medición de conductividad en las unidades respectivas (mS/cm), luego se calibra el equipo con una solución de referencia para aguas residuales de 1413. Una vez calibrado el equipo se introduce la célula de conductividad en la muestra de agua y se espera a que el valor en la pantalla se estabilice y se anota lo obtenido.

### **Medición de Cloruros**

Se mide con la ayuda de un electrodo de cloruro (9617BNWP, Thermo Scientific, Massachusetts, USA) y un equipo multiparámetro (Thermo Scientific, Massachusetts, USA). Preparar una solución madre de 1000 mg/L de cloruro con cloruro de sodio, se prepararan estándares a partir de la solución madre de 1000 mg/L de 5, 25, 50, 75, 100, 250, 500, 750 mg/L. Se conecta en el plug in respectivo del multiparámetro el electrodo de cloruro. Se prende el multiparámetro y se coloca la flecha en la opción ISA y las unidades en mV.

En un balón de 100mL agregar 2 ml de la solución ISA de cloruro y 1ml de la solución madre, aforar y pasar a un vaso de precipitación y agitar. Anotar la respuesta que mide el multiparámetro. Luego colocar 10 ml de la solución madre al mismo vaso y agitar. Medir la respuesta del multiparámetro. La diferencia entre las dos mediciones debe estar entre 54-60.

En vasos de precipitación de 25ml se colocan 10 ml de los estándares respectivamente, a cada vaso se agregan 0.2 ml de la solución ISA cloruro y se agita. La curva de calibración es descendente y positiva.

Por último en un vaso de precipitación de 25 ml, se añaden 10 ml de la muestra de agua que se desea medir y se agrega 0.2 ml de la solución ISA cloruro, agitar y anotar la respuesta del multiparámetro.

### **Medición de Nitrato**

Preparar una solución madre de 1000 mg/L de nitrato con nitrato de sodio, se prepararan estándares a partir de la solución madre de 1000 mg/L de 25, 50, 75, 100, 250, 500, 750 mg/L. Se conecta en el plug in respectivo del multiparámetro el electrodo de nitrato. Se prende el multiparámetro y se coloca la flecha en la opción ISA y las unidades en mV.

En un balón de 100 ml agregar 2 ml de la solución ISA de nitrato y 1ml de la solución madre, aforar, pasar a un vaso de precipitación y agitar. Anotar la respuesta del multiparámetro. Luego en el mismo vaso colocar 10 ml de la solución madre y agitar. Medir la respuesta del multiparámetro. La diferencia entre las dos mediciones debe estar entre 54-60.

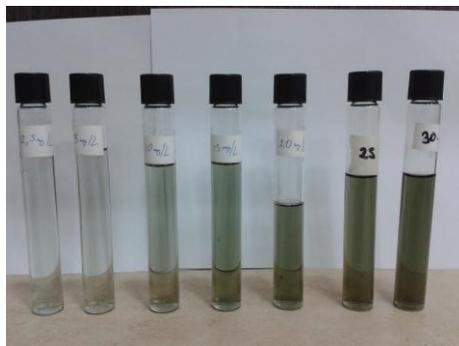
En vasos de precipitación de 25ml se colocan 10 ml de los estándares respectivamente, a cada vaso se agregan 0.2 ml de la solución ISA nitrato y se agita. La curva de calibración es descendente y negativa.

En un vaso de precipitación de 25 ml, se añaden 10 ml de la muestra de agua y se agrega 0.2 ml de la solución ISA nitrato, agitar y anotar la respuesta del multiparámetro.

## Medición de Sulfato

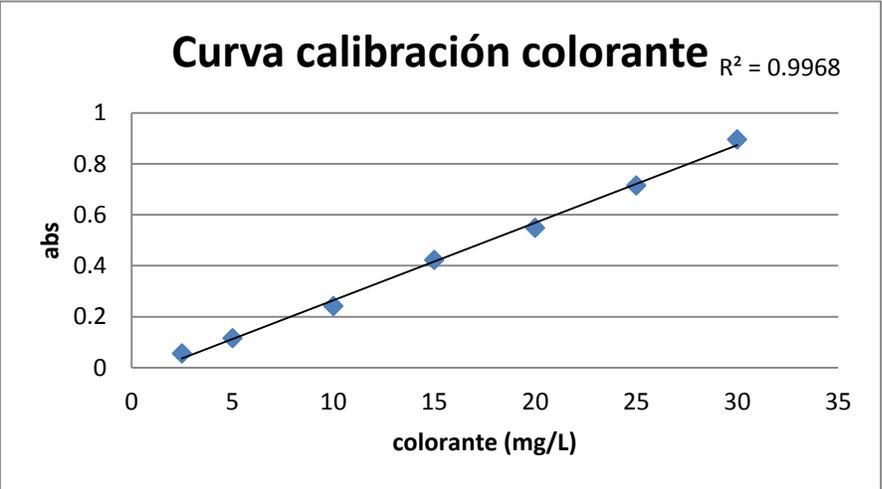
El sulfato se midió utilizando como referencia el método SM 426 C (APHA). Se debe usar para esta medición agua previamente filtrada. En vasos de precipitación de 150 mL se añaden 25mL de la muestra filtrada y se ajusta el pH a 2 con ácido clorhídrico (HCl) 1M. Luego se añaden 25mL de una solución 0.1M de cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a la muestra filtrada y con pH ácido, se deja reposar durante una hora y el sulfato presente en la solución precipita como sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ). Posteriormente, se realiza una filtración al vacío empleando filtros de micro fibra de vidrio con un diámetro de 45.5mm y tamaño de poro  $1.2\mu\text{m}$  (Whatman, Inglaterra, Reino Unido). Las muestras filtradas se secan a  $105^\circ\text{C}$  en un horno GC- Series Lab Ovens (Quincy Lab. Inc, Chicago, Estados Unidos) durante 8 horas. La cantidad de sulfato de bario formada se determinó por diferencia de peso entre el peso del filtro y el peso del filtro con la muestra seca.

### Anexo 2 Curva de calibración del colorante Trupocor Black T Extra



Estándares curva de calibración colorante Trupocor T extra (elaborado por Cristina

Alarcón)



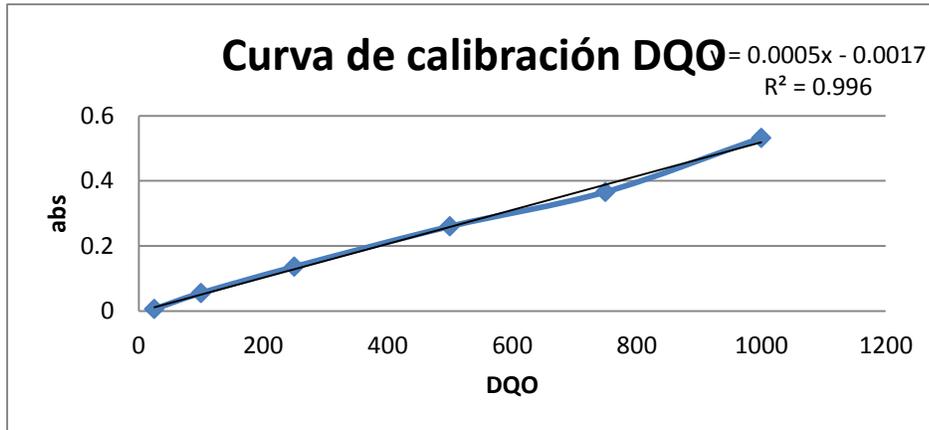
**Anexo 3 curva de calibración DQO**



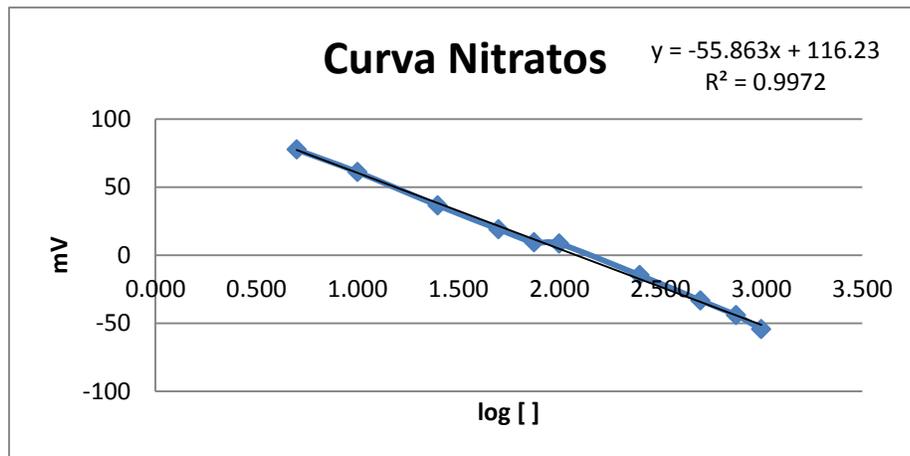
Estándares curva de calibración DQO. (Tomado por Cristina Alarcón)



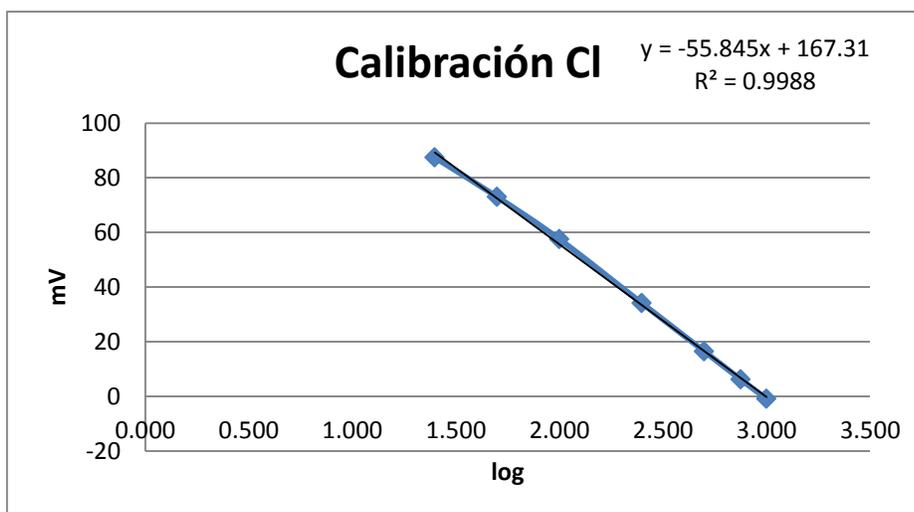
Muestras listas para la medición de DQO (Tomado por Cristina Alarcón)



#### Anexo 4 Curva de calibración Nitratos



### Anexo 5 Curva de Calibración Cloruros



### Anexo 6 Cálculos detallados de las isotermas de adsorción

Se parte de la ecuación de Langmuir mencionada anteriormente.

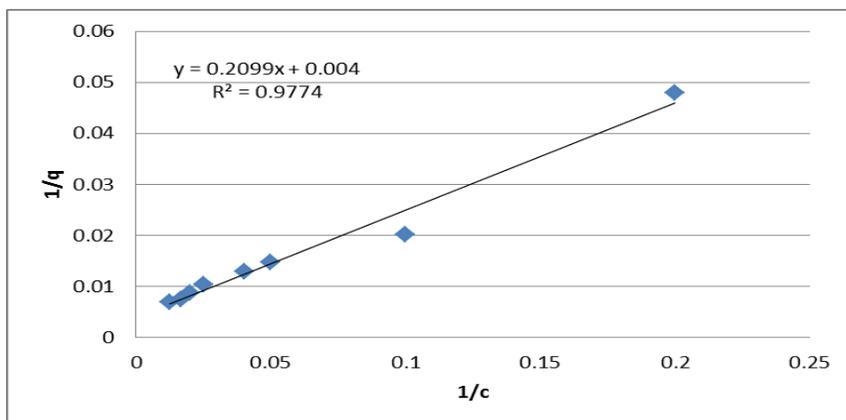
$$\theta = \frac{q}{q_{max}} = \frac{K_L C}{K_L + 1}$$

$$\frac{q_{max}}{q} = 1 + \left(\frac{1}{k_L}\right) \left(\frac{1}{C}\right)$$

$$\left(\frac{1}{q}\right) = \left(\frac{1}{q_{max}}\right) + \frac{1}{k_L \times q_{max}} \left(\frac{1}{C}\right)$$

Si graficamos la curva de la ecuación obtenida tenemos la siguiente gráfica. Donde  $x = \left(\frac{1}{C}\right)$ ;

$$y = \left(\frac{1}{q}\right)$$



Los valores con los que se grafica la curva son obtenidos experimentalmente. A partir de la curva se calcula el  $q_{max}$  y el  $k_L$ .

$$\frac{1}{q_{max}} = 0.004$$

$$q_{max} = 250$$

$$\frac{1}{k_L \times q_{max}} = 0.2090$$

$$k_L = \frac{0.004}{0.2090}$$

$$k_L = 0.0191$$

Ya con estos datos sacamos el  $q_{teórico}$  de la ecuación, la C es la concentración final que se obtuvo experimentalmente.

$$q_{teórico} = q_{max} \left( \frac{k_L \times C}{k_L + 1} \right)$$

$$q_{teórico} = 250 \left( \frac{0.0191 \times C}{0.0191 + 1} \right)$$

### Anexo 5 Cálculos detallados del reactor PFR

#### Cálculo porosidad de la arena

La porosidad se calculó de forma experimental. Se llenó un probeta con 50 ml de arena y se agregó agua con una pipeta poco a poco hasta que se llene el envase con agua hasta la marca de los 50 ml. Se agregó 18 ml en total.

$$\epsilon = \frac{18ml}{50ml \text{ de arena}} = 0.36$$



Cálculo del caudal

$$Q = \frac{100\text{mL}}{60\text{ min}}$$

$$Q = 1.67\text{ mL/min}$$

### Anexo 6 Foto



Reactor Batch cubierto de aluminio para evitar la salida de la luz UV



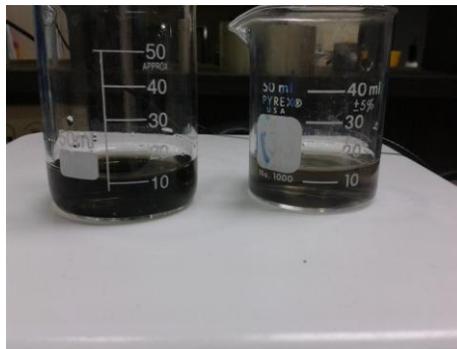
Mezcla de la solución para medición de isotermas



Mezcla de colorante más  $\text{TiO}_2$  para fotocatalisis en suspensión



Filtrado en el papel whatman



A la izquierda la solución de colorante en concentración de 35mg/L. A la derecha las aguas residuales del teñido



A la izquierda medida de sulfatos en la solución de colorante. A la derecha medida de sulfatos en las aguas residuales del teñido



Medición Sulfatos

## Anexo 8

22840	página 1 de 03
<b>FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD (93/112/CEE)</b>	
<b>NEGRO TRUPOCOR T</b>	

### 1. IDENTIFICACIÓN SUSTANCIA / PREPARADO Y EMPRESA

**Identificación del preparado:** Colorante HT negro

**Identificación de la empresa:** Hogar Tintorero S.L.  
C/.Segre 5  
Pol.Ind. Pla d'en Coll  
08110 Montcada i Reixac (Barcelona)  
Tel. (93) 5752220. Fax. (93) 5753354

### 2.-COMPOSICIÓN / INFORMACIÓN SOBRE LOS COMPONENTES

Colorante triazolico.

INGREDIENTES PELIGROSOS	CAS N°	CEE N°	SÍMBOLO	FRASES R
Ninguno.				

### 3.-IDENTIFICACIÓN DE PELIGROS

**Peligros para el hombre:** No presenta riesgos significativos para la salud humana en condiciones de uso normales.  
**Peligros para el medio ambiente :**

### 4.-PRIMEROS AUXILIOS

**Contacto con la piel:** Lavar inmediata y abundantemente con agua y jabón.  
**Contacto con los ojos:** Enjuagar inmediatamente con agua al menos durante 15 minutos y acudir al oculista en caso de irritación.  
**Inhalación:** Sacar al paciente al aire fresco. En caso de malestar acudir al médico.  
**Ingestión:** Limpiar la cavidad bucal y recurrir a asistencia médica.

### 5.-MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS

**Medios de extinción adecuados:** Agua pulverizada, dióxido de carbono, espuma, polvo seco.  
**Medios de extinción que no deben utilizarse:** Chorro de agua.  
**Riesgos de exposición:** En caso de combustión pueden producirse vapores tóxicos (CO, CO, NOx, SO<sub>2</sub>).  
**Equipos de protección especial:** Usar equipo de respiración autónomo

### 6.-MEDIDAS A TOMAR EN CASO DE VERTIDO ACCIDENTAL

**Precauciones individuales:** Procurar buena ventilación. Evitar el contacto con los ojos y la piel.  
**Precauciones para protección del medio ambiente:** Evitar la contaminación del suelo, aguas y desagües.  
**Métodos de limpieza:** recoger el producto con material absorbente inerte (serrín, arena...), evitando la formación de polvo y depositar según la legislación vigente.

### 7.-MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

**Manipulación:** Asegurar una buena ventilación. Evitar la formación de polvo.  
**Almacenamiento:** Mantener alejado de alimentos y bebidas. Almacenar en el recipiente original cerrado de forma segura, en lugar fresco, seco y bien ventilado.

## FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD (93/112/CEE)

## 8.-CONTROLES DE EXPOSICIÓN / PROTECCIÓN PERSONAL

Medidas técnicas de protección: Se recomienda ventilación general.

Control límite de exposición: n.d.

Protección respiratoria: Usar máscara respiratoria adecuada.

Protección de las manos: Usar guantes adecuados.

Protección de los ojos: Usar gafas protectoras o protección facial.

Protección de la piel: Usar ropa adecuada.

## 9.-PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Aspecto:	Polvo.
Color:	Negro.
Olor:	No
pH:	8.4-9.4 (10 g/l agua a 20° C)
Punto / intervalo ebullición:	n.a.
Punto/intervalo de fusión:	n.d.
Punto de inflamación:	n.d.
Densidad:	aprox. 0.45 g/cm <sup>3</sup> (20° C)
Solubilidad en agua:	100 g/l (20° C) / 100 g/l (60° C) IUF 201
Viscosidad:	n.a.
Conductividad:	5940 +/-10% (uS/cm. solución 10g/l.)

## 10.-ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Descomposición térmica: > 100° C

Condiciones a evitar: al igual que la mayoría de colorantes y pigmentos, las neblinas de polvo de este producto pueden ser explosivas en presencia de una fuente de ignición.

Materiales a evitar:

Productos de descomposición peligrosos: Ninguno en las condiciones de uso normales.

## 11.-INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA

Toxicidad oral aguda (DL 50): > 3000 mg/Kg.

Irritación cutánea: No irritante.

Irritación ocular: No irritante.

## 12.- INFORMACIÓN ECOLÓGICA

Toxicidad aguda para las bacterias (EC 50): aprox. 948 mg/l. (AFNOR T90-320)

Toxicidad aguda para los peces (CL50): n.d.

DQO: 875 +/-10% mg/g. (AFNOR T90-101)

DBO5: n.d.

## 13.-CONSIDERACIONES SOBRE LA ELIMINACIÓN

Incinerar o depositar de acuerdo con las reglamentaciones locales. Para los embalajes contaminados deberán adoptarse las mismas medidas que para el producto.

## FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD (93/112/CEE)

## 14.-INFORMACIÓN RELATIVA AL TRANSPORTE

## CARRETERA Y FERROCARRIL (ADR/RID)

clase/grupo de embalaje : n.a.  
 apartado / letra : n.a.  
 riesgo n° : n.a.  
 sustancia n° : n.a.

## MARÍTIMO (IMDG)

clase/grupo de embalaje : n.a.  
 pág. : n.a.  
 n° UN: n.a.

## AÉREO (ICAO / IATA)

clase/grupo de embalaje: n.a.  
 n° UN: n.a.

## 15.-INFORMACIÓN REGLAMENTARIA

SÍMBOLO CEE : n.a.

FRASES R : n.a.

FRASES S : n.a.

## 16.-OTRAS INFORMACIONES

En la síntesis de este producto no intervienen:

- ni pueden producirse por reducción ninguna de las 20 aminas aromáticas prohibidas por la legislación alemana (LMBG, BGVO),
- pentacloreófenol ni derivados,
- productos halogenados,
- disolventes,
- biocidas o bioestáticos,
- alúchidos,
- tensioactivos,
- metales (Pb, Cd, Hg, Ni, Cu, Co, Zn, Cr).

n.a. = No aplicable

n.d. = No disponible.

CONFIGURACIÓN : 22/11/1991

REVISIÓN : 31/10/1996

FECHA DE EMISIÓN:20/10/97 23:41

Este producto debe ser almacenado, manipulado y usado de acuerdo con los procedimientos de una buena higiene industrial y en conformidad con cualquier legislación legal. La información aquí contenida está basada en el estado actual de nuestros conocimientos e intenta describir nuestros productos desde el punto de vista de los requerimientos de seguridad. Por lo tanto no ha de ser interpretado como garantía de propiedades específicas.