

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y LA CONSTRUCCIÓN

CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO AMBIENTE

TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO GEÓGRAFO Y DEL MEDIO AMBIENTE

TEMA: "CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN EN AGUAS RESIDUALES DE CURTIEMBRES, MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON *TiO*₂"

AUTORES: ALEGRÍA BARTOLOMÉ ANDREA ESTEFANÍA ECHEGARAY AVEIGA RICHARD CALEB

DIRECTOR: ING. MASABANDA MARCO Ph. D.

SANGOLQUÍ

2017



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y LA CONSTRUCCIÓN CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO AMBIENTE

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, "CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN EN AGUAS RESIDUALES DE CURTIEMBRES, MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON TiO_2 " realizado por la señorita ANDREA ESTEFANIA ALEGRÍA BARTOLOMÉ y el señor RICHARD CALEB ECHEGARAY AVEIGA, ha sido revisado en su totalidad y analizado por el software anti-plagio, el mismo cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, por lo tanto me permito acreditarlo y autorizar a la señorita ANDREA ESTEFANIA ALEGRÍA BARTOLOMÉ y el señor RICHARD CALEB ECHEGARAY AVEIGA para que lo sustente públicamente.

Sangolquí, 02 de marzo del 2017

Atentamente,

Ing. Marco Masabanda Ph.D.

Director del Proyecto de Titulación.



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y LA CONSTRUCCIÓN CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO AMBIENTE

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, ANDREA ESTEFANIA ALEGRÍA BARTOLOMÉ, con cédula de identidad N° 092567743-7, y yo RICHARD CALEB ECHEGARAY AVEIGA con cédula de identidad N° 080218286-5 declaramos que este trabajo de titulación "CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN EN AGUAS RESIDUALES DE CURTIEMBRES, MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON TiO_2 " ha sido desarrollado considerando los métodos de investigación existentes, así como también se ha respetado los derechos intelectuales de terceros considerándose en las citas bibliográficas.

Consecuentemente declaramos que este trabajo es de nuestra autoría, en virtud de ello nos declaramos responsables del contenido, veracidad y alcance de la investigación mencionada.

Sangolquí, 02 de marzo del 2017

Andrea Estefanía Alegría Bartolomé

CC: 092567743-7

Richard Caleb Echegaray Aveiga

CC: 080218286-5



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y LA CONSTRUCCIÓN CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO AMBIENTE

AUTORIZACIÓN PARA LA PUBLICACIÓN

Yo, ANDREA ESTEFANIA ALEGRÍA BARTOLOMÉ, y yo RICHARD CALEB ECHEGARAY AVEIGA, autorizamos a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar en la biblioteca Virtual de la institución el presente trabajo de titulación "CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN EN AGUAS RESIDUALES DE CURTIEMBRES, MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON TiO_2 " cuyo contenido, ideas y criterios son de nuestra autoría y responsabilidad.

Sangolquí, 02 de marzo del 2017

Andrea Estefanía Alegría Bartolomé

CC: 092567743-7

Richard Caleb Echegaray Aveiga

CC: 080218286-5

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a mis padres y a mi hermana.

A mi mamá, por demostrarme su amor de infinitas maneras, por ser un ejemplo de madre y mujer, por el apoyo incondicional que me ha brindado hasta el momento, por los esfuerzos y sacrificios que ha realizado por mí y por mi hermana, por no negarme nada en aquellos momentos en que deseaba y exigía algo, lo cual, este trabajo es fruto de sus energías gastadas en mí.

A mi papá; mi ejemplo de vida, por su amor absoluto y sincero hacia mí, por demostrarme con hechos que todos los sacrificios que hacemos hoy, serán recompensados en el futuro, por enseñarme cada día que debemos luchar por nuestros sueños, para que nuestra vida tenga un rumbo diferente y mejor, y por sus esfuerzos realizados para terminar lo que empecé desde un inicio.

A mi hermana; compañera de vida y gran amiga, por su amor completo y por la paciencia que me tiene, por estar presente en cada momento importante de mi vida, por nuestras locuras, peleas y tristezas, porque sé que siempre, al final del día estarás allí, para mí.

Dedico este trabajo a mis tíos preferidos y a mis amigos, por su apoyo constante y por sus palabras de ánimo y buenos deseos para alcanzar una meta más en mi vida.

Andrea

DEDICATORIA

A mi madre, Estrella Azucena Aveiga Moreira, por ser la persona que brinda el consejo justo en el momento indicado, por estar siempre conmigo, por guiarme cuando me encuentro distraído y sobre todas las cosas por enseñarme lo verdaderamente importante en la vida.

A mi padre, Gonzalo Richard Echegaray Chang, quien representa nobleza, rectitud, sabiduría y calma, que el ser humano precisa, por educarme con el simple detalle de ver todo lo que acontece a mi alrededor, privilegiar lo bueno de las personas, y tomar las cosas que contribuyen en mi crecimiento intelectual y emocional.

Caleb

AGRADECIMIENTOS

A mi Dios, Jehová, por mantenerme viva, y por cuidar de mi familia.

A mis padres; Mónica y Andrés, por todos los esfuerzos y sacrificios que han realizado hasta el momento por mí.

A mi hermana; Joselyn, por su ayuda y disposición, al darme apoyo, confianza y seguridad en aquellos momentos que lo necesitaba.

A mi tía; Zenaida, por su consejos y palabras dichas al tiempo apropiado.

A mis amigos, por su apoyo incondicional, y por decirme que estar a un paso de la meta, es un corto tiempo y que no desfallezca.

Al Ing. Marco Masabanda PhD, por ser nuestro maestro y amigo, por proporcionarnos conocimiento, tiempo, recursos y recomendaciones para culminar este trabajo.

Andrea

AGRADECIMIENTOS

A Dios quién me permite gozar de buena salud, quién me da fortaleza cuando la razón desfallece permitiéndome ver luz en los momentos de mayor vicisitud.

A mis padres, por el impulso permanente para continuar desarrollándome en el ámbito académico, por la inmensa generosidad a pesar de los momentos complicados y por encima de todo por el amor infinito que existe en nuestra familia que permite colocarme al servicio de mi corazón.

A mis hermanos porque siempre me brindan apoyo cuando los necesito, saber que puedo contar con ustedes eternamente es un gran aliciente para mí.

Al Ing. Marco Masabanda Ph.D. por vincularme al campo de la investigación, situación que despertó el deseo por buscar y continuar buscando innovar en cada emprendimiento de mi vida.

A cada una de las personas que han dejado huella en mí, con las que compartimos momentos con grandes emociones y uno que otro no tan feliz, recuerden siempre que son gente maravillosa, gracias totales.

Caleb

ÍNDICE DE CONTENIDO

CERTIFICACIÓNii
AUTORÍA DE RESPONSABILIDADiii
AUTORIZACIÓN PARA LA PUBLICACIÓNiv
DEDICATORIAv
AGRADECIMIENTOSvii
ÍNDICE DE CONTENIDOix
ÍNDICE DE TABLASxiii
ÍNDICE DE FIGURASxv
ÍNDICE DE ECUACIONESxviii
RESUMENxx
ABSTRACTxxi
1. GENERALIDADES
1.1. ANTECEDENTES
1.2. IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA
1.3. JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA
1.4. OBJETIVOS4
1.4.1. GENERAL
1.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS4
1.5. METAS5
2. MARCO TEÓRICO6
2.1. CURTIEMBRES6
2.1.1. PROCESOS QUE INTERVIENEN EN LA FABRICACIÓN DEL
CUERO6

2.1.2. USO DE AGENTES QUÍMICOS
2.1.3. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DEBIDO AL PROCESO DE
CURTIDO12
2.1.4. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES
2.1.5. CARACTERÍZACIÓN DE LOS EFLUENTES
2.2. TECNOLOGÍA FOTOQUÍMICA
2.2.1. OXIDACIÓN AVANZADA
2.2.2. VELOCIDAD DE REACCIÓN
2.2.3. ÓRDENES DE REACCIÓN
2.2.4. ECUACIONES INTEGRADAS DE VELOCIDAD
2.2.5. CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCIÓN21
2.2.6. ECUACIÓN DE ARRHENIUS
2.2.7. FOTOCATÁLISIS Y LA RADIACIÓN SOLAR23
2.2.8. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA
2.2.9. FOTOCATALISIS HETEROGÉNEA CON ADICIÓN DEL
CATALIZADOR TiO2
2.2.10. REACTORES FOTOCATALÍTICOS
2.3. TECNOLOGÍA DE COLECTORES SOLARES
2.4. RADIACIÓN SOLAR
2.4.1. RADIACIÓN ULTRAVIOLETA (UV)
2.4.2. ÍNDICE ULTRAVIOLETA SOLAR MUNDIAL
2.5. INTERPOLACIÓN ESPACIAL
2.6. MARCO LEGAL 37
2.6.1. CONSTITUCIÓN DE LA REPÚBLICA DEL ECUADOR (JULIO
2008) 38

	2.6.2.	LINEAMIENTOS ESTABLECIDOS POR EL PNBV (PLAN	
		NACIONAL DEL BUEN VIVIR) 2013 – 2017	. 39
	2.6.3.	NORMA AMBIENTAL Y DE DESCARGA DE EFLUENTES:	
		RECURSO AGUA, DEL TEXTO UNIFICADO DE LA	
		LEGISLACIÓN SECUNDARIA AMBIENTAL, LIBRO VI,	
		ANEXO I. (TULSMA)	
	2.6.4.	NORMATIVA INTERNACIONAL PERÚ	. 41
	2.6.5.	NORMATIVA INTERNACIONAL HONDURAS	. 41
	2.6.6.	ORDENANZAMUNICIPAL	. 42
3.	METO	DOLOGÍA	. 43
3	.1. D	ESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO	. 43
3	.2. R	ADIACIÓN SOLAR	. 47
3	.3. M	UESTREO EN AGUAS RESIDUALES	. 51
	3.3.1.	PLAN DE MUESTREO	. 51
	3.3.2.	MUESTREO EX - ANTE DEL TRATAMIENTO	
		FOTOCATALÍTICO	4
3	.4. R	EACTOR PARA FOTOCATALISIS HETEROGÉNEA	4
3	.5. M	EDICIÓN DE RADIACIÓN SOLAR	7
3	.6. C	ONTROL DE LA CARGA CONTAMINANTE (CROMO TOTAI	راــ)
	E	N AGUAS SINTÉTICAS	7
	3.6.1.	DOPAJE DE AGUA SINTÉTICA	7
	3.6.2.	PARTE EXPERIMENTAL 1	8
	3.6.3.	PARTE EXPERIMENTAL 2	8
	3.6.4.	TOMA DE MUESTRAS DESPUÉS DE LA PARTE	
		EXPERIMENTAL EN AGUAS SINTÉTICAS	8
	3.6.5.	CINÉTICA QUÍMICA DE LA REACCIÓN	9

3.7. CONTROL DE LA CARGA CONTAMINANTE EN AGUAS	
RESIDUALES DE LAS CURTIEMBRES	9
3.7.1. MUESTREO DE AGUAS RESIDUALES EN LAS	
CURTIEMBRES	9
3.7.2. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES POR	
FOTOCATALISIS HETEROGÉNEA Y TOMA DE MUESTRA	. 9
3.7.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES	10
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	11
4.1. LEVANTAMIENTO CATASTRAL	11
4.2. RADIACIÓN SOLAR	24
4.3. CARACTERIZACIÓN DE AGUAS	35
4.3.1. MUESTREO EX - ANTE DEL TRATAMIENTO	35
4.3.2. PARTE EXPERIMENTAL 1	39
4.3.3. PARTE EXPERIMENTAL 2	40
4.3.4. TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO HETEROGÉNEO EN	
AGUAS RESIDUALES DE CURTIEMBRES	47
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	59
5.1. CONCLUSIONES	59
5.2. RECOMENDACIONES	60
5.3 DEFEDENCIAS RIBLIOCDÁFICAS	61

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Esquema del Proceso de Curtido.	15
Tabla 2. Caracterización de Efluentes	16
Tabla 3. Categorías de exposiciones a la radiación UV	35
Tabla 4. Ubicación geográfica cantonal. Ambato. Tungurahua. 2012	44
Tabla 5. Parámetros a llenar con respecto al levantamiento catastral de curtiembres	47
Tabla 6. Estaciones meteorológicas que presentan datos de heliofanías en el periodo 2004-2014.	48
Tabla 7. Coeficientes a y b por Región del Ecuador	49
Tabla 8. Descripción de las partes en el diagrama de flujo de procesos	. 6
Tabla 9. Información general de las curtiembres.	12
Tabla 10. Levantamiento catastral de las curtiembres localizadas en el cantón Ambato, parte 1.	13
Tabla 11. Levantamiento catastral de las curtiembres localizadas en el cantón	
Ambato, parte 2.	15
Tabla 12. Horas de brillo solar para la región Costa	24
Tabla 13. Horas de brillo solar para la región Sierra.	25
Tabla 14. Horas de brillo solar para el Oriente	26
Tabla 15. Registros de datos de radiación solar (watt/m²), Ambato	33
Tabla 16. Caracterización del proceso de curtido, curtiembre 1	35
Tabla 17. Caracterización de la descarga final antes del tratamiento, curtiembre 2.	36
Tabla 18. Caracterización de las aguas residuales post-tratamiento, curtiembre 3.	36

Tabla 19. Caracterización de las aguas residuales post-tratamiento primario,	
curtiembre 4	37
Tabla 20. Caracterización del agua final, sin tratamiento, curtiembre 5	37
Tabla 21. Caracterización del proceso de curtido, curtiembre 6	38
Tabla 22. Comportamiento de <i>TiO</i> 2, en ausencia de luz	40
Tabla 23. Aguas dopadas en distintas concentraciones de contaminante	41
Tabla 24. Datos de Radiación Medidos, 02/12/2016	43
Tabla 25. Valores de Y para cada Orden de Reacción (0-3), C2	44
Tabla 26. Valores de Y para cada Orden de Reacción (0-3), C3	45
Tabla 27. Valores de Y para cada Orden de Reacción (0-3), C4	46
Tabla 28. Velocidades de reacción (k) para la C2, C3, C4	47
Tabla 29. Energía de activación con su respectivo valor de correlación de	
datos	47
Tabla 30. Datos de Radiación Medidos, 22/12/2016.	49
Tabla 31. Remoción de cromo, 22/12/2016	50
Tabla 32. Mediciones de radiación solar del 10 de enero de 2017, 11:00 am –	
2:30 pm.	51
Tabla 33.Remoción de cromo, 10/01/2017.	53
Tabla 34. Mediciones de radiación solar del 18 de enero de 2017, 12:00 am –	
15:00 pm	55
Tabla 35. Remoción de cromo, 18/01/2017	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del Proceso de Curtido.	7
Figura 2. Proceso de fotocatálisis heterogénea en una partícula de semiconductor <i>TiO</i> 2.	27
Figura 3. Distribución espacial de las estructuras del Dióxido de Titanio (Anatasa y Rutilo)	20
Figura 4. Tipos de Reactores Fotocatalíticos	32
Figura 5. Mapa de ubicación geográfica del Cantón Ambato	43
Figura 6. Planificación de la distribución de las zonas a cubrir del levantamiento catastral en el Cantón Ambato.	46
Figura 7. Diagrama de flujo del proceso del Fotocatalizador	5
Figura 8. Vista frontal, lateral y posterior del equipo	6
Figura 9. Mapa de localización de las curtiembres en el cantón Ambato	11
Figura 10. Tipos de Curtiembres	20
Figura 11. Clasificación de curtiembres a nivel parroquial	20
Figura 12. Porcentaje de cromo utilizado por las curtiembres	21
Figura 13. Licencia Ambiental de las curtiembres	22
Figura 14. Control de Licencia Ambiental	22
Figura 15. Tratamiento de aguas residuales	23
Figura 16. Tipo de tratamiento empleado en las aguas residuales	23
Figura 17. Tiempo de uso del tratamiento de las aguas residuales	23
Figura 18. Tendencia de la heliofanía para la región Costa.	25
Figura 19. Tendencia de la heliofanía para la región Sierra	26
Figura 20. Tendencia de la heliofanía para la región Oriente	26

Figura 21.	IUV para la región Costa.	27
Figura 22.	IUV para la región Sierra.	27
Figura 23.	IUV para la región Oriente	28
Figura 24.	Mapa de Heliofanía promedio para Ecuador en la serie 2004-2014	29
Figura 25.	Mapa del Comportamiento Mensual Del Brillo Solar para Ecuador en la serie 2004-2014	30
Figura 26.	Mapa del Índice Ultravioleta promedio diario para Ecuador en la serie 2004-2014.	31
Figura 27.	Mapa del Comportamiento Mensual Del índice Ultravioleta para Ecuador en la serie 2004-2014.	32
Figura 28.	Comportamiento del IUV, Mayo/2016	34
Figura 29.	Comportamiento del IUV, Junio/2016	34
Figura 30.	Concentración inicial de cromo total para cada curtiembre caracterizada.	39
Figura 31.	Relación entre concentraciones de Cr total y <i>Ti02</i>	40
Figura 32.	Comportamiento de la degradación del cromo en aguas sintéticas	41
Figura 33.	Porcentajes de remoción de Cromo, aguas sintéticas	42
Figura 34.	Relación tipo de tratamiento vs tiempo	42
Figura 35.	Comportamiento del IUV, 02/12/2016	43
Figura 36.	Determinación Gráfica del Orden de reacción 1 para C2	44
Figura 37.	Determinación Gráfica del Orden de reacción 1 para C3	45
Figura 38.	Determinación Gráfica del Orden de reacción 1 para C4	46
Figura 39.	Mapa de ubicación del equipo para el tratamiento de las aguas residuales de las curtiembres.	48
Figura 40.	Comportamiento del IUV, 22/12/2016	
	Porcentajes de remoción del Cromo, 22/12/2016	

Figura 42.	Tendencia del Cromo total removido, 22/12/2016	51
Figura 43.	Comportamiento del IUV, 10/01/2017	53
Ü	Porcentajes de remoción del Cromo, por intervalos de tiempo 10/01/2017.	54
Figura 45.	Tendencia presente en la remoción de cromo total, 10/01/2017	54
Figura 46.	Comportamiento del IUV, 10/01/2017	56
Ü	Porcentajes de remoción del Cromo, por intervalos de tiempo 18/01/2017.	57
Figura 48.	Tendencia presente en la remoción de cromo total, 18/01/2017	57
Ü	Porcentaje de remoción en cada curtiembre e IUV	5 0
	correspondiente	58

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1	18
Ecuación 2	19
Ecuación 3	19
Ecuación 4	19
Ecuación 5	19
Ecuación 6	20
Ecuación 7	20
Ecuación 8	20
Ecuación 9	20
Ecuación 10	20
Ecuación 11	20
Ecuación 12	21
Ecuación 13	21
Ecuación 14	21
Ecuación 15	22
Ecuación 16	23
Ecuación 17	26
Ecuación 18.	26
Ecuación 19.	26
Ecuación 20.	28
Ecuación 21.	28
Ecuación 22.	28
Ecuación 23.	28

Ecuación 24.	28
Ecuación 25.	28
Ecuación 26.	28
Ecuación 27.	28
Ecuación 28.	28
Ecuación 29.	28
Ecuación 30	49
Ecuación 31.	50
Ecuación 32.	50
Ecuación 33.	50
Ecuación 34.	50
Ecuación 35.	50
Ecuación 36.	50
Ecuación 37.	51

RESUMEN

En esta investigación se ha llevado a cabo el control de aguas residuales de curtiembres localizadas en el cantón Ambato, mediante la implementación de un prototipo de fotocatalizador que utiliza energía solar para su funcionamiento, siendo un sistema de descontaminación de aguas muy amigable con el ambiente. El estudio se basa en analizar el comportamiento que presenta el cromo total en aguas residuales de curtiembres ya tratadas por medio de fotocatálisis heterogénea, empleando un catalizador como el TiO₂. El mejor resultado obtenido con el tratamiento empleado fue un 62.5% de reducción en la concentración de cromo total. Además, se realizó el levantamiento catastral de las curtimbres en la zona mediante la utilización de encuestas electrónicas, localizando un total de 57 en actividad. Es necesario destacar que se generó una metodología que convierte datos de horas de brillo solar a índice ultravioleta, lo que permitió relacionar el IUV necesario para generar degradación de contaminante (cromo total). Finalmente se presenta un atlas de Brillo Solar y otro de IUV promedio en Ecuador para la serie 2004 - 2014.

PALABRAS CLAVE:

- FOTOCATALIZADOR HETEROGÉNEO
- CATASTRO DE CURTIEMBRES
- BRILLO SOLAR O HELIOFANÍA

ABSTRACT

This research has carried out the control of waste water from tanneries located in the canton Ambato, through the implementation of a prototype of photocatalyst that uses solar energy for its operation, achieving a decontamination system for wastewater, becoming Very friendly with the environment. The study is based on the analysis of the behavior of total chromium in wastewater from tanneries already treated by means of heterogeneous photocatalysis, using a catalyst such as TiO2. The best result obtained with the treatment used was a 62.5% reduction in the total chromium concentration. In addition, the cadastral survey of tannins in the area was carried out using electronic surveys, locating a total of 57 in activity. It is necessary to emphasize that a methodology was developed that converts data from hours of solar brightness to ultraviolet index, which allowed to relate the IUV necessary to generate pollutant degradation (total chromium). Finally, an Atlas of Solar Brightness and an average IUV in Ecuador are presented for the 2004 - 2014 series.

KEY WORDS:

- HETEROGENEOUS PHOTOCATALIZER
- CATASTRO OF TANNERIES
- SOLAR BRIGHTNESS OR HELIOFANÍA

CAPÍTULO I

1. GENERALIDADES

1.1. ANTECEDENTES

En la industria de curtiduría, se utilizan agentes químicos para la obtención de cuero proveniente de las pieles de animales, los cuales, salen en las aguas residuales del proceso hacia los ríos, quebradas o alcantarillado causando gran polución de los mismos (Rosero C., Merchán J., 2015) (Suárez, 2012). Actualmente, las aguas residuales obtenidas en la industria de curtiembres son objeto de estudio, por su alto contenido de Cromo en la etapa de curtido. En el Ecuador destaca la industria de cuero que se encuentra concentrada en la provincia de Tungurahua, siendo en Ambato una de las actividades productivas más representativas en la región (López, 2011). El principal inconveniente en esta industria es la generación de residuos y las descargas líquidas vertidas directamente en los cuerpos de agua dulce (Peñafiel R., Alarcón C., 2014), lo que ha motivado la realización de varios estudios que ayudan a visualizar la problemática de las aguas industriales producto del proceso de curtido.

La descarga generada en el sector industrial tiene alta concentración de cromo dado el uso de agente curtidor que se le da a las sales de cromo y considerando la poca fijación en el proceso de curtido, esto repercute directamente en la descarga final, generando afectaciones al ambiente y a la salud humana (WORLD BANK GROUP, 2007). Los tratamientos brindados a las aguas residuales de curtiembres, en el Ecuador, actualmente no cumplen con la normativa vigente (TULSMA). Resulta de gran importancia invertir en el desarrollo de nuevas tecnologías para mejorar el control de los efluentes vertidos por la industria del cuero, extraer los metales empleados, tratarlos y buscar técnicas para su reutilización. (Da Costa, 1994) (Higuera O. F, Garcia S, 2002)

Para realizar el análisis técnico ambiental del proceso de las curtidurías y el diseño de plantas de tratamiento de las aguas residuales, teniendo como finalidad, el cumplimiento de los límites establecidos por el TULSMA, se debe plantear técnicas y herramientas que determinen la dosificación de insumos, cuantificación de descargas, toma de muestras, medición de residuos sólidos generados. (Castro B., Portilla A., 2013) Además, implementar sistemas de producción limpios para el manejo de efluentes (Ureña J., Grefa G., 2012), considerando los mercados competitivos nacionales es necesario que las industrias dedicadas a la curtición de cuero adopten medidas de producción que generen el menor impacto ambiental y sean económicamente financiables, cuyo objetivo fundamental consista en elaborar productos que cumplan con los requisitos y normas de calidad, sin descuidar los estándares ambientales para su producción.

1.2. IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA

Al ser la contaminación ambiental un problema tanto a escala mundial, regional y local, las industrias de curtiembres son objeto de estudio, ya que las descargas de los efluentes de las mismas van directamente hacia la alcantarilla y en algunas ocasiones a los cuerpos de agua dulce, sobrepasando los límites máximos establecidos en la norma ambiental vigente en el Ecuador, Texto unificado de la Legislación Secundaria Medio Ambiente, Libro VI, Anexo I. (TULSMA), por tal motivo los contaminantes que presentan las aguas residuales de las curtiembres son un problema ambiental que requiere un análisis profundo.

El Cromo al ser un elemento químico que forma parte de los productos empleados en el proceso de curtido, genera gran contaminación al ambiente, principalmente a cuerpos de agua dulce, por tal motivo es de interés analizar su comportamiento en aguas sintéticas contaminadas con el mismo, para luego tratar dichas aguas y analizar la remoción obtenida por medio del empleo del fotocatalizador.

Las dificultades que podrían presentarse en el estudio a realizar, están ligadas con la funcionalidad del fotocatalizador heterogéneo para abatir cromo mediante la utilización de dióxido de titanio como semiconductor para el tratamiento de aguas residuales de las curtiembres en presencia de cromo. El empleo de sales de Cr en la fase de curtido genera cantidades de efluentes líquidos con alto contenido de este metal, al ser altamente tóxico puede afectar a la salud humana y en medios acuáticos interfiere en los procesos de nitrificación.

En estudios anteriores se ha notado que por cada tonelada de piel salada que entra en el proceso de curtido de pieles, es necesario 450 kg de productos químicos para la obtención de 200 kg de cuero acabado, 40 kg de solventes emitidos a la atmósfera, 640 kg de residuos sólidos y 138 kg de agua que pierde la piel, por tanto, el modo de minimizar los impactos ambientales es de vital interés en este proyecto, logrando así la implementación de tecnologías limpias. (Castro B., Portilla A., 2013)

1.3. JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA

A escala mundial, la optimización de los procesos y las tecnologías de fabricación son uno de los grandes problemas a los cuales se enfrenta la industria de curtiembres, sumando a ellos, el poseer un adecuado control de sus impactos ambientales; por tanto, los requerimientos del mercado internacional en cuanto a calidad en todos sus procesos productivos, han generados nuevos desafíos de sustentabilidad para estas industrias. (Méndez, R.; Vidal, G.; Lorber, k. & Marquez, F., 2007)

En la provincia del Tungurahua, las curtiembres son una actividad económica muy importante, se estima que el 80% de las curtiembres totales del Ecuador se encuentran en esta zona; por tanto, además de ser una fuente de trabajo para la población, también es fuente generadora de contaminación ambiental, esto se debe al inadecuado seguimiento y funcionamiento de los procesos presentes en el tratamiento de aguas residuales.

Dentro de los procesos productivos de las curtiembres se utilizan altas cantidades de agua, así como también, elevadas concentraciones de agentes químicos tóxicos; tales como cromo y colorantes. En las aguas residuales, existe presencia de carga orgánica, sólidos suspendidos, cromo, eliminaciones gaseosas en forma de emisiones de amoniaco, en su conjunto provocan un impacto muy significativo en el medio ambiente. (Méndez, R.; Vidal, G.; Lorber, k. & Marquez, F., 2007)

El proyecto tiene el propósito de estudiar los niveles de contaminación de las aguas residuales producidas en una curtiembre del cantón Ambato luego de emplear un fotocatalizador con TiO_2 para la minimización de cromo en el proceso de Curtido, generando así una posible aplicación de la fotocatálisis heterogénea como tecnología limpia y amigable con el ambiente.

La investigación es tan conveniente para su desarrollo, pretende ser una posible aplicación en el manejo adecuado de las aguas residuales de curtiembres artesanales, para facilitar a los representantes el cumplimiento de la normativa ambiental vigente. Se espera que a futuro los representantes de las industrias de curtiembres no sean los únicos beneficiarios, sino toda la población del cantón Ambato, con el posible empleo del fotocatalizador (TiO_2) para minimizar los contaminantes en las aguas residuales que son vertidos a cuerpos de agua duce y al alcantarillado común.

De los procesos de oxidación avanzada, es el método más económico, eficiente y novedoso, aspectos que lo tornan accesible para su investigación y para que la comunidad se concientice ambientalmente.

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. GENERAL

 Control de la contaminación en aguas residuales de curtiembres, mediante fotocatálisis heterogénea con TiO₂.

1.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar los efluentes de curtiembres.
- Elaborar base de datos geográfica de las curtiembres presentes en el cantón
 Ambato implementando el software libre GeoODK.
- Estimar el índice ultravioleta para Ecuador.

 Estudiar la remoción de Cromo en aguas residuales provenientes de la fase de curtido de la curtiembre mediante fotocatálisis heterogenia (*TiO*₂) en presencia de luz UV.

1.5. METAS

- Caracterización de efluentes en curtiembres, al final del primer mes.
- Base de datos geográficos y mapa de localización de curtiembres presentes en el cantón Ambato, a mitad del tercer mes.
- Mapas del Índice Ultravioleta visible, al final del tercer mes.
- Porcentaje de remoción del Cromo en aguas residuales de la curtiembre, al final del sexto mes.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1.CURTIEMBRES

Tejerina, W., et al. (2013) denomina al curtido como "proceso de transformación de la piel del animal en cuero". La piel del animal es el recurso natural transformado en cuero para ser vendido como materia prima para la fabricación de artículos como bolsos, vestimenta, guantes, tapicería y calzado. Curtiembre, es también conocida como curtiduría o tenería, y es el lugar en donde se lleva a cabo el curtido de pieles de animales para la obtención de cuero.

La curtiduría de pieles posee una gran ventaja para el cuidado del ambiente, utiliza un subproducto de la carne, obtenido del faenamiento de animales, mientras que su desventaja es la contaminación causada por la aplicación de productos químicos tóxicos en los diferentes procesos. Por ende, seguir un tratamiento eficaz en las aguas residuales provenientes de los procesos, puede aminorar la carga contaminante que es vertida al alcantarillado y/o a cuerpos de agua dulce. (CONAMA, 1999)

2.1.1. PROCESOS QUE INTERVIENEN EN LA FABRICACIÓN DEL CUERO

Tejerina, W., et al. (2013) y Rivera (2006) indican que los procesos ordinarios para la obtención de cuero se reducen a tres etapas que son: Ribera, Curtido y Terminación o Acabados. Las variantes que podrían existir dentro del proceso de curtición pueden darse debido al tipo de piel empleada, la tecnología que se sigue y el tipo de acabado que se desea alcanzar. Lorber, K., et al. (2007) indica que los

procesos comunes que se realizan en toda curtiembre son el de Ribera y de Curtido, mientras que las etapas de Re Curtido y Terminaciones dependen del producto final en que se empleará el cuero.

Los procesos detallados a continuación se llevan a cabo en las curtidurías del cantón Ambato. La gran mayoría de las curtiembres los divide así: Ribera, Curtido, Post Curtido y Acabado. Estos procesos se evidencian en curtiembres de tipo artesanal, mediana o grande. A continuación, en la Figura 1, se detalla cada proceso que interviene en la curtición del cuero, identificando las entradas y salidas que tiene cada etapa.

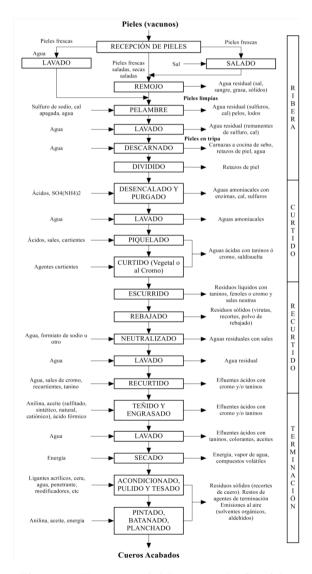


Figura 1. Esquema del Proceso de Curtido. Fuente. Tejerina, W., et al. (2013).

A. PROCESO DE RIBERA

Rivera (2006) llama también a este proceso como "limpieza". Este proceso consiste en obtener la materia prima, eliminar cantidades de carne, grasa, pelo que tienen las pieles, incluido la división de pieles; separar la carnaza y la flor de piel.

Recepción de pieles: Esta fase inicia con la recepción de la materia prima, lo cual, implica recibir las pieles de animales desde el faenador y clasificarlas por tipo y calidad. La calidad de las pieles depende de la crianza de la res, ya sea este ovino y/o bovino y de la forma de pastar del ganado. (Vidal, G. & Méndez, R., 2007). En esta etapa, las pieles pueden ser adquiridas ya bañadas con sal o de no ser el caso, las pieles adquiridas son bañadas con sal de forma homogénea para su mejor conservación, evitando así la putrefacción de las mismas.

Pre Remojo: Las pieles adquiridas son limpiadas de forma macro con el fin de evitar la pudrición de las mismas en presencia de bacterias; producto de materia orgánica en descomposición. La limpieza realizada en esta etapa, tiene el fin de que no quede ningún residuo de sangre, tierra, estiércol, entre otros. (Rivera, 2006)

Remojo: El fin de esta fase es que la piel recupere la humedad perdida, producto de la sal recubierta anteriormente. Para que la piel se rehidrate, se adicionan tensoactivos y bactericidas para combatir con la putrefacción. El periodo que dura esta fase es de 6 horas promedio, luego es llevada a lavado de las mismas. (General, C., Emmer, V., & del Campo, M., 2014)

Pelambre: Para la pérdida de epidermis y la eliminación por completo del pelo presente en las pieles, se utilizan agentes químicos, tales como sulfuro o hidrógeno-sulfuro de sodio. La finalidad es reducir al ciento por ciento el pelo evidente en la piel. (Bezama, A. & Márquez, F., 2007)

Descarnado: Este proceso se lo hace de forma manual por expertos utilizando cuchillas; llamadas también descarnadora. Con el empleo de la cuchilla se procede a separar de la piel, la flor y la carnaza. Con este método se logra eliminar de la piel, la endodermis; compuesta por el tejido proteico y grasa en mayores casos. El propósito es obtener los restos de grasa o carne que todavía se encuentran fusionados al cuero, y que no fueron eliminados en el proceso anterior. (CONAMA, 1999)

La eliminación de la carnaza se lleva a cabo, ya sea, después del proceso de pelambre o después de la fase de curtido. Implica separar la carnaza; piel que está en contacto con la carne de la piel de los animales. La mayor parte de curtidurías o tenerías lo realizan después de la fase de pelambre. (General, C., Emmer, V., & del Campo, M., 2014)

Residuos producidos en el proceso de Ribera: Al finalizar el proceso de Ribera, se obtienen residuos líquidos y sólidos. Los residuos líquidos contienen gran cantidad de alcalinidad, sulfuro, aceites, grasas, altos niveles de DBO_5 y DQO, nitrógeno, bactericidas, enzimas proteolíticas, cal, sólidos disueltos y suspendidos, entre otros. Los residuos sólidos consisten en cantidades de pelo, carne, piel recortada, grasas y lodos. (Rivera, 2006)

B. PROCESO DE CURTIDO

Rivera (2006) explica que el fin del proceso de curtido es hacer que la piel sea más resistente hacia los efectos de putrefacción, tanto de carácter físico o biológico. Los agentes de curtido más utilizados a nivel mundial son óxidos o sales de cromo, taninos vegetales y sales de aluminio.

Desencalado: Esta consiste en eliminar toda la cantidad de cal y sustancias alcalinas que tiene el cuero en su interior, para ello se utilizan en la mayoría de los casos sales solubles como el sulfato de amonio. La función de esta etapa es de neutralizar las pieles, disminuir el hinchamiento de las mismas y eliminar el sulfuro que aún está impregnada en las pieles. (General, C., Emmer, V., & del Campo, M., 2014)

Purga: En esta etapa se realiza el aflojamiento del colágeno presente en el cuero a través del uso de enzimas. El trabajo de las enzimas es actuar sobre el colágeno presente en las pieles, con el fin de separar las fibras, y eliminar los pelos que aún permanecen adheridos a la piel. (General, C., Emmer, V., & del Campo, M., 2014)

Piquelado: El objetivo de esta fase es preparar las fibras de las pieles para una mejor curtición, alcanzando el pH adecuado y evitando la hinchazón que se puede

alcanzar en las pieles a curtir, producto de la acidez que obtienen las pieles en el proceso. (General, C., Emmer, V., & del Campo, M., 2014)

Curtido: En esta fase las pieles de los animales obtienen una estructura como cuero, lo cual deja de lado la putrefacción. Existen dos tipos de productos utilizados en la curtición del cuero, que son: cromo y taninos vegetales. (CONAMA, 1999)

Zywicki, B., Reemtsma, T. &Jekel, M. (2007) describen a los taninos vegetales como "polifenoles naturales ampliamente distribuidos en plantas y que también aparecen en una gran variedad de alimentos, tales como verduras, frutas, semillas y bebidas obtenidas de plantas". Han alcanzado gran interés en el mercado por las propiedades nutritivas, anticancerígenas, antimicrobianas, antioxidantes y químicas que presentan. Muestran la capacidad de vincular proteínas y metales. (Zywicki, B., Reemtsma, T. & Jekel, M., 2007)

La curtición con cromo es realizada para obtener cuero flexible, con textura suave y calibre delgado. En este proceso los agentes químicos aplicados son: cromo, sales metálicas y formaldehídos. La curtición con Tanino sirve para obtener un cuero grueso, poco flexible y resistente, lo cual tiene mayor uso en la industria de calzado. Como agentes químicos utilizados se encuentran el bisulfato de sodio, sulfato de amonio y enzimas. Los agentes vegetativos obtenidos de las cortezas de los árboles que contienen alto contenido de componentes tánicos orgánicos utilizados son: el castaño, el quebracho, y la mimosa. (Rivera, 2006)

Residuos producidos en el proceso de Curtido: Al finalizar el proceso de Curtido, se obtienen residuos líquidos con baja cantidad de DBO_5 y DQO, presencia de sales, agentes de engrase, bactericidas, y altas cantidades de sales y ácidos. Los residuos sólidos están compuestos por pelo, carne y grasa. (Rivera, 2006)

En las curtiembres, después del curtido, escurrido y rebajado, el cuero entra a un proceso denominado "Wet Blue". Domínguez, A. (2012) menciona en la página web "bloqdelcalzado.com" que el Wet Blue es un producto que se obtiene cuando el cuero obtiene un color verde azulado debido a la presencia de sulfato de cromo. Adicionalmente indica, que el cuero sin cromo se lo llama Wet White. (Domínguez, 2016)

C. PROCESO DE POST CURTIDO

En esta etapa el cuero en estado "Wet Blue" sigue un nuevo proceso de curtición, después se neutraliza y por último va a la fase de teñido. (Lorber, K., Conrad, C., Márquez, F., Muñoz, M., Bornhardt, C., Méndez, R. & Rivela, B., 2007). En este proceso se evidencia la adición de tintes y aceites para sustituir la grasa natural de las pieles. (Rivera, 2006)

Recorte y Rebajado: Implica eliminar las imperfecciones y homogenizar de forma manual al cuero. (General, C., Emmer, V., & del Campo, M., 2014)

Lavado, Neutralizado y Curtido Catiónico: En esta etapa se procede a disminuir la acidez del cuero con la combinación de álcalis fuertes y débiles, incluyendo recurtientes aniónicos. (CONAMA, 1999)

Teñido y Engrasado: Con la utilización de anilinas, se impregna el color deseado en el cuero a través de métodos como el barnizado. En este proceso se puede utilizar colorantes sintéticos o vegetales, luego de realizar la tinturación son puestos a secar, para luego ser lavados y expropiados del color restante. El secado del cuero se realiza al vacío o empleando aire, depende de la industria. (Lorber, K., Conrad, C., Márquez, F., Muñoz, M., Bornhardt, C., Méndez, R. & Rivela, B., 2007)

Residuos producidos en el proceso de Curtido: Al finalizar el proceso de Post Curtido, se obtienen residuos líquidos como aceites, grasas y color. (Rivera, 2006)

D. PROCESO DE ACABADOS

Después de obtener el cuero resistente a la luz, humedad, brillo y color, se da el proceso de acabado. Este consiste en realizar labores mecánicas para darle forma y alisado al cuero. También se utilizan métodos químicos para dar color, pulir el cuero, para ello se utilizan pistolas para pigmentación, lacas a soplete para presar, sanear los cueros que serán vendidos al mercado. Es común observar que, en las curtiembres artesanales, el proceso de acabado se da por separado, esto se lo realiza para aprovechar costos de transporte y de mercado. (Osinsky, D., Baker, D., Braid, P., Conradi, F., Portich, P., Stern, F. & Spiegel, J., 2006)

2.1.2. USO DE AGENTES QUÍMICOS

Lorber, K. y compañía (2007), realizaron estudios en 5 curtiembres localizadas en Latinoamérica y en España, analizaron las entradas y salidas presentes en los diferentes procesos de curtición del cuero. Los resultados obtenidos determinaron que en el proceso de ribera se consume el 12% de los productos químicos utilizados, en el proceso de Curtido un 42%, en el proceso de Re Curtido se utiliza un 34%, y en el proceso de acabados se emplea la misma cantidad en porcentaje que el proceso de Ribera, por tanto, llegaron a la conclusión que el proceso que más productos químicos consume es el de Curtido.

Rivera (2006) menciona que el uso de los agentes químicos en los diferentes procesos de producción de cuero puede causar problemas y daños a la piel. Con el mal empleo de estos, se puede adquirir dermatitis y ántrax, como también enfermedades respiratorias por la exposición al polvo y emisiones gaseosas desprendidas de los mismos.

2.1.3. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DEBIDO AL PROCESO DE CURTIDO

Dentro del proceso global de curtición de pieles se utiliza y consume gran cantidad de agua, llegando a ser una problemática ambiental a combatir. Tejerina, W., et al. (2013) afirma que por cada tonelada de piel en bruto salada se consume entre 20 a $100 \, m^3$ de agua, por tal motivo, las curtiembres son responsables de la gran cantidad de aguas residuales que se producen con alto contenido de materia orgánica, sulfuros y cromo. El valor promedio de consumo de agua en el proceso total de curtición que señala Lorber, K., et al. (2007) es de $60 \, m^3/tphs$. A diferencia de las curtiembres europeas, que utilizan $20 \, m^3$ de agua por tonelada de piel bruta, los países en vías de desarrollo alcanzan hasta los $100 \, m^3$, por tal motivo el alto consumo de agua se da en países en vías de desarrollo. (Lorber, K., Conrad, C., Márquez, F., Muñoz, M., Bornhardt, C., Méndez, R. & Rivela, B., 2007).

Además, del uso inadecuado de agua, en las etapas de curtido se produce gran cantidad de residuos sólidos. Estos son: Sal empleada al momento de adquirir y almacenar las pieles. De las etapas de remojo, pelambre y descarne se produce pelo, restos de piel y de carne. De la etapa de curtido se obtiene residuos con alto contenido de cromo y el polvo es obtenido de la etapa de pulido. (Lorber, K., Conrad, C., Márquez, F., Muñoz, M., Bornhardt, C., Méndez, R. & Rivela, B., 2007).

Otro problema ambiental de las emisiones gaseosas producidas en las etapas de desencalado y pelambre son las emisiones de amoniaco y sulfuro de hidrógeno. Se sugiere que las corrientes de pelambre y curtido deben ser segregadas y tratadas de forma puntual para evitar emisiones accidentales de H_2S y NH_3 . (Rivela, B., Bornhardt, C., Lorber, K., Vidal, G. & Méndez, R., 2007).

El uso inadecuado de taninos vegetales puede provocar problemas ambientales en las aguas residuales. Su uso causa problemas en la precipitación química del cromo, como también cantidades altas de Carbono Orgánico Disuelto (COD) en efluentes tratados biológicamente. (Zywicki, B., Reemtsma, T. & Jekel, M., 2007).

2.1.4. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Para tratar aguas residuales de curtiembres, por lo general se utilizan tratamientos primarios y secundarios. Dentro del tratamiento primario constituyen operaciones unitarias de sedimentación primaria, tamizado, coagulación-floculación, flotación y sedimentación secundaria. Este tipo de tratamiento es necesario para aquellos procesos de pelambre y de curtido, debido a la alta presencia de carga contaminante de materia orgánica, sólidos suspendidos, sulfuros, cromo, entre otros. Los efluentes más contaminados provienen de los procesos de pelambre y curtido, por tal motivo es adecuado el reciclaje del mismo. (Muñoz, M. & Hidalgo, D., 2007).

En los estudios realizados por Muñoz, M. & Hidalgo, D. (2007) proponen que las aguas residuales provenientes de la fase de curtido y de pelambre deben ser reutilizadas, para ello, deben acondicionarse las aguas para un mejor desempeño. Estos investigadores proponen que, para el reciclado del efluente resultante del

proceso de pelambre se debe tratar antes las aguas residuales con sedimentación primaria, coagulación-floculación y sedimentación secundaria, mientras que para los efluentes resultantes del proceso de curtido se deben tratar con un proceso de sedimentación primaria. De esa forma las aguas recicladas serán adecuadas para su reutilización, y con la adición de reactivos químicos, ayudarán a alcanzar las concentraciones necesarias para su ejecución en los diferentes procesos.

Las aguas residuales por lo general son recogidas en un solo cauce antes de realizar el tratamiento respectivo. Al existir homogenización de aguas, los parámetros físicos y químicos se mantienen estables, disminuyendo *pH* y otros aspectos físicos – químicos. En el tratamiento primario utilizan piscinas dispuestas para la separación y decantación de sólidos y partículas. Cuentan adicionalmente con rejillas para retener material sólido de gran tamaño, que están en función de las dimensiones que tiene la rejilla. (CONAMA, 1999).

Dentro de la ejecución del tratamiento secundario en las aguas, se obtienen los lodos a través de bombas de succión y tubos de transporte, estos son llevados a un proceso de secado. El lodo ya seco, se lo coloca en sacos adecuados para su traslado al botadero municipal. (CONAMA, 1999).

La Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo. Cuero, Pieles y Calzado, en su edición del 2006, explica en resumen las elecciones tecnológicas que se tiene actualmente para el tratamiento de las aguas residuales provenientes del curtido. A continuación, en la Tabla 1, se detalla el tipo de tratamiento a elegir.

Tabla 1. Esquema del Proceso de Curtido.

TRATAMIENTO PREVIO	Tamizado mecánico para eliminar la materia grosera sedimentada. Igualación de flujo (equilibrado)	
TRATAMIENTO PRINCIPAL	Eliminación del sulfuro de los efluentes de la ribera Eliminación del cromo de los efluentes del curtido Tratamiento físico-químico para la eliminación y neutralización de la demanda bioquímica de oxígeno	
TRATAMIENTO SECUNDARIO	Tratamiento biológico Lodo activado (foso de oxidación) Lodo activado (convencional) Estancamiento (aireado)	
TRATAMIENTO TERCIARIO	Nitrificación y desnitrificación	
SEDIMENTACIÓN Y MANIPULACIÓN DE LODOS		

Fuente. Osinsky, D., et al., 2013.

2.1.5. CARACTERÍZACIÓN DE LOS EFLUENTES

Mosquera, A., et al., (2007) muestra que los principales parámetros físicos – químicos y biológicos que se miden en los efluentes provenientes del proceso de curtido son los que se muestran en la Tabla 2. (Mosquera, A., Campos, J, Vidal, G., & Méndez, R., 2007).

Tabla 2. Caracterización de Efluentes.

FÍSICOS	QUÍMICOS		
Temperatura	DBO5, DQO, COT		
Sabor y Olor	pH, Alcalinidad, Dureza		
Color	Oxígeno disuelto		
Turbidez	Nitrógeno (total, orgánico,		
Sólidos (sólidos totales ST, sólidos	amoniacal, nitrito, nitrato)		
volátiles SV, sólidos en suspensión	Fósforo		
totales SST, sólidos en suspensión	Sulfatos		
volátiles SSV)	Sulfuros		
Conductividad eléctrica	Cloruros		
BIOLÓGICOS			
Organismos	coliformes		
Toxicidad biológica (células, organismos)			

Fuente. Osinsky, D., et al., 2013.

2.2. TECNOLOGÍA FOTOQUÍMICA

La reordenación o redistribución de los átomos para formar nuevas moléculas es la demostración de generarse una reacción química, estudiar este comportamiento trascendental para el entendimiento de la naturaleza, se debe considerar los mecanismos, cambios físicos y energéticos que se efectúan y la velocidad de reacción. (Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas, 2002)

El tipo de reacción química utilizada para esta metodología se encuentra categorizada en un proceso heterogéneo esto debido a la implicación de encontrarse en dos fases diferentes las variables a utilizar. (Izquierdo, J. F., & Torres, J. F. I., 2004) Además, al utilizar TiO_2 como un agente acelerador de la reacción lo que obtenemos es una reacción química heterogénea catalizada. El TiO_2 actúa como sustancia que aumenta la velocidad de reacción y esta no es consumida (Izquierdo, J. F., & Torres, J. F. I., 2004).

La tecnología fotoquímica tiene su aplicación en métodos de tratamiento de aguas, se debe considerar las propiedades físico-químico y la naturaleza de la misma, por ende, resulta indispensable la caracterización inicial. Además, es importante tener presente para esta tecnología, el rango del espectro UV-visible, donde se produce el cambio fotoquímico de la molécula. Dentro de las principales ventajas de usar esta tecnología tenemos:

- Proceso fotolítico sin agregar reactivo químico, depende del tipo de degradación que se desea obtener.
- Reduce el uso de O_3 , por ende, reduce costos, riesgos a la salud y al ambiente.
- Acelera los procesos de reacción, si se compara con técnicas similares en ausencia de luz.
- Flexible, al permitir el uso de una gran variedad de agentes oxidantes.
- Trata aguas residuales resistentes a los tratamientos convencionales.
- Consigue la destrucción (mineralización completa) del contaminante.
- Los subproductos de reacción se forman en baja concentración o no se forman.
- Disminuye la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos.

2.2.1. OXIDACIÓN AVANZADA

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

2.2.2. VELOCIDAD DE REACCIÓN

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

Se tiene la siguiente reacción química: $a[A] \rightarrow b[B]$, en donde los reactantes representan a A, mientras que B representa a los productos obtenidos de la reacción.

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

$$v = K[A^{\alpha}][B^{\beta}]$$
 Ecuación 1

Donde,

v= Velocidad de la reacción.

K= Constante de velocidad o constante cinética.

A y B= Concentración de los reactivos.

 α y β = órdenes de reacción, respectivamente.

Las unidades de la velocidad serán *concentración* * *tiempo*⁻¹, mientras que la unidad de la constante de velocidad es *concentración*¹⁻ⁿ *tiempo*⁻¹, y varía en función del orden de reacción. Al dibujar una gráfica de la concentración en función del tiempo, se puede obtener la velocidad de reacción de una reacción, lo cual será la pendiente de la recta. (Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas., 2002)

2.2.3. ÓRDENES DE REACCIÓN

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

estequiométricas de una reacción. La suma de las órdenes de reacción de cada reactivo, equivale a la orden parcial de la reacción. $n = \alpha + \beta + \cdots z$ (Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas., 2002)

A continuación, se detalla un ejemplo de reacción:

$$2N_2O_5(g) \to 4NO_2(g) + O_2(g)$$
 Ecuación 2

La velocidad de reacción se la expresa de la siguiente manera:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[N_2 O_5]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[N O_2]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt} = K[N_2 O_5]$$
 Ecuación 3

Donde, los coeficientes de los reactantes y los reactivos son diferentes. El orden de reacción del reactante es de 1, mientras que el orden de reacción de los productos es 2. Y el orden total es 3.

2.2.4. ECUACIONES INTEGRADAS DE VELOCIDAD

Para obtener la gráfica de la concentración en función del tiempo, hay que integrar las ecuaciones diferenciales de velocidad.

A. REACCIÓN DE ORDEN CERO

La ecuación diferencial de la velocidad para una reacción de orden cero se describe en la Ecuación 4. (Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas., 2002)

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = K$$
 Ecuación 4

Integrando, se obtiene la Ecuación 5:

$$[A] = [A]_0 - kt$$
 Ecuación 5

Representando t en X y [A] en Y, la pendiente me da un valor de k, mientras que la ordenada en el origen un valor de $[A]_0$. Este tipo de reacciones ocurre cuando la velocidad es independiente de la concentración de los reactivos.

B. REACCIÓN DE ORDEN UNO

Para la reacción de orden uno, se considera la reacción descrita en la Ecuación 8:

(Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas., 2002)

$$a[A] \rightarrow P$$
 Ecuación 6

La ecuación diferencial de la velocidad para esta reacción es:

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = K[A] \Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = -K_A[A], \quad donde K_A = aK$$
 Ecuación 7

Integrando la Ecuación 7, se obtiene:

$$ln[A] = ln[A]_0 - K_A t$$
 Ecuación 8

ó

$$[A] = [A]_0 * e^{-K_A t}$$
 Ecuación 9

Representando t en X y ln[A] en Y, da un valor de la pendiente igual a $-K_A$, mientras que la ordenada en el origen un valor de $ln[A]_0$. En este tipo de reacciones ocurre que la concentración de A, disminuye con el tiempo.

C. REACCIÓN DE ORDEN DOS

En este tipo de orden se considera una reacción cuyo reactivo es de orden dos, como la Ecuación 11 (Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas., 2002).

La ecuación diferencial de la velocidad para esta reacción se describe en la Ecuación 10.

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = K[A]^2 \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -K_A dt, \quad donde K_A = aK$$
 Ecuación 10

Integrando, se obtiene:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + K_A t$$
 Ecuación 11

Representando t en X y $\frac{1}{[A]}$ en Y, da un valor de la pendiente igual a K_A , mientras que la ordenada en el origen, da un valor de $\frac{1}{[A]_0}$.

D. REACCIÓN DE ORDEN TRES

En este tipo de orden se considera la reacción de tercer orden de la Ecuación 13, respecto al reactivo. (Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas., 2002)

La ecuación diferencial de la velocidad para esta reacción es:

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = K[A]^3 \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^3} = -K_A dt, \quad donde K_A = aK$$
 Ecuación 12

Integrándola, se obtiene:

$$\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2K_A t \qquad \text{\'o} \qquad [A] = \frac{[A]_0}{\left(1 + 2K_A t[A]_0^2\right)^{1/2}}$$
 Ecuación 13

Representando t en X y $\frac{1}{[A]^2}$ en Y, da un valor de la pendiente igual a $2K_A$, mientras que la ordenada en el origen, da un valor de $\frac{1}{[A]_0^2}$.

2.2.5. CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCIÓN

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

Un ejemplo de ello es la ecuación de velocidad de primer orden:

$$-\frac{d(A)}{dt} = k_v(A)$$
 Ecuación 14

Del cual,

$$\frac{Concentración}{tiempo} = k_v Concentración$$

En una reacción de orden 1, la unidad de la constante de velocidad es: $tiempo^{-1}$.

2.2.6. ECUACIÓN DE ARRHENIUS

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

La ecuación de Arrhenius se la describe de la siguiente manera:

(Gómez, L., & Sarria, V., 2009)

$$K = A * e^{\frac{-E_a}{RT}}$$
 Ecuación 15

Donde:

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

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

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

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

T= Temperatura absoluta, K.

La ecuación indica que tanto la constante cinética, como la velocidad son directamente proporcional a la frecuencia de las colisiones. Al efectuarse un cambio de temperatura en la reacción química, existe un aumento de la velocidad de reacción, por ende, la energía de activación del contaminante disminuye para que se produzca la remoción del mismo. (Coker, 2001)

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

$$ln(K) = ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$$
 Ecuación 16

Para obtener valores de la energía de activación (E_a) de una reacción química y del factor preexponencial (A), es necesario graficar los valores del logaritmo natural de las constantes cinéticas en el eje de las ordenadas, y el inverso de la temperatura en el eje de las abscisas. El gráfico da una ecuación de la recta de forma lineal. La pendiente de la recta es igual a $\frac{E_a}{R}$, mientras que el valor intersectado con el eje y da un valor igual a ln(A). (Izquierdo, J., & Torres, J., 2004)

La energía de activación se fundamenta en el tipo de necesidad energética necesaria para que se realice una reacción, a valores altos de energía de activación, se necesitará altas temperaturas para que la velocidad de reacción tenga significancia. (Izquierdo, J., & Torres, J., 2004)

Se usan los gráficos de Arrhenius para observar el efecto que produce la temperatura en las velocidades cinéticas, caracterizadas en una reacción química. (Avery, 1982)

2.2.7. FOTOCATÁLISIS Y LA RADIACIÓN SOLAR

La fotocatálisis se fundamenta en la transferencia de carga mediante la región interfacial entre catalizador y agua residual. El tratamiento de aguas residuales puede realizarse mediante el empleo de la radiación solar que debe proporcionar una energía proveniente del espectro situado a los 300-400 nm, al ser esta, la fracción más rica en energía para la técnica TiO_2 .

2.2.8. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

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

La activación del catalizador se la realiza mediante la radiación UV, además el proceso de fotocatálisis heterogénea se fracciona en 5 etapas:

- Transferencia del reactivo.
- Adsorción del reactivo.
- Reacción en la etapa de adsorción.
- Desorción de productos.
- Remoción de productos.

Ortiz, I. & Canacas, R. (2009) indican que las mejores técnicas para tratar contaminantes presentes en una composición compleja, ya sea ésta compuesta de material no biodegradable y compuestos orgánicos, es la fotocatálisis en comparación con tratamientos biológicos. Las condiciones principales que tendrán que tomarse en cuenta al realizar un estudio foto-catalítico son: Uso adicional de oxidantes $(S_2O_8^{-2}, H_2O_2, O_3, \text{etc.})$; cuya finalidad es aumentar el rendimiento del catalizador. La radiación solar debe ser la adecuada para que se active el catalizador, y, finalmente, se debe tener un proceso de recirculación. (Ortiz, I., & Canacas, R., 2009).

La diferencia entre fotocatálisis Heterogénea (con TiO₂) y Homogénea (Foto-Fenton) es la forma en cómo se encuentra el semiconductor ó catalizador junto al material contaminante. En fotocatálisis homogénea, el catalizador está disuelto en el agua a tratar, implica que ambos componentes químicos están la misma fase. En la fotocatálisis Heterogénea, el catalizador se encuentra en fase sólida, comúnmente es utilizado el dióxido de titanio, y forma una suspensión estable, estimulándose al tener contacto con fotones provenientes de la radiación solar. (Vázquez, J., Rodríguez, S., & Alba, A., 2003).

2.2.9. FOTOCATALISIS HETEROGÉNEA CON ADICIÓN DEL CATALIZADOR Ti $\mathbf{0}_2$

El material más común usado como catalizador para el tratamiento de aguas residuales es el dióxido de titanio con predominio de la fase anatasa, debido a que no es un compuesto tóxico, ni costoso, y es estable en soluciones acuosas. El TiO₂ actúa como sensibilizador para procesos redox inducidos por luz, está en función a la estructura electrónica del metal al ocurrir la combinación química, caracterizada por el llenado de las bandas de valencia y el vaciado de las bandas de conducción. (Hoffman, S. et al., 1994).

El TiO₂ es un semiconductor inocuo, opera a temperatura ambiente, tiene reacciones suaves que oxidan los compuestos tóxicos iniciales y los compuestos intermedios generados en las reacciones y pueden ser reutilizados durante largo tiempo, dado que, no agota su foto - actividad.

Se han realizado un sinnúmero de pruebas para determinar cuál de los semiconductores de tipo calcogénico (óxidos como TiO₂, ZnO, ZrO₂, CeO₂, etc, o sulfuros como Cds, ZnS, etc.) tiene mayor actividad en la degradación de compuestos. En dichos estudios, se llegó a la conclusión de que el dióxido de titanio presenta mejores resultados, como también el óxido de zinc. El uso del TiO₂ es factible en longitudes de onda inferiores a 387 nm, ya que los fotones a esa longitud de onda tienen suficiente energía para producir la excitación fotónica necesaria del catalizador. (Vázquez, J., Rodríguez, S., & Alba, A., 2003).

Al intervenir un sólido semiconductor, la fotorreacción se da cuando el catalizador entra en contacto con los fotones propios de luz ultravioleta, caracterizados por tener mayor o igual energía con respecto a la existente entre las bandas de valencia y de conducción. En cuestiones de nanosegundos, en el seno del catalizador se liberan pares de electrón hueco ($e^-y h^+$), disociados en foto electrones libres en la banda de conducción y foto huecos en la banda de valencia, respectivamente. (ver Ecuación 17).

Al mismo tiempo, en que sucede la liberación de electrones huecos, se produce la adsorción de reactivos, en donde, el potencial Redox cumple un factor crucial al momento del salto de banda. Un electrón es dirigido hacia una molécula aceptora (Ox_1) , logrando una reducción de la misma, y, por otro lado, un foto- hueco se dirige a una molécula donadora (Red_2) , que se oxidara (ver Ecuación 18 y Ecuación 19). Los iones formados reaccionan para formar productos intermedios y finales, logrando así que el flujo de electrones neto sea nulo y que el catalizador se encuentre inalterado. (Vázquez, J., Rodríguez, S., & Alba, A., 2003)

$$C \xrightarrow{hv} C(e^- + h^+)$$
 Ecuación 17
 $h^+ + Red_2 \rightarrow Ox_2$ Ecuación 18.
 $e^- + Ox_1 \rightarrow Red_1$ Ecuación 19.

El proceso fotocatalítico heterogéneo con TiO₂ consiste en que la luz (solar o artificial), caracterizada por fotones de energía sean superiores al ancho de banda del semiconductor, promoviendo así, el paso de un electrón hacia la banda de conducción desde la de valencia, para obtener así radicales hidroxilos (°OH). Ver Figura2. (Vázquez, J., Rodríguez, S., & Alba, A., 2003).

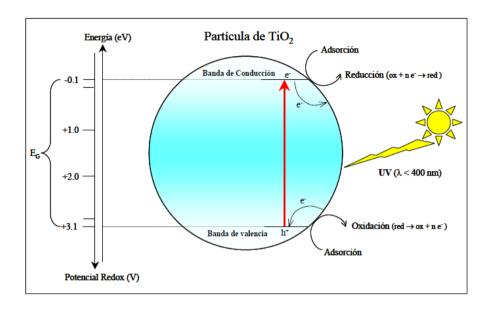


Figura 2. Proceso de fotocatálisis heterogénea en una partícula de semiconductor TiO_2 .

Fuente: Vasquez, Rodriguez& Alba, 2003.

Las reacciones descritas a continuación describen los diferentes procesos y distintas formaciones de radicales que se pueden dar durante la fotocatálisis con TiO_2 . Una consecuencia que se da al estar en contacto con la irradiancia solar ($< 387 \ nm$.), es que se generan pares e^-/h^+ , separados entre las bandas de valencia y de conducción. (ver Ecuación 20). Los diferentes pares que se originan suben a la superficie, donde h^+ es capturado por trampas de energía subsuperficial ($Ti^{IV} - O^2 - Ti^{IV}$), mientras que e^- es atrapado por trampas superficiales ($-Ti^{IV}$) (ver Ecuación 22 y Ecuación 23), o también por trampas externas como los donantes de electrones ($Red_{2,ads}$) y captadores ($Ox_{1,ads}$.) (ver Ecuación 24 y Ecuación 25). Para el impedimento de la recombinación de pares ya existentes, (ver Ecuación 21) es necesario que Red_2 y Ox_1 estén adsorbidos con anticipación en la superficie, antes de que el catalizador se excite con la radiación solar. (Vázquez, J., Rodríguez, S., & Alba, A., 2003).

En el caso de que el disolvente sea oxido reductoramente activo, este actuará como donante y aceptor de electrones, por tanto, para una superficie con TiO₂ hidratada o hidroxilada, los electrones huecos atrapados generan radicales hidroxilos (* OH) vinculados a la superficie. (ver Ecuación 26 y Ecuación 27). Con ello, es

Ecuación 29.

necesario tener en cuenta que los electrones huecos capturados pueden recombinarse rápidamente. (ver Ecuación 21). Para que esto no suceda, el electrón puede ser atrapado por oxígeno molecular pre-adsorbido formando radical superóxido O_2^* (ver Ecuación 28).

$$TiO_2 + hv \xrightarrow{hv \ge E_G} e_{BC}^- + h_{BV}^+ \qquad \qquad \text{Ecuación 20.}$$

$$e_{BC}^- + h_{BV}^+ \to TiO_2 + \text{calor } \frac{y}{o} \text{hv} \qquad \qquad \text{Ecuación 21.}$$

$$(TiO^{IV} - O^{2-} - Ti^{IV})_{\text{subsuperficie}} + h_{BV}^+ \qquad \qquad \qquad \text{Ecuación 22.}$$

$$(-Ti^{IV} -)_{\text{superficie}} + e_{BC}^- \to (-Ti^{III} -)_{\text{superficie}} \qquad \qquad \text{Ecuación 22.}$$

$$h_{BV}^+ + \text{Red}_{2,\text{ads}} \to 0x_{2,\text{ads}} \qquad \qquad \text{Ecuación 23.}$$

$$e_{BC}^- + 0x_{1,\text{ads}} \to \text{Red}_{1,\text{ads}} \qquad \qquad \text{Ecuación 24.}$$

$$e_{BC}^- + 0x_{1,\text{ads}} \to \text{Red}_{1,\text{ads}} \qquad \qquad \text{Ecuación 25.}$$

$$(TiO^{IV} - O^{2-} - Ti^{IV}) - OH^- + h_{BV}^+ \qquad \qquad \qquad \text{Ecuación 26.}$$

$$(TiO^{IV} - O^{2-} - Ti^{IV}) - 0H_2 + h_{BV}^+ \qquad \qquad \qquad \text{Ecuación 27.}$$

$$(TiO^{IV} - O^{2-} - Ti^{IV}) - OH_2 + h_{BV}^+ \qquad \qquad \qquad \text{Ecuación 27.}$$

$$O_{2(\text{ads})} + e^- \to O_{2(\text{ads})}^* \qquad \qquad \text{Ecuación 28.}$$

En fase acuosa y con presencia de oxígeno disuelto, el agua es un elemento reductor (donador de electrones) y las reacciones presentes en la Ecuación 24 y Ecuación 25, se convierten a Ecuación 28 y Ecuación 29., por tanto, el oxígeno y el

 $H_2O + h_{RV}^+ \to *OH + H_{aq}^+$

agua son elementos esenciales para que exista degradación de contaminantes. (Vázquez, J., Rodríguez, S., & Alba, A., 2003).

En la fotocatálisis heterogénea, los radicales hidroxilos son el ente principal para que existan reacciones de oxidación en contaminantes orgánicos, a través de la rotura de enlaces. Se ha demostrado con el empleo de fotocatálisis heterogénea la descomposición total de compuestos orgánicos simples y complejos, como también la reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+} . (Vázquez, J., Rodríguez, S., & Alba, A., 2003).

A. TIPOS DE TiO₂

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

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

Las diferencias en la estructuración de la red del TiO₂ rutilo y anatasa, dan densidades de masa diferente para cada una. (Ver Figura 3.)

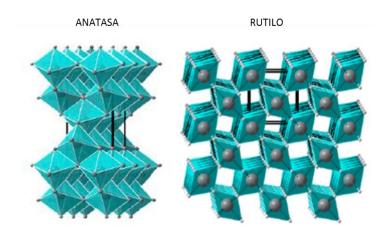


Figura 3. Distribución espacial de las estructuras del Dióxido de Titanio (Anatasa y Rutilo).

Fuente. Chávez, M., 2005.

B. LIMITACIÓN DEL TiO₂

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

En investigaciones previas se puede encontrar el empleo de mezclas de dióxido de titanio y hierro, dando una activación en zonas de menor energía. (Veselý, M., Ceppan, M., Brezová, V. & Lapcík, L., 1991). Se debe aplicar medidas de reactivación del TiO₂, cuando el catalizador se encuentre desactivándose por la adsorción de especies que bloquean las superficies activas.

C. pH

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

$$pH < p_{zc}: TiO - OH + H^+ \leftrightarrow TiOH_2^+$$

 $pH > p_{zc}: TiO - OH^- \leftrightarrow TiO^- + H_2O$

El catalizador (TiO_2) Degussa P025 tiene su punto isoeléctrico próximo al pH 6.5. Resulta trascendente conocer este dato, dada la influencia directa que tiene el pH en la adsorción que realiza el catalizador del contaminante, debido a los cambios en las propiedades superficiales del catalizador y la configuración química del compuesto a degradar. (Blanco, S. et al., 2006).

Los pH bajos favorecen a la reacción fotocatalítica de reducción del Cr (VI), al tener una reacción neta que consume protones, además en condiciones neutras o alcalinas el Cr (III) puede ser precipitado como hidroxilo e inmovilizado. Después del proceso fotocatalítico, someter el agua a un post-tratamiento ácido o fuertemente básico permite separar fácilmente el Cr (III) del catalizador. (Lin, W., Wei, C. & Rajeshwar, K., 1993)

D. REMOCIÓN DE CROMO

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

2.2.10. REACTORES FOTOCATALÍTICOS

La finalidad de emplear reactores fotocatalíticos en pruebas pilotos, es obtener una aplicabilidad ante la remoción de contaminantes en aguas residuales de industrias. El tipo de reactor fotocatalítico, permite utilizar del 4 al 5 % de la longitud de onda proveniente del espectro de la energía solar para activación del catalizador a emplear.

Existen diferentes tipos de reactores, los cuales, son clasificados de acuerdo al estado del catalizador, a la procedencia de la iluminación y a la fuente de irradiación, tal como se visualiza en la Figura 4. (Zapata, 2016)

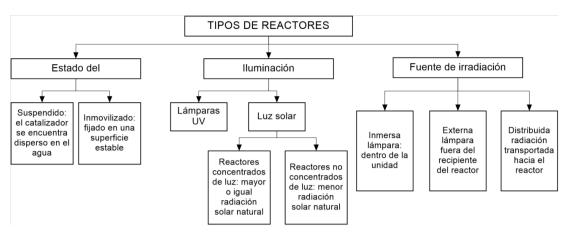


Figura 4. Tipos de Reactores Fotocatalíticos.

Fuente: Zapata, F., 2016.

2.3. TECNOLOGÍA DE COLECTORES SOLARES

Los colectores solares; sistemas que aprovechan la radiación solar, se clasifican dependiendo de la relación de concentración que alcanzan cada tipo. Esta relación está definida por el área de superficie de captación de radiación y el área del reactor. (Vázquez, J., Rodríguez, S., & Alba, A., 2003)

Existen 3 clases de colectores de acuerdo al rendimiento térmico que son:

- Sin concentración / baja temperatura, menor o igual a 150°C
- Concentración media / media temperatura, entre 150 a 400 °C
- Concentración Alta / alta temperatura, mayor a 400 °C

Colectores sin concentración: tienen la particularidad de ser estáticos, constituido por una placa plana con cierta inclinación que va en función a la ubicación geográfica del colector. Este tipo de colector brinda una versatilidad, al poseer una variedad de aplicaciones y al poseer componentes sencillos para su construcción, se obtienen costes de manufactura accesibles. (Blanco, 2002)

Colectores de concentración media: Pueden tener seguimiento solar en uno o dos ejes (azimutal "este-oeste" o de altura "norte-sur"), son representados por los

colectores cilíndricos parabólicos (CCP) formados por una superficie reflectante parabólica que concentra radiación solar en un tubo ubicado en el foco de la parábola. (Romero, M., Zarza, E. & Blanco, M., 2001)

Colectores de concentración alta: Utilizan elementos ópticos de precisión, formado por un paraboloide de revolución con seguimiento solar. (Martínez-Plaza, 2001)

Los colectores con concentración no tienen la capacidad de aprovechar la radiación solar difusa, la cual, si es captado por los colectores sin concentración. (Marques, P., Rosa, F., Mendes, F., Collares, M., Blanco, J. & Malato, S., 1996). El material del tubo es fundamental para que se active el catalizador, por ende, el vidrio de borosilicato con bajo contenido de hierro resulta ideal para las propiedades transmisivas del espectro solar. (Curcó, D., Malato, S., Blanco, J. & Gimenez, J., 1996)

2.4. RADIACIÓN SOLAR

La atmósfera terrestre es una capa muy fina de gases, sensible a la energía generada del sol (radiación solar) proveniente de las reacciones nucleares por alta densidad y temperatura que se producen en el centro del sol. El sol se encuentra a una distancia media de la Tierra de 1,496 x $10^8 km$ y su radio es de 6,96 x $10^5 km$. La radiación que sale del sol tiene una potencia de $60MW/m^2$, de la cual, llega a la atmósfera terrestre 1367 W/m^2 , valor conocido como constante solar (I_{CS}). (World Meteorological Organization, 1981)

La energía que surge desde el núcleo solar en forma de rayos gamma de alta energía se cambia a rayos X, luego a rayos ultravioleta para finalmente convertirse a luz visible de menor energía.

2.4.1. RADIACIÓN ULTRAVIOLETA (UV)

La radiación UV es una forma de radiación óptica de longitudes de onda más cortas y partículas de radiación más energéticas que los encontrados en la luz visible. (Sliney, 1972)

La fracción UV es conocida como la luz negra y se encuentra dividida en tres categorías caracterizadas por la capacidad de interactuar con la materia. La radiación ultravioleta C (UV-C), comprende el rango de (100 – 280 nm), es la fracción más alta en energía y perjudicial a la salud humana, ventajosamente es filtrada en su totalidad por la atmósfera terrestre debido a la presencia de ozono, vapor de agua, oxígeno y dióxido de carbono. La energía intermedia está en el rango de (280 – 320 nm) es la radiación ultravioleta B (UV-B), removida aproximadamente en un 90% por el ozono presente en la estratósfera. En el rango de longitudes de onda más altas, no absorbida por las moléculas de la atmósfera y próximas al espectro visible está la radiación ultravioleta A (UV-A), comprendida en (320 – 400 nm), produce poco daño celular.

En la superficie terrestre, la fracción del espectro UV constituye aproximadamente el 7.6% del total del espectro, lo que permite tener como máxima irradiancia total en el espectro UV $(280 - 400 \, nm) \, 103,89 \, W/m^2$, valor óptimo ya que no se consideran perdidas al entrar en contacto con la superficie terrestre. (Gueymard, 2004)

La radiación solar al pasar por la envoltura gaseosa (atmósfera) que protege la Tierra, es parcialmente atenuada, donde al entrar en contacto con los gases (NO_2, O_3, SO_2) y el vapor de agua se producen los fenómenos de absorción selectiva (perdida energética en el campo electromagnético, transformándose en otro tipo de energía) y dispersión (redistribución espacial simétrica o asimétrica de la energía del campo electromagnético). (Zerefos, C. & Bais, A.)

Estos fenómenos producidos por la presencia de la atmósfera (absorción en la estratósfera y dispersión en la tropósfera), se dan por presencia de partículas de:

Ozono (O_3): En el rango espectral UV, el ozono absorbe en su totalidad la radiación UV-C, mientras que la radiación UV-B es absorbida en un 90%, por tal

motivo la radiación UV que incide en la superficie terrestre está comprendida en el rango del espectro de $280 - 400 \, nm$, que representa una pequeña fracción del espectro UV-B y la totalidad de la radiación UV-A.

Aire: Se genera dispersión de la radiación por el aire, en este proceso intervienen gases de N_2 y O_2 de manera significativa en la atmósfera baja, y genera una atenuación en la radiación solar que incide en la superficie terrestre. La teoría de Rayleigh expresa la probabilidad de redireccionar la radiación en función del ángulo que se forma entre el haz incidente y el haz dispersado. (Rayleigh, L., 1871)

Aerosoles: La dispersión por aerosoles se encuentra estrechamente relacionado al tamaño y la naturaleza de la partícula y se debe considerar que la cantidad de aerosol en la atmósfera posee poca variación en un año.

Nubes: Tienen la capacidad de filtrar de forma mucho más representativa el rango visible del espectro y repercute en la radiación UV. (Riordan, C., Hulstrom, R. & Myers, D., 1990)

2.4.2. ÍNDICE ULTRAVIOLETA SOLAR MUNDIAL

El índice ultravioleta solar mundial (IUV) es una medida de la intensidad de la radiación UV solar en la superficie terrestre. El índice se expresa como un valor superior a cero, y cuanto más alto, mayor es la probabilidad de lesiones cutáneas y oculares y menos tardan en producirse esas lesiones. El IUV debe presentarse como un valor único redondeado al número entero más próximo. (OMS, 2003). Ver Tabla 3.

Tabla 3. Categorías de exposiciones a la radiación UV.

CATEGORÍA DE EXPOSICIÓN	INTERVALO DE VALORES DEL IUV
BAJA	< 2
MODERADA	3 A 5
ALTA	6 A 7
MUY ALTA	8 A 10
EXTREMADAMENTE A	ALTA 11+

Fuente: Organización Mundial de la Salud, 2003.

La Irradiancia efectiva de eritema (E_{er}) está en el intervalo de 280 nm – 400 nm, se obtiene ponderando la irradiancia espectral de la radiación en la longitud de onda en nanómetros (nm) por la eficacia de la radiación de esta longitud de onda para causar un eritema mínimo y sumado para todas las longitudes de onda presentes en el espectro de la fuente. (ISO 17166, 2000)

2.5. INTERPOLACIÓN ESPACIAL

Partiendo de un conjunto de puntos definidos por coordenadas (x, y), se estima los valores de una variable (z), al tener como punto de partida los valores de z medidos de una muestra localizadas en una misma área de estudio. Los métodos de interpolación utilizan técnicas estadísticas para la presunción lógica entre los puntos medidos sobre la superficie de estudio.

2.5.1. MÉTODOS DE INTERPOLACIÓN

- **Métodos Globales**: Utilizan todos los datos previos para estimar el valor en cada nuevo punto. Para este método se necesita el análisis estadístico previo para determinar si los datos se ajustan al modelo estadístico.
- Métodos Locales: utiliza los datos más cercanos, es decir, usa los dos puntos conocidos más cercanos para determinar el z desconocido. Dentro de estos métodos locales tenemos:
 - Kriging: Método desechado en nuestro caso por su exigencia en la calidad de la muestra de puntos con respecto a las mediciones realizadas, además de presentar limitación para interpolar valores mayores y menores a los valores medidos, ya que el método se basa en los valores medios.

- Distancia inversa ponderada (IDW): El problema de este método radica en la distribución de los puntos. En este caso es puntual, al no ser regular la distribución de los datos, la calidad de la interpolación disminuye considerablemente.
- Función de base radical (Splines): Se ajusta a funciones polinómicas donde se tiene como variables independientes a X y Y, brinda un ajuste local donde el parámetro de tensión permite que la superficie interpolada se asemeje a una membrana que puede estar más o menos floja o tensa.
- Red irregular de triángulos (TIN): Está basado en valores puntuales que genera triángulos en relación al área y perímetro.

2.6. MARCO LEGAL

Las regulaciones ambientales que se llevan a cabo dentro de la circunscripción territorial de la República del Ecuador, se ponen de manifiesto tomando en cuenta los siguientes recursos:

- Constitución de la República del Ecuador (julio 2008).
- Lineamientos establecidos por el PNBV (Plan Nacional del Buen Vivir).
- Norma ambiental y de descarga de efluentes: recurso agua, del texto unificado de la legislación secundaria medio ambiente, libro VI, anexo I. (TULSMA).
- Ordenanza Municipal.
- Normativa Internacional: Perú, Honduras.

A continuación, se explicará los artículos que se relacionan con el tema de interés en relación directa con las leyes establecidas por la República del Ecuador.

2.6.1. CONSTITUCIÓN DE LA REPÚBLICA DEL ECUADOR (JULIO 2008)

Capitulo Segundo, Derechos del Buen Vivir

Sección Segunda, Ambiente Sano:

- **Art 14.-** Se reconoce el derecho de la población a vivir en un ambiente sano y ecológicamente equilibrado, que garantice la sostenibilidad y el buen vivir, SUMAK KAWSAY.
- **Art 15.-** El Estado promoverá, en el sector público y privado, el uso de tecnologías ambientalmente limpias y de energías alternativas no contaminantes y de bajo impacto. La soberanía energética no se alcanzará en detrimento de la soberanía alimentaria, ni afectará el derecho al agua.

Capitulo Séptimo, Derechos de la Naturaleza:

- **Art 71.-** La naturaleza o Pacha Mama, donde se reproduce y realiza la vida, tiene derecho a que se respete integralmente su existencia y el mantenimiento y regeneración de sus ciclos vitales, estructura, funciones y procesos evolutivos.
- Art 73.- El Estado aplicará medidas de precaución y restricción para las actividades que puedan conducir a la extinción de especies, la destrucción de ecosistemas o la alteración permanente de los ciclos naturales. Se prohíbe la introducción de organismos y material orgánico e inorgánico que puedan alterar de manera definitiva el patrimonio genético nacional.

TITULO V, ORGANIZACIÓN TERRITORIAL DEL ESTADO

Capítulo cuarto, Régimen de competencias:

Art. 264.- Los gobiernos municipales tendrán las siguientes competencias exclusivas sin perjuicio deotras que determine la ley:

Ítem 4. Prestar los servicios públicos de agua potable, alcantarillado, depuración de aguas residuales, manejo de desechos sólidos, actividades de saneamiento ambiental y aquellos que establezca la ley.

TITULO VII, REGIMEN DEL BUEN VIVIR

Capítulo segundo, Biodiversidad y recursos naturales

Sección sexta, Agua:

Art. 411.- El Estado garantizará la conservación, recuperación y manejo integral de los recursos hídricos, cuencas hidrográficas y caudales ecológicos asociados al ciclo hidrológico. Se regulará toda actividad que pueda afectar la calidad y cantidad de agua, y el equilibrio de los ecosistemas, en especial en las fuentes y zonas de recarga de agua. La sustentabilidad de los ecosistemas y el consumo humano serán prioritarios en el uso y aprovechamiento del agua.

2.6.2. LINEAMIENTOS ESTABLECIDOS POR EL PNBV (PLAN NACIONAL DEL BUEN VIVIR) 2013 – 2017

Objetivo 3: Mejorar la calidad de vida de la población.

Política 3.10: Garantizar el acceso universal, permanente, sostenible y con calidad a agua segura y a servicios básicos de saneamiento, con pertinencia territorial, ambiental, social y cultural.

Lineamiento Estratégico b. Fortalecer la capacidad de regulación, planificación y gestión de los distintos niveles de gobierno para lograr eficiencia y sostenibilidad en los servicios de agua y saneamiento.

2.6.3. NORMA AMBIENTAL Y DE DESCARGA DE EFLUENTES: RECURSO AGUA, DEL TEXTO UNIFICADO DE LA LEGISLACIÓN SECUNDARIA AMBIENTAL, LIBRO VI, ANEXO I. (TULSMA)

El Libro VI, anexo I es una norma técnica ambiental dictada para prevenir y controlar la contaminación ambiental. El Ecuador se rige a la misma de forma obligatoria.

La norma técnica expuesta determina o establece:

- a) Los límites permisibles, disposiciones y prohibiciones para las descargas en cuerpos de aguas o sistemas de alcantarillado;
- **b)** Los criterios de calidad de las aguas para sus distintos usos; y,
- c) Métodos y procedimientos para determinar la presencia de contaminantes en el agua.

El objetivo primordial de la norma es proteger la calidad del recurso agua para salvaguardar y preservar la integridad de las personas, de los ecosistemas y sus interrelaciones y del ambiente en general. Los criterios que se toman en cuenta en este proyecto de la norma presente son los siguientes:

El parámetro principal de análisis en este proyecto es el cromo total. En la normativa ecuatoriana no se especifica los límites máximos permisibles del mismo, tanto para la descarga al sistema de alcantarillado público, como para cuerpos de agua dulce, mientras que en la Tabla 3 "Criterios de Calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas, y en aguas marinas y de estuario." se menciona que el límite máximo permisible para la presencia de cromo total en este este tipo de agua es de $0,05 \, mg/L$, tal como se puede ver en el anexo 6.1.1.

Los criterios de la norma presente son tomados en cuenta en este proyecto, tales como los límites máximos permisibles para descarga al sistema de alcantarillado público y a cuerpos de agua dulce, estipulados en las Tablas 11 y 12 del TULSMA, descrita en el anexo 6.1.2. y 6.1.3. Los valores de los límites máximos permisibles, corresponden a promedios diarios.

2.6.4. NORMATIVA INTERNACIONAL PERÚ

a) ESTÁNDARES NACIONALES DE CALIDAD AMBIENTAL PARA AGUA DEL PERÚ

Al no tener una normativa específica para el cromo total dentro del TULSMA, se ha visto prudente tomar en cuenta normativas internacionales, como es el caso de los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua en Perú, modificada el 19 de diciembre de 2015 (Decreto Supremo N° 015-2015-MINAM). En ella se estipula que el límite máximo permisible de cromo total presente en aguas para riego de vegetales es de 0,1 mg/L (ver anexo 6.2.1.), La subcategoría D1 "Vegetales de Tallo Bajo y Alto." Toma en cuenta dicho valor para aguas utilizadas para el riego de plantas, frecuentemente de porte herbáceo y de poca longitud de tallo (tallo bajo), tales como plantas de ajo, lechuga, fresa, col, repollo, apio, arvejas y similares y de plantas de porte arbustivo o arbóreo (tallo alto), tales como árboles forestales, frutales, entre otros.

b) DECRETO SUPREMO Nº 003-2002-PRODUCE

En los Anexos 1 y 2 del Decreto SUPREMO N° 003-2002-PRODUCE publicado en Perú, menciona que, el límite máximo permisible de cromo total (mg/L) para los efluentes que van al alcantarillado de las actividades de las curtiembres es de 2 mg/L, mientras que para los efluentes que se dirigen a las aguas superficiales provenientes de las actividades de las curtiembres es de 0,5 mg/L. El límite permisible de cromo total para los valores referenciales de efluentes, tanto para alcantarillado, como para aguas superficiales de las actividades de los sub sectores de curtiembre, es de 5 mg/L. (Ver anexo 6.2.2.1., 6.2.2.2. y 6.2.2.3.)

2.6.5. NORMATIVA INTERNACIONAL HONDURAS

Conforme al Acuerdo No. 058, la secretaria de salud establece las Normas técnicas de las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores y alcantarillado sanitario, con el objetivo de conservar el ambiente adecuado para proteger la salud de las personas. Para el cumplimiento de las descargas directas o indirecta a cuerpos

receptores y alcantarillado, las características físicas, químicas y biológicas que los efluentes deben cumplir se pueden verificar en el anexo 6.2.3.

2.6.6. ORDENANZAMUNICIPAL

La ordenanza fue realizada para la prevención y control de la contaminación ambiental ocasionada por las actividades agroindustriales, industriales, artesanales, domésticas y de servicios en el cantón Ambato (10 - 09 - 2004).

TÍTULO IV, CAPÍTULO II, DE LA DESCARGAS DE LOS EFLUENTES

- **Art. 55.** La presente ordenanza determina los parámetros de descarga, tanto al sistema de alcantarillado, como a los cuerpos de agua. El regulado deberá mantener un registro de los efluentes generados, indicando el caudal del efluente, frecuencia de descarga, tratamiento aplicado a los efluentes, análisis de laboratorio y la disposición de los mismos, identificando el cuerpo receptor.
- **Art. 58.** Las aguas residuales que no cumplan previamente a su descarga, con los parámetros establecidos de descarga en esta ordenanza, deberán ser tratadas, sea cual fuere su origen: público o privado. Por lo tanto, los sistemas de tratamiento deben ser modulares para evitar la falta absoluta de tratamiento de las aguas residuales en caso de paralización de una de las unidades, por falla o mantenimiento.

CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA

3.1. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

El cantón Ambato, en el que se encuentra la ciudad del mismo nombre, que a su vez es la capital de la provincia de Tungurahua, se localiza en el centro del país, constituyéndose en un eje productivo y comercial de gran repercusión en la zona. Ver Figura 5.

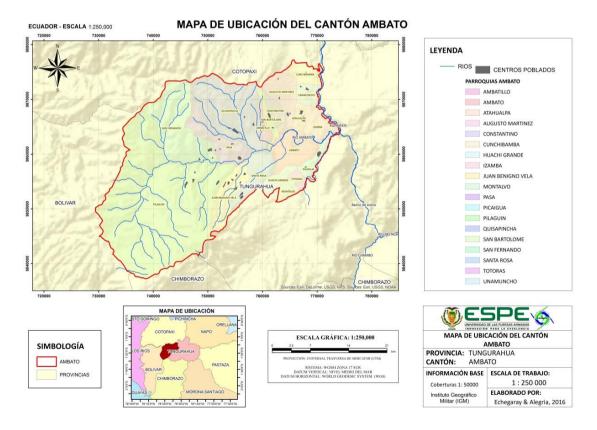


Figura 5. Mapa de ubicación geográfica del Cantón Ambato.

Geográficamente el cantón está ubicado entre las coordenadas (Ver Tabla 4).

Tabla 4. Ubicación geográfica cantonal. Ambato. Tungurahua. 2012.

COORDENADAS		
	Universal Transversal Mercator (UTM), WGS84 Zona 17S	Geográficas
Norte	9877232 m	1°62'38.34"
Sur	9837257 m	1°28'20.25"
Oeste	729310 m	78°56'20.77"
Este	774123 m	78°32'11.69"

Fuente: CELAEP-REDGOB-PDOT, 2012.

Unas de las principales actividades económicas de este cantón son las industrias de curtiembres, que proveen de materia prima para actividades de confección de prendas de cuero y calzado.

En el presente estudio se ha elaborado una base de datos de la producción y calidad de agua, producto de los procesos de fabricación de esta materia prima.

Las curtiembres que fueron objeto de estudio para la obtención del catastro, y el tratamiento en aguas residuales, se encuentran dentro de la circunscripción del cantón Ambato. El catastro de curtiembres se realizó a nivel cantonal, mientras que para realizar el tratamiento por medio de fotocatálisis heterogénea en aguas residuales, se seleccionaron curtiembres del cantón, las cuales permitieron el acceso para la toma de muestras en los diferentes procesos industriales. Estas se obtuvieron del vertido directo del agua residual para la curtiembre 1, para la curtiembre 2 se muestreó el agua residual resultante del tratamiento primario al que se somete las aguas en la actualidad y para la curtiembre tres se muestreo el agua residual de proceso de curtido.

Para realizar el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria de curtiembres, fue necesario la activación del catalizador TiO_2 con irradiación solar, por ello resulta de gran importancia estimar la radiación solar (IUV) en el lugar donde se realizó el tratamiento de aguas residuales, como también a nivel Ecuador.

1.1. LEVANTAMIENTO CATASTRAL

Para la actualización de datos de todas las industrias de cuero activas en el cantón Ambato, se realizó el levantamiento catastral de las curtiembres en un periodo de cuatro semanas. El trabajo fraccionado fue realizado de la siguiente manera:

Semana 1 y 2: Se solicitó la base catastral de curtiembres al Gobierno Autónomo Descentralizado (GAD) Ambato y al Ministerio del Ambiente (Sede Tungurahua), los cuales tenían un total de 35 localizaciones registradas; aquellos datos se encontraban actualizados hasta el 2014. Partiendo de la información obtenida como línea referencial para el estudio, se determinaron 9 áreas de 1.2 km de radio, para ello se consideró el tipo de distribución zonal y las rutas de acceso a las curtiembres (ver Figura 6), Además, se realizó la planificación para la respectiva visita al cantón Ambato. Para la obtención de los datos de las curtiembres, se realizó una encuesta; programada en la plataforma Formhub. La plataforma fue desarrollada por la Universidad de Columbia. Su utilidad fue necesaria para facilitar, agilitar y mejorar eficazmente el levantamiento catastral, para lo cual, se empleó la aplicación libre GeoOdk Collect.

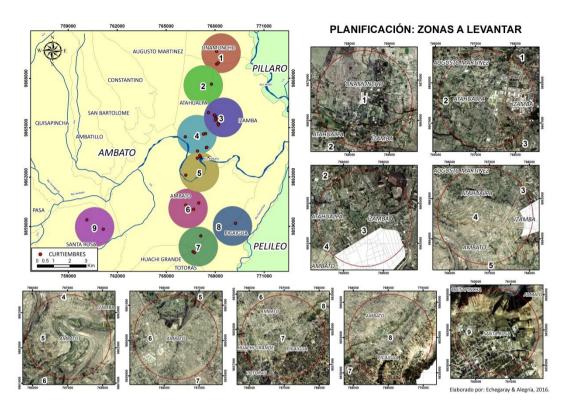


Figura 6. Planificación de la distribución de las zonas a cubrir del levantamiento catastral en el Cantón Ambato.

Semana 3 y 4: El levantamiento catastral de las curtiembres fue realizado en las siguientes 2 semanas, para ello el Honorable Consejo Provincial de Tungurahua facilitó la movilidad con un vehículo durante el tiempo requerido para la toma de información. El recorrido fue puesto en marcha, de acuerdo a lo estipulado en la planificación de la misma, cumpliendo con las rutas previamente trazadas. La encuesta realizada constó de 26 parámetros, divididos en 4 secciones, tal como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros a llenar con respecto al levantamiento catastral de las curtiembres.

Sección A: Información General	Sección C: Fase de Producción
Fecha del levantamiento catastral	C1. Número de pieles o piezas al mes:
A1. Código referencial	C2. Cantidad de Cr (kg) utilizado, en la fase de curtido
A2. Fotografía exterior	C3. Cantidad de agua (L) utilizada:
A3. Coordenada geográfica (Latitud, Longitud)	C4. Caudal de descarga:
A4. Parroquia	Sección D: Tratamiento de residuos
A5. Nombre de la calle principal	D1. ¿Cuenta con regulación ambiental?
A6. Tipo de vía principal	D1.1. Qué tipo de documentación o permiso
Sección B: Información de Curtiembre	D1.2. ¿Código del documento?
B1. Nombre de la curtiembre	D2. ¿Cuál es la autoridad de control?
B2. Nombre del propietario	D3. Dispone tratamiento para los residuos
B3. Número de CI o RUC	D3.1. Para qué tipo de residuos
B4. Tipo de curtiembre	D3.2. Tipo de tratamiento empleado
B5. Número de empleados	D3.3. Tiempo de implementación del tratamiento
B6. Fotografía Interior	D3.4. Grado de satisfacción con el tratamiento

3.2. RADIACIÓN SOLAR

Para la estimación del índice UV a nivel nacional, se partió de los datos disponibles de heliofanía registrados por el Instituto Nacional Meteorológico e Hidrológico (INAMHI). El estudio previo constó en la revisión de las 393 estaciones meteorológicas activas, de las cuales, 27 estaciones poseen datos de brillo solar, registrados para la serie 2004-2014. En la Tabla 6, se detalla las estaciones meteorológicas utilizadas en la estimación del índice UV.

Tabla 6. Estaciones meteorológicas que presentan datos de heliofanías en el periodo 2004-2014.

Código	Nombre	X (m)	Y (m)	Provincia	msnm
M0001	Inguincho	789081.0	10028216.0	Imbabura	3140
	· ·				
M0002	La Tola	792888.0	9974245.0	Pichincha	2480
M0003	Izobamba	772463.0	9959068.0	Pichincha	3058
M0004	Rumipamba-Salcedo	767445.0	9886792.0	Cotopaxi	2685
M0005	Portoviejo-Utm	560132.1	9885319.8	Manabí	59
M0006	Pichilingue	667687.7	9881209.3	Los Ríos	81
M0007	Nuevo Rocafuerte	1121970.0	9897825.0	Orellana	265
M0008	Puyo	839877.0	9832769.0	Pastaza	960
M0024	Quito Inamhi- Innaquito	779893.0	9981193.0	Pichincha	2789
M0025	La Concordia	680259.0	9997297.0	Esmeraldas	379
M0026	Puerto Ila	684618.0	9946986.0	Santo Domingo	319
M0033	La Argelia-Loja	699469.0	9553261.0	Loja	2160
M0037	Milagro (Ingenio Valdez)	655654.6	9765816.8	Guayas	23
M0103	San Gabriel	853844.0	10066515.0	Carchi	2860
M0105	Otavalo	805884.0	10026560.0	Imbabura	2550
M0124	San Juan La Mana	694990.0	9898296.0	Cotopaxi	215
M0156	Quinindé (Conv.MadresLauritas)	670405.0	10034955.3	Esmeraldas	109
M0258	Querochaca(Uta)	766205.0	9848380.0	Tungurahua	2865
M0292	Granja Sta.Ines(Utm)	621811.0	9636163.0	El oro	5
M0466	Vinces Inamhi	637054.1	9827640.1	Los Ríos	14
M1095	Ingenio Aztra (La Troncal)	683207.6	9730426.3	Cañar	89
M1096	Guayaquil U.Estatal (Radio Sonda)	622352.9	9758937.2	Guayas	6
M1107	Laguacoto	722452.0	9821077.0	Bolívar	2622
M1170	Santa Elena- Universidad	513889.6	9752963.5	Santa Elena	13
M1203	Lumbaqui	907887.0	10004477.0	Sucumbíos	580
M1207	Nobol	608504.0	9789594.0	Guayas	7
M1208	La Teodomira	567620.0	9870950.0	Manabí	60

Los datos recolectados que son registrados por las estaciones meteorológicas del INAMHI son la mejor fuente de información disponible en el país para estimar la radiación solar en el Ecuador. Se utilizó la ecuación de regresión de Angstrom que relaciona para una localidad, el cociente de la radiación diaria promedio mensual y la

radiación en el límite superior de la atmósfera con la fracción de horas de luz solar posibles: (Angstrom A., 1924)

$$H_o = H_e \ (a + b \ \frac{n}{N})$$
 Ecuación 30

Donde;

 H_0 ; Radiación solar global en la superficie

 H_e ; Radiación solar calculada en el límite superior de la atmósfera

n; Heliofanía

N; Duración astronómica del día

a y b ; Coeficientes de Angstrom

Los coeficientes a y b utilizados en este estudio para la región Costa y Sierra, se basaron en los calculados en el proyecto "Evaluación de la Radiación Solar en Ecuador" del INAMHI, obtenidos de la información disponible de 4 estaciones que tenían datos completos de radiación solar y heliofanía en la serie promedio de 1995-2000. Para la región Oriental no se presenta un coeficiente de correlación confiable, por ende, se utilizó el coeficiente a y b de la clasificación del mapa de Trewartha (1954, 1961), donde relaciona las características del clima, vegetación, y porcentaje de brillo solar. Obteniendo como resultado de los coeficientes de Angstrom los valores presentados en la Tabla 7.

Tabla 7. Coeficientes a y b por Región del Ecuador.

Región	A	b
COSTA	0.27	0.61
SIERRA	0.28	0.45
ORIENTE	0.22	0.57

Fuente: Moya, 2000, & Duffie, 1974.

Para estimar la radiación UV se ajusta al modelo matemático:

$$I_{UV} = 0.076 * H_o$$
 Ecuación 31.

Donde;

0.076; Factor calculado debido al intervalo del ancho del espectro [280 – $400 \, nm$].

Para obtener la Irradiancia efectiva de eritema (E_{er}) que está en el intervalo de $280 \, nm$ – $400 \, nm$, se ponderó la irradiancia espectral de la radiación en la longitud de onda en nm por la eficacia de la radiación de esta longitud de onda para causar un eritema mínimo y sumó para todas las longitudes de onda presentes en el espectro de la fuente (ISO 17166, 2000). Esto se puede expresar matemáticamente como:

$$E_{er} = \int E_{\lambda} * s_{er}(\lambda) d\lambda$$
 Ecuación 32.

o

$$E_{er} = \sum E_{\lambda} * s_{er}(\lambda). \Delta\lambda$$
 Ecuación 33.

Donde:

 E_{λ} ; irradiancia espectral solar a la longitud de onda λ [W/m^2 . nm].

 $s_{er}(\lambda)$; es el espectro de acción de referencia para el eritema conocida como la medida de la eficiencia de la radiación en longitud de onda λ en [nm], establecido por: (Madronich S., Flocke S., 1997)

$$s_{er}(\lambda) = 1$$
; cuando 250nm $< \lambda < 298$ nm Ecuación 34.

$$s_{er}(\lambda) = 10^{0.094(298-\lambda)}$$
; cuando 298 nm < λ < 328 nm Ecuación 35.

$$s_{er}(\lambda) = 10^{0.015(139-\lambda)}$$
; cuando 328 nm < λ < 400 nm Ecuación 36.

El índice UV solar mundial es una medida de la radiación UV aplicable y definida para una superficie horizontal. El índice UV es adimensional y se define mediante la siguiente fórmula: (OMS, 2003)

$$I_{UV} = k_{er} * \int_{280 \ nm}^{400 \ nm} E_{\lambda} * s_{er}(\lambda) d\lambda$$
 Ecuación 37.

Donde;

 k_{er} ; es una constante igual a 40 $[m^2/W]$.

Una vez obtenido los resultados de la estimación del IUV en cada una de las estaciones meteorológicas, se procedió a la elaboración de los mapas multianuales para cada mes del año, para dicho fin, se empleó el método de interpolación espacial de la función de base radical (Spline), con la ayuda del software ArcGis.

3.3. MUESTREO EN AGUAS RESIDUALES

3.3.1. PLAN DE MUESTREO

Técnica de Muestreo

La técnica de muestreo aplicada para la obtención del número de curtiembres a analizar fue el método no probabilístico. Este método fue el más adecuado para el estudio por la falta de acceso a las curtiembres, por tal motivo fue necesario realizar el estudio en aquellas curtiembres que se hicieron disponibles para el uso de sus aguas residuales en la investigación propuesta.

La normativa en que se basó la técnica de muestreo y, el manejo y conservación de muestras para la calidad de agua, fueron la NTE INEN 2176 (1998) y NTE INEN 2169 (1998). A continuación, se da una descripción resumida de la técnica aplicada.

Propósito

El propósito del plan de muestreo fue describir los requerimientos, instrucciones y cuidados que se llevaron a cabo en la toma de muestras de aguas residuales de las curtiembres seleccionadas para su posterior tratamiento en las mismas, y su análisis en el laboratorio.

Requerimientos

Las actividades descritas a continuación fueron llevadas a cabo por los Tesistas, y el análisis de las muestras está avalado por el laboratorio Acreditado de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador, CESAQ.

Equipos y materiales

La lista mostrada a continuación fueron los implementos requeridos en el momento del muestreo:

- GPS.
- Equipos portátiles para mediciones de temperatura y Ph. (multiparamétrico, sonda de pH)
- Muestreador (balde).
- Cooler con suficientes bolsas de hielo para mantener una temperatura cercana a 4°C.
- Agua Destilada.
- Toalla de papel absorbente.
- Cinta Adhesiva.

- Bolsa para basura.
- Marcador permanente, libreta de apuntes.
- Recipientes plásticos y de vidrio.
- Documentos de identificación personal (Carnet de la ESPE).
- Indumentaria Correcta para muestreo: mandil, mascarilla y guantes.
- Implementos de aseo personal
 (Jabón antibacterial)

Procedimiento

Antes de ir al lugar del muestreo, se llevó a cabo lo siguiente:

- **1.** Se calibró los equipos a implementar, en este caso el multiparamétrico con la sonda de pH.
- **2.** Se organizó las botellas rotuladas a utilizar, los formatos e insumos para el debido registro y toma de muestras en las curtiembres que se iban a visitar.
- **3.** Al momento de llegar al punto de muestreo, los Tesistas se identificaron de manera oportuna y solicitaron la colaboración necesaria para efectuar el muestreo, y la obtención de la información correspondiente al sitio.
 - Datos de la curtiembre: Nombre de la Empresa, nombre del propietario, teléfono, estado de producción actual (alta, media, baja), tipo de tratamiento que dan a las aguas antes de descargar, tiempo que está el agua en el proceso de tratamiento.
 - Datos de la muestra: Ubicación, método de recolección (si es muestra simple o muestra compuesta), fecha y hora de la toma, nombre del recolector, tipo de descarga, y observaciones.
- **4.** Para la medición de pH y temperatura, de ser posible se lo realizó in situ, directamente del lugar donde se encontró el agua residual, y de no ser posible se utilizó el balde Muestreador. Antes de ello se lavó el balde con agua destilada varias veces para su descontaminación y al momento de la toma de muestra se purgó 3 veces con la misma agua residual para que no existiese interferencias significativas, de existir observaciones al momento de la toma de datos de pH, y temperatura, fueron descritos en los apuntes.
- 5. Para la toma de la muestra a analizar en el laboratorio, en lo posible se utilizó el envase correspondiente de la muestra para su toma, caso contrario se utilizó el balde Muestreador para la toma de la misma. En ambos casos, se purgó el recipiente 3 veces con agua residual, y la botella fue llenada hasta el tope, cerrada con las debidas precauciones, etiquetada y posteriormente fue colocada en el Cooler. Al etiquetarla, se colocó encima del rótulo, cinta adhesiva para evitar su deterioro. Las muestras fueron llevadas al laboratorio el mismo día de su toma, y como máximo 24 horas.

- **6.** Para la muestra usada en el fotocatalizador, se la tomó desde el sitio de depósito del agua residual homogenizada, sumergiendo el balde ya purgado, para luego ser depositada en el botellón purgado hasta alcanzar 40 litros de muestra. El tipo de muestreo realizado fue compuesto, por lo cual, la toma de muestra fue realizada cada 5 min. con un volumen de 1 galón, después de la adecuada homogenización, posteriormente se la etiquetó, y se realizaron observaciones.
- **7.** La muestra a ser empleada en el fotocatalizador, se la llevó a las instalaciones para el monitoreo respectivo, seguido del muestreo cada 10 min de acuerdo a los pasos seguidos en el ítem 5.

Medio de transporte

El transporte de las muestras se lo realizó a través de los buses interprovinciales, tanto hacia el destino del laboratorio Acreditado de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador, CESAQ, como también hacia las instalaciones de la UFA- ESPE. El transporte de las muestras fue realizado en las horas de la mañana, con el uso de un cooler para evitar interferencias significativas en los resultados de los análisis en el laboratorio.

Plan de seguridad

El plan de seguridad llevado a cabo fue el siguiente:

- Nunca se salió solo al sitio de muestreo, siempre con el acompañante.
- Se determinó la ubicación del centro de salud más cercano a la zona de muestreo.
- Se notificó a todo el equipo el itinerario y la ubicación a la cual asistir.
- Se llevó la identificación necesaria, carnet de la ESPE.
- Se contó con el equipo de seguridad, tales como mascarilla, guantes, mandil, ropa cubierta y zapatos cubiertos.
- Al momento de la visita en la curtiembre, Se siguió las normas de seguridad que la empresa posee para la protección de la salud y la seguridad.

3.3.2. MUESTREO EX - ANTE DEL TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO

Se realizó el muestreo en 6 diferentes curtiembres, indistintamente de su ubicación en el cantón Ambato, los datos obtenidos muestran el estado de la calidad del agua residual, si esta cumple o no con los límites permisibles que estipula el TULSMA.

La toma de muestra fue realizada de acuerdo al plan de muestreo detallado en el apartado 3.3.1. y fueron analizados por un laboratorio Acreditado. El muestreo y la cadena de custodia ejecutada por los investigadores fueron basados en las normas NTE INEN 2176 (1998) y NTE INEN 2169 (2013). Las tomas de muestra fueron de carácter puntual.

3.4. REACTOR PARA FOTOCATALISIS HETEROGÉNEA

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

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

Para la operación del sistema de descontaminación de aguas residuales mediante la implementación de este reactor, resulta imprescindible tener como fuente generadora de energía al sol (radiación solar), dado que, ésta activa el

catalizador (TiO_2) , además de la recirculación del agua. Las características que posee el fotocatalizador son:

- Sistema de recirculación (7 litros por minuto)
- Tanque de almacenamiento (60 litros)
- 1 generador fotovoltaico ($250 W/m^2$)
- 4 tubos de borosilicato (espesor: 2 mm, longitud: 70 cm y diámetro: 5 cm)
- 1 bomba sumergible (1/2 hp)
- 1 parábola metálica
- 1 parábola acrílica
- 1 estructura metálica

En la Figura 7 y Tabla 8, se observa el diagrama y las partes de flujo del proceso de tratamiento en aguas por medio de fotocatálisis.

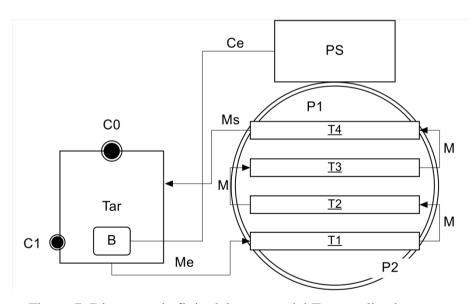


Figura 7. Diagrama de flujo del proceso del Fotocatalizador.

Tabla 8. Descripción de las partes en el diagrama de flujo de procesos.

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

A continuación, en la Figura 8 se presenta la vista frontal, lateral y posterior del Fotocatalizador empleado en esta investigación.



Figura 8. Vista frontal, lateral y posterior del equipo.

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

3.5. MEDICIÓN DE RADIACIÓN SOLAR

La obtención de los datos de radiación solar se los realizó con el piranómetro MP-200, a intervalos de 10 minutos correspondientes a la duración de cada experimentación realizada. Con estos datos medidos se procedió a estimar el índice ultravioleta, empleando la metodología descrita en la sección 3.3.

3.6. CONTROL DE LA CARGA CONTAMINANTE (CROMO TOTAL) EN AGUAS SINTÉTICAS

3.6.1. DOPAJE DE AGUA SINTÉTICA

En la parte experimental se utilizó agua bidestilada, grado 1, obtenida de los Laboratorios Acorsa, ubicada en el sector de Conocoto, Quito. El agua usada se caracteriza por ser de muy buena calidad para análisis en laboratorios, presenta una baja conductividad y es apta para la parte experimental de este trabajo. En el anexo 6.3. Se detalla la ficha técnica correspondiente.

A. ADHESIÓN DEL CONTAMINANTE

El Sulfato Básico de Cromo ($Cr(OH)SO_4$) es uno de los compuestos usados mayoritariamente en el proceso de curtido de las pieles para la obtención de cuero en el Ecuador. El compuesto fue usado para la parte experimental, al contaminar agua bidestilada con el mismo. El Sulfato Básico de Cromo fue proporcionado por una curtiembre que fue objeto de estudio.

B. AJUSTE DE pH.

La parte experimental se desarrolló en un medio con pH ácido igual a 4, por tanto, se colocaron gotas de ácido clorhídrico 0,1 N para su ajuste. La intención es

trabajar en un medio similar al que trabajan las curtiembres. Se realizó mediciones de pH constantemente para obtener el pH deseado, usando el equipo multiparamétrico marca HACH COMPANY, modelo HQ30d Flexi Meter.

3.6.2. PARTE EXPERIMENTAL 1

La parte experimental 1 consistió en obtener datos sobre el comportamiento que tiene el dióxido de titanio en aguas contaminadas con sulfato básico de cromo en un medio sin luz. Se dopó el agua con $Cr(OH)SO_4$ dejando una concentración final de 8,5 mg/L de cromo total, con un pH ajustado a 4, para finalmente colocar en 7 botellas el agua dopada y adicionar diferentes cantidades de TiO_2 (ver anexo 6.4.), que variaron entre los $50 \ mg/L$ hasta los $1100 \ mg/L$. Las muestras fueron preservadas sin luz durante un periodo de 72 horas.

3.6.3. PARTE EXPERIMENTAL 2

La parte experimental 2 consistió en obtener datos sobre el comportamiento que tiene el dióxido de titanio en aguas contaminadas con cromo por medio de radiación solar. Se realizaron muestras de 0.6, 3, 5.7 y 11.5 mg/L de cromo en 2,5 litros de agua bidestilada, respectivamente. Se realizó el respectivo ajuste de pH, y se adicionó en cada muestra la cantidad de 1 g/L de TiO_2 . Las muestras fueron expuestas a luz solar durante un periodo de 2,5 horas, obteniendo como radiación promedio 656 W/m^2 , correspondiente a un IUV estimado de 5.

3.6.4. TOMA DE MUESTRAS DESPUÉS DE LA PARTE EXPERIMENTAL EN AGUAS SINTÉTICAS

Antes de la toma de las mismas, las muestras fueron filtradas para la retención de TiO_2 en la superficie. La toma de muestra se realizó de acuerdo al apartado 3.3.1., después fueron transportadas al laboratorio para análisis respectivo.

3.6.5. CINÉTICA QUÍMICA DE LA REACCIÓN

Con los resultados obtenidos de la parte experimental 2, se procedió a encontrar la cinética química que se produce en esta reacción, para lo cual, se determinó el orden de reacción mediante el método gráfico donde se utiliza los valores de las concentraciones en los respectivos intervalos de tiempo. Establecido el orden de reacción para la experimentación se procedió mediante la ecuación del orden de reacción a calcular la constante de velocidad (k) para cada intervalo de tiempo. Finalmente se estableció mediante la ecuación de Arrenhius la relación existente entre las constantes de velocidad y las temperaturas medidas, donde se determinó la energía de activación.

3.7. CONTROL DE LA CARGA CONTAMINANTE EN AGUAS RESIDUALES DE LAS CURTIEMBRES

3.7.1. MUESTREO DE AGUAS RESIDUALES EN LAS CURTIEMBRES

El muestreo respectivo se lo realizó de acuerdo al apartado 3.3.1. Se tomaron tres muestras de tipo compuesta con un volumen de 40 litros para el tratamiento fotocatalítico, del cual se obtuvo una muestra simple para la caracterización inicial de la misma en el laboratorio. Ver anexo 6.6.

3.7.2. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES POR FOTOCATALISIS HETEROGÉNEA Y TOMA DE MUESTRA

Dicho tratamiento consistió en colocar en el tanque de captación 40 litros de agua residual, adicionando 1gr/L de TiO_2 , que se encuentra en contante recirculación. La toma de muestra se realizó de acuerdo al apartado 3.3.1., referente al plan de muestreo. La adquisición de la muestra en los primeros 20 minutos se efectuó cada 10 minutos, pasado de ello, se sustrajo la muestra cada 20 minutos hasta cumplir la primera hora del tratamiento. Las siguientes dos horas de tratamiento, el muestreo se lo obtuvo cada 30 minutos. Ver anexo 6.7.

3.7.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES

La caracterización de las muestras obtenidas en la fase inicial y terminal fue basada en los siguientes parámetros: DQO, DB O_5 , pH, Conductividad, Nitratos, Cloruros, Sulfatos, Cromo hexavalente y Cromo total. Con respecto a la caracterización de las muestras intermedias a las fases iniciales y terminales, se basó en el análisis de cromo total. Todos los parámetros fueron evaluados en un laboratorio Acreditado.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.LEVANTAMIENTO CATASTRAL

Al realizar el levantamiento catastral de las curtiembres presentes en el cantón Ambato, se pudo verificar la existencia de 67 lugares empleados para el funcionamiento de la industria de cuero, de las cuales, 10 curtiembres se encontraron cerradas por completo; es decir, inactivas, dejándonos como resultado, 57 curtiembres activas dentro de la circunscripción del cantón Ambato.

A continuación, en la Figura 9, se observa el mapa de la distribución geográfica de las curtiembres activas en el cantón Ambato.



Figura 9. Mapa de localización de las curtiembres en el cantón Ambato.

En la siguiente Tabla 9, se muestra la localización geográfica de las curtiembres activas, junto con el nombre del negocio y propietario (ver anexo 6.5.)

Tabla 9. Información general de las curtiembres.

Inf	Información general de las curtiembres.										
ID	FECHA	X	Y	NOMBRE CURTIEMBRE	PROPIETARIO						
1	03/10/2016	768167,93	9867833,26	Proinpiel	Eduardo Lanas						
2	03/10/2016	767966,17	9869502,60	Acabados Miguel Ángel	Miguel Guangasi						
3	03/10/2016	768383,29	9867719,45	Tenería Victoria	Rodolfo Santamaría						
4	03/10/2016	766514,38	9870801,30	Diegospiel	Diego Garcés						
5	03/10/2016	768443,98	9867596,71	Curtiduría Tungurahua	Sociedad Anónima						
6	03/10/2016	768051,27	9868900,82	Ceticuero	Carlos Tigse						
7	03/10/2016	768183,78	9868903,25	Curtiembre Chimborazo	Carmen Cofre						
8	03/10/2016	768204,20	9867807,67	Tenería Zúñiga Hermanos	Héctor Zúñiga						
9	03/10/2016	768431,16	9867587,43	Promepell	Cesar Gavilanes						
10	03/10/2016	768439,86	9867601,14	Curtiduría Promacc	Manuel Chimborazo						
11	03/10/2016	767644,34	9869995,84	San Luis	Luis Calapiña						
12	03/10/2016	768161,70	9868861,23	Curtipiel Martínez	Guillermo Martínez						
13	04/10/2016	766854,56	9863572,35	Tenería Inca	Guillermo Gordillo Márquez						
14	04/10/2016	768184,10	9865229,15	Curtiduría San Luis	Ángel Quiroga						
15	04/10/2016	768102,77	9865421,60	Tenería Ecuapiel	Luis Guamanquispe						
16	04/10/2016	766935,93	9864031,60	Curtiduría Ortiz	Cristina Ortiz						
17	04/10/2016	767567,79	9863620,27	Curtiduría Maral-pi	Marcelo Pilla						
18	04/10/2016	767603,92	9865919,88	Curtipiel Castro	Marcelo Castro						
19	04/10/2016	766943,29	9863556,78	Curtiduría Pico	Adela Balladares Pico						
20	04/10/2016	768293,65	9865827,00	Tabravi	José Torres						
21	04/10/2016	768046,25	9865722,90	Covecc	María Gamboa						
22	04/10/2016	767291,96	9864584,87	S/D	S/D						
23	04/10/2016	767957,07	9865738,91	Tenería Cumandá	Cumandá de Vayas						
24	04/10/2016	767491,46	9865919,76	Tenería Díaz	Compañía Limitada						
25	04/10/2016	767938,32	9865819,13	Sualupell curtiduría Suarez s.a.	S/D						
26	04/10/2016	768047,54	9865546,88	Terminados Alborada	Segundo Miguel Tibán						
27	04/10/2016	768077,97	9865462,00	Curtiduría Hidalgo	Fabián Hidalgo						
28	04/10/2016	768067,31	9865497,30	Tenería Sofy	Luz Gómez Romero						
29	04/10/2016	767871,27	9865789,21	Tenería Neogranadina	Sociedad Anónima						
30	04/10/2016	767301,28	9867309,75	Curtiduría Martínez	Danilo Martínez						
31	04/10/2016	766920,81	9863563,99	Curtiduría San Vicente	Efraín Llambo						

Continúa →

32	05/10/2016	767111,59	9858409,54	Curtiduría Moyolema	Wilson Moyolema
33	05/10/2016	767125,16	9863222,63	Curtiduría Nuevo Mundo	Miguel Ángel MalisaToapanta
34	05/10/2016	766160,69	9862631,76	Curtiduría Los Andes	Antonio Guaño
35	05/10/2016	767115,35	9863212,13	Curtiduría Junior	HernestoMalisaToapanta
36	05/10/2016	767636,59	9863118,73	Pieles Puma	Teresita Álvarez
37	05/10/2016	767140,96	9863342,54	Descarnes López	Mario López
38	05/10/2016	767276,10	9863178,46	Curtiduría Los Tres Juanes	Eduardo Lema Núñez
39	05/10/2016	767680,35	9863112,72	Curtiduría Artesanal de José Laura	José Augusto Laura Tixi
40	05/10/2016	766178,06	9862141,00	Curtiduría La Península	Fausto Moposita
41	06/10/2016	769033,91	9859030,13	San Isidro	Teresita Ullauri
42	06/10/2016	767146,82	9857623,60	Virgen del Cisne	Segundo Chaglla
43	06/10/2016	767308,40	9857642,48	Manuelito	Patricio Amancha
44	06/10/2016	767380,74	9857720,84	Curtiduría Angelo	Laura Clementina Cunalata Saca
45	06/10/2016	767320,88	9857650,32	Karvin	William Moyolema Morales
46	06/10/2016	769211,88	9858365,63	San Jacinto	José Antonio Pilla Morales
47	07/10/2016	771462,85	9861752,37	S/D	Vinicio Moyolema
48	07/10/2016	768363,82	9855968,55	Curtiduría Chaglla	Juan Gabriel Chaglla Paredes
49	07/10/2016	767064,86	9857378,53	Curtiduría Moyolema Criollo	Mario Moyolema
50	07/10/2016	766670,62	9860040,28	San Miguel	Miguel Ángel Sisalema
51	07/10/2016	767387,93	9853824,39	Curtiduría Aldás	Mónica Aldás
52	07/10/2016	769021,83	9858499,23	Cueros & Cueros	José Morales
53	07/10/2016	769027,65	9858528,66	Macrip	Aida Criollo
54	10/10/2016	757238,48	9863225,43	Quisapincha	Elías Camacho
55	10/10/2016	766775,45	9864501,81	Nagon Cueros	Juan Carlos Naranjo
56	10/10/2016	765046,67	9861407,35	Tenería Amazonas	Luis Solís
57	11/10/2016	766958,13	9864079,15	Tenería San José	José Zurita

En la Tabla 10 y Tabla 11, se detalla los campos levantados por cada curtiembre, tomando en cuenta el promedio de la producción mensual que tienen, el tipo de tratamiento que realizan en las aguas residuales, y el estado en que se encuentra con la regulación ambiental vigente.

Tabla 10. Levantamiento catastral de las curtiembres localizadas en el cantón Ambato, parte 1

1.							
ID	RUC	EMPLEADOS	TIPO	PRODUCCION MENSUAL	% CROMO CURTIDO	% AGUA CURTIDO	CAUDAL SALIDA
1	5917191220001	S/D	S/D	S/D	S/D	S/D	S/D
2	S/D	1	Artesanal	50	No tiene esta etapa	No tiene esta etapa	S/D
3	1801624469001	2	Artesanal	4000	6%	100%	0,69
4	1803404282001	2	Artesanal	300	5%	100%	0,097
5	1890074703001	120	Grande	12000	6%	100%	50
6	S/D	4	Artesanal	200	6%	100%	S/D
7	1800081609001	1	Artesanal	400	5%	100%	1,333
8	6019914170001	7	Mediana	400	5%	100%	0,77
9	1891708862001	25	Mediana	1000	6%	100%	S/D
10	1803229887001	2	Artesanal	500	6%	100%	S/D
11	1802225340001	2	Artesanal	100	6%	100%	S/D
12	4008187530001	14	Mediana	12000	6%	60%	0,76
13	1801318856001	3	Artesanal	100	S/D	S/D	S/D
14	1802008019001	1	Artesanal	300	6%	100%	0,133
15	1800189290001	24	Mediana	S/D	S/D	S/D	S/D
16	1891741754001	9	Artesanal	400	6%	100%	0,149
17	1802096220001	1	Artesanal	200	6%	80%	0,28
18	1802508505001	5	Artesanal	300	5%	80%	0,952
19	1891748465001	3	Artesanal	200	6%	70%	S/D
20	S/D	S/D	Artesanal	S/D	S/D	S/D	S/D
21	1802576791000	2	Artesanal	200	No utiliza	No utiliza	S/D
22	S/D	S/D	S/D	S/D	S/D	S/D	S/D
23	S/D	20	Mediana	600	6%	100%	S/D
24	1891745318001	29	Mediana	1200	3%	90%	S/D
25	S/D	no trabaja	S/D	S/D	S/D	S/D	S/D
26	S/D	1	Artesanal	200	5%	100%	S/D
27	1801405968001	15	Artesanal	700	6,5%	100%	2,6
28	1201142195001	3	Artesanal	250	5%	60%	1,6
29	1891721524000	10	Mediana	1000	No utiliza	No utiliza	S/D
30	1802427359001	1	Artesanal	200	6%	100%	3,7
31	1801573393001	3	Artesanal	150	6%	80%	0,16
32	1802348993001	S/D	Artesanal	S/D	S/D	S/D	S/D
33	1802408482001	3	Artesanal	200	5%	80%	0,79
34	6016686430001	4	Artesanal	100	6%	80%	3,4

Continúa →

35	S/D	S/D	Artesanal	S/D	S/D	S/D	S/D
36	6013150620001	5	Artesanal	300	6%	100%	S/D
37	6019696780001	2	Artesanal	50	6%	80%	0,808
38	1800009449001	4	Artesanal	250	6%	100%	0,012
39	1801573153001	5	Artesanal	2000	6%	100%	0,903
40	1801963727001	2	Artesanal	200	6%	100%	0,805
41	S/D	1	Artesanal	300	4%	80%	1,38
42	S/D	2	Artesanal	400	5%	100%	0,85
43	S/D	3	Artesanal	400	5%	100%	0,9
44	S/D	1	Artesanal	200	4%	80%	S/D
45	S/D	1	Artesanal	200	4%	100%	S/D
46	S/D	1	Artesanal	100	5%	100%	S/D
47	S/D	1	Artesanal	300	S/D	S/D	S/D
48	S/D	1	Artesanal	300	6%	100%	S/D
49	S/D	1	Artesanal	2000	S/D	S/D	S/D
50	1890037476001	1	Artesanal	200	8%	80%	4,04
51	S/D		Artesanal	S/D	S/D	S/D	S/D
52	S/D	3	Artesanal	300	6%	70%	S/D
53	5012337610001	4	Artesanal	300	6%	100%	S/D
54	S/D	10	Mediana	1000	7%	100%	S/D
55	S/D	2	Artesanal	200	5%	100%	S/D
56	1801720390001	4	Artesanal	500	6%	100%	S/D
57	1890053676001	20	Mediana	8000	6%	100%	S/D

Tabla 11. Levantamiento catastral de las curtiembres localizadas en el cantón Ambato, parte 2.

				TRATAM	IENTO		VIA		
ID LICE NCIA		CONT ROL	TIE NE	TIPO TIE MPO		SATISF ACCIÓ N	DIRECCIÓN	TIPO	PARRO QUIA
1	S/D	S/D	S/D	S/D S/D		S/D	Parque Industrial Ambato, Calle F, Lote 3D y Calle cuarta	Adoquín	Izamba
2	En proces o	MAE	Si PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)		1-3	Medio	Andina	Asfalto	Unamuch o

3	Si	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	1-3	Medio	Parque Industrial Ambato, Calle F.	Adoquín	Izamba
4	Si	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	1-3	Alto	Andinos	Tierra	Augusto Martínez
5	Si	MAE	Si	PRIMARIO Y SECUNDARI O	1-3	Medio	Calle 8	Adoquín	Izamba
6	Si	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	1-3	Alto	S/D	Asfalto	Unamuch o
7	Si	Gobier no Provin cial	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	1-3	Medio	Panamericana norte	Asfalto	Unamuch o
8	Si	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	>3	Medio	Parque Industrial Ambato, Calle F.	Adoquín	Izamba
9	Si	Gobier no Provin cial	No	No tiene	S/D	S/D	Calle 8	Adoquín	Izamba
10	En proces	MAE	No	No tiene	S/D	S/D	Calle 8	Adoquín	Izamba
11	No	Gobier no Provin cial	No	PRIMARIO Y SECUNDARI O	S/D	S/D	S/D	Tierra	Augusto Martínez
12	Si	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	<1	Medio	Panamericana Norte	Asfalto	Unamuch o
13	En proces o	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	>3	Medio	Guyana Juato	Adoquín	Augusto Martínez
14	Si	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	>3	Medio	Avenida Cesar Augusto Salazar	Asfalto	Izamba
15	Si	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	S/D	S/D	Avenida Cesar Augusto Salazar	Asfalto	Izamba

16	En proces o	Gobier no Provin cial	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación) 1-3 Medio Calle Cazapa		Calle Cazapa	Asfalto	Augusto Martínez	
17	Si	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	>3	Medio	Calle san francisco	Tierra	Augusto Martínez
18	Si	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	1-3	Medio	S/D	Asfalto	Augusto Martínez
19	En proces o	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	1-3	Bajo	Avenida Indoamérica	Asfalto	Augusto Martínez
20	S/D	S/D	S/D	S/D	S/D	S/D	Augusto Ridel	Tierra	Izamba
21	Si	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	>3	Alto	Avenida Cesar Augusto Salazar	Asfalto	Izamba
22	S/D	S/D	S/D	S/D	S/D	S/D	Alberto Rosero	Asfalto	Augusto Martínez
23	No	MAE	No	No tiene	S/D	S/D	Luis Godin	Asfalto	Izamba
24	Si	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	1-3	Alto	Arenillas	Adoquín	Augusto Martínez
25	S/D	S/D	S/D	S/D	S/D	S/D	Cesar Augusto Salazar	Asfalto	Izamba
26	Si	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	1-3	Alto	Avenida Cesar Augusto Salazar	Asfalto	Izamba
27	Si	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	1-3	Medio	Avenida Cesar Augusto Salazar	Asfalto	Izamba
28	Si	Gobier no Provin cial	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	1-3	Alto Avenida Cesar Augusto Salazar		Asfalto	Izamba
29	Si	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	>3	>3 Alto Panamericana Norte		Asfalto	Izamba
30	Si	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	>3	Medio	Juan Seniergues	Tierra	Augusto Martínez

31	En proces o	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	1-3	Medio	Avenida Indoamérica	Asfalto	Augusto Martínez
32	S/D	S/D	S/D	S/D	S/D	S/D	Avenida El Cóndor	Asfalto	Picaihua
33	No	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	1-3	Medio	Punta del Este	Asfalto	Augusto Martínez
34	Si	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	1-3	Medio	Río de Janeiro	Asfalto	Augusto Martínez
35	S/D	S/D	S/D	S/D	S/D	S/D	Punta del Este	Asfalto	Augusto Martínez
36	En proces o	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	1-3	Medio	San Juan	Tierra	Izamba
37	Si	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	1-3	Medio	Pasaje Calderón	Adoquín	Augusto Martínez
38	En proces o	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	>3	Medio	Punta del Este	Asfalto	Augusto Martínez
39	En proces o	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	>3	Medio	San Juan	Tierra	Izamba
40	En proces o	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	<1	Medio	Cochabamba	Adoquín	Augusto Martínez
41	Si	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	>3	Alto	Vía al colegio	Asfalto	Picaihua
42	En proces	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	>3	Medio	Avenida Galo Vela	Asfalto	Picaihua
43	Si	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	<1	Medio	Pitágoras y Pinos	Asfalto	Picaihua
44	Si	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	1-3	Medio	Avenida Galo Vela	Tierra	Picaihua

	1		1	T	ı	1	T	Т	T
45	En proces o	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	<1	Medio	Avenida Galo Vela	Tierra	Picaihua
46	En proces	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	<1	Medio	S/D	Tierra	Picaihua
47	En proces o	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	1-3	Medio	S/D	Empedrad o Redondo	Picaihua
48	En proces o	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	<1	Medio	S/D	Tierra	Totoras
49	En proces o	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	1-3	Medio	Terremoto Alto	Tierra	Huachi Grande
50	En proces o	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	1-3	Medio	Avenida Galo Vela	Asfalto	Ambato
51	En proces o	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	1-3	Medio	S/D	Asfalto	Totoras
52	En proces o	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	1-3	Medio	Barrio Calicanto	Asfalto	Picaihua
53	En proces o	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	>3	Medio	10 de agosto	Asfalto	Picaihua
54	Si	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	>3	Medio	Avenida Alfonso Palacios	Asfalto	Pasa
55	Si	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	1-3	Medio	22 de enero	Asfalto	Augusto Martínez
56	En proces o	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	>3	Medio	Tres carabelas	Asfalto	Ambato
57	Si	MAE	Si	PRIMARIO (coagulación, floculación y sedimentación)	>3	Medio	Av. Indoamérica	Asfalto	Augusto Martínez

Las curtiembres del cantón Ambato, se diferencian en 3 tipos que son: Artesanal, Mediana y Grande. Dentro del cantón Ambato, existen 47 curtiembres que se identifican como tipo Artesanal, 9 curtiembres de tipo Mediana, y 1 de tipo Grande. A continuación, se puede observar en la Figura 10, la distribución porcentual de lo antes mencionado.

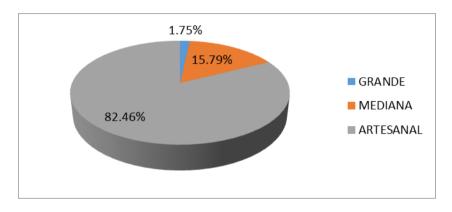


Figura 10. Tipos de Curtiembres

En la Figura 11 se puede observar la distribución geográfica que tienen las curtiembres en el cantón Ambato, en ella se observa que el mayor conglomerado de curtiembres se localiza en las parroquias de Augusto Martínez e Izamba; con 19 y 18 respectivamente, seguido de Picaihua, con 10 curtiembres.

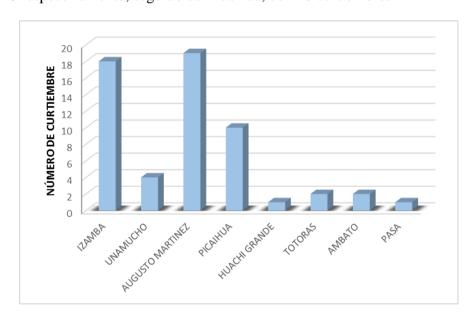


Figura 11. Clasificación de curtiembres a nivel parroquial.

En el cantón Ambato, 25 curtiembres utilizan 6% de cromo en relación al peso para el proceso de curtido por cada bombo usado, sólo una curtiembre utiliza al 3% de cromo. En segundo lugar, se tiene la utilización del 5 % de cromo, proporción recurrente en 11 curtiembres del cantón Ambato, esto se puede observar en la Figura 12.

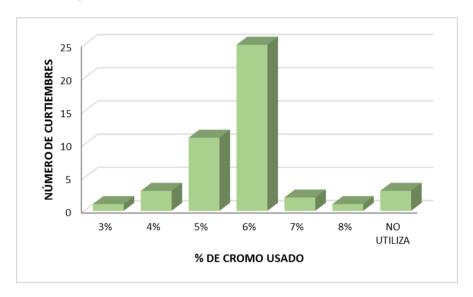


Figura 12. Porcentaje de cromo utilizado por las curtiembres.

En la Figura 13, se observa los porcentajes de las curtiembres respecto a la licencia ambiental, donde 27 de ellas cuentan con la misma, en proceso de obtención están 21, mientras 3 curtiembres reconocen no tenerla, finalmente en 6 de ellas no supieron dar razón sobre el tema, por tanto se vuelve necesario la intervención del ente regulador, para proporcionar una guía clara donde se comparta el procedimiento a seguir para la obtención de la licencia ambiental.

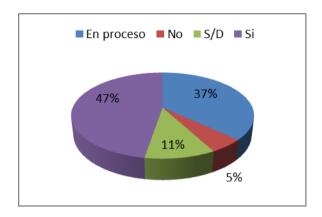


Figura 13. Licencia Ambiental de las curtiembres.

Actualmente, la Sede del Ministerio del Ambiente - Tungurahua se encuentra regulando el 81% de las curtiembres del cantón Ambato, mientras que el GAD provincial de Tungurahua, tan sólo el 9%. Además, existe inconvenientes en un 10% de las curtiembres por no conocer de ninguna autoridad ambiental. Se espera que a futuro las competencias pasen al gobierno provincial, de acuerdo a la jurisdicción, como ampara la ley, para que vele por el control en el manejo ambiental de las curtiembres de la zona. En la Figura 14, se observa la distribución antes mencionada.

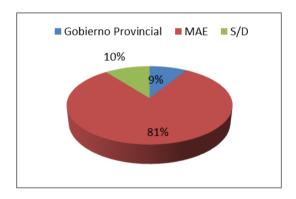


Figura 14. Control de Licencia Ambiental.

El tratamiento de las aguas residuales resulta ser un aspecto a considerar dado que actualmente existe un 18% de curtiembres que no tienen o desconocen si existe tratamiento de las aguas, favorablemente el 82% de las curtiembres en el cantón Ambato realizan tratamientos a sus aguas residuales, de las cuales, el 98% utiliza tratamientos primarios, y apenas él 2% restante emplea tratamientos de

tipo primario y secundario. Además, el 54% de ellas, han empleado sus tratamientos entre 1 a 3 años, mientras que el 33% de las curtiembres lo has empleado más de 3 años y el 13% de las curtiembres han implementado algún tratamiento el último año. Las curtiembres que tratan las aguas residuales están al tanto de las mejoras de productos químicos, para el cuidado del ambiente. A continuación se puede observar en la Figura 15, Figura 16 y Figura 17 lo expuesto anteriormente.

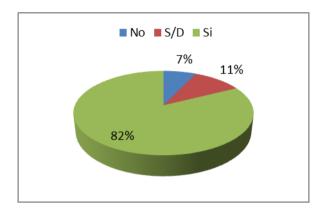


Figura 15. Tratamiento de aguas residuales.

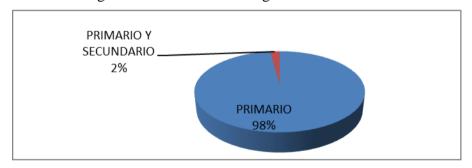


Figura 16. Tipo de tratamiento empleado en las aguas residuales.

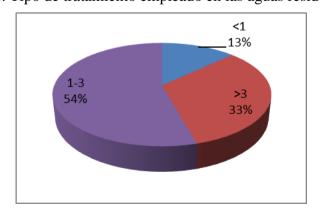


Figura 17. Tiempo de uso del tratamiento de las aguas residuales.

4.2.RADIACIÓN SOLAR

Para la aplicación del proceso de fotocatalización en las aguas residuales de curtiembres es necesario conocer el comportamiento de la radiación global en el Ecuador, obtener datos sobre el Índice UV para la activación del TiO_2 .

A partir de los registros de las horas de brillo solar en Ecuador (INHAMI) se obtuvo un valor promedio mensual de $3,49 \, h/dia$ para la serie 2004-2014, además se clasificó por regiones, obteniendo como valor promedio multianual para la región Costa $2,8 \, h/dia$ (ver Tabla 12), la mayor cantidad de brillo solar se presentó en los meses de marzo y abril, mientras que valores ínfimos de heliofanía corresponden a los meses de octubre y noviembre, tal como se puede observar en la Figura 18.

Tabla 12. Horas de brillo solar para la región Costa.

ESTACIÓN	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC	PROM
M0005	2.3	3.0	3.9	4.4	3.6	2.7	3.3	4.1	4.4	4.0	4.0	3.4	3.6
M0006	2.0	2.5	3.7	3.5	2.4	1.7	1.8	2.0	2.3	1.8	1.6	1.9	2.3
M0025	1.7	2.1	2.8	3.2	2.1	1.6	2.0	2.2	2.0	1.7	1.7	1.6	2.0
M0026	1.5	1.9	2.5	2.6	2.0	1.3	1.6	1.7	1.7	1.4	1.4	1.5	1.8
M0037	2.2	2.3	2.5	3.0	2.6	1.7	1.7	1.9	1.6	1.5	2.0	2.5	2.1
M0156	1.7	2.2	2.9	3.2	2.3	2.0	2.0	1.9	1.8	1.6	1.5	1.6	2.1
M0292	3.1	3.4	4.4	4.6	3.4	2.4	2.1	1.8	1.7	1.1	1.4	2.6	2.7
M0466	2.5	3.0	4.1	4.0	3.1	2.1	2.2	2.4	3.1	2.9	2.9	2.7	2.9
M1096	2.3	2.2	3.4	3.8	3.3	2.8	3.3	4.1	4.6	3.6	3.8	3.8	3.4
M1170	5.0	4.3	6.5	6.7	5.0	3.2	2.2	1.9	2.5	2.1	2.9	5.3	4.0
M1207	2.0	2.7	4.3	3.8	3.4	2.5	3.2	3.7	4.2	3.9	4.0	3.5	3.4
M1208	2.1	2.8	3.9	4.1	3.3	2.5	3.0	3.6	3.8	3.7	3.7	3.1	3.3
PROM	2.4	2.7	3.7	3.9	3.0	2.2	2.4	2.6	2.8	2.4	2.6	2.8	2.8



Figura 18. Tendencia de la heliofanía para la región Costa.

Para la región Sierra el promedio mensual de brillo solar serie 2004-2014 fue de $4.2 \ h/dia$ (ver Tabla 13), presentándose la mayor cantidad de brillo solar los meses de julio y agosto, mientras que valores bajos de heliofanía corresponden a los meses entre febrero y abril (ver Figura 19).

Tabla 13. Horas de brillo solar para la región Sierra.

			L	-	,								
ESTACION	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC	PROM
M0001	4.7	3.8	3.7	3.7	4.3	5.1	5.6	6.0	5.7	4.3	4.6	4.2	4.6
M0002	5.8	5.0	4.2	4.4	5.1	6.2	7.0	7.1	6.5	5.3	5.3	5.1	5.6
M0003	5.0	4.1	3.5	3.8	4.7	5.6	6.4	6.3	5.6	4.7	4.7	4.6	4.9
M0004	5.4	4.5	3.9	4.1	4.7	4.7	5.2	5.1	4.7	5.0	5.2	5.0	4.8
M0024	5.2	4.5	4.0	4.1	5.0	5.9	6.5	6.7	6.4	5.0	4.7	4.7	5.2
M0033	3.7	2.9	3.2	4.0	4.4	4.1	4.4	5.1	4.7	4.5	5.0	4.3	4.2
M0103	4.4	3.7	3.2	3.8	4.3	4.1	4.5	4.5	4.3	4.4	4.5	4.3	4.2
M0105	4.4	3.7	3.3	3.2	4.0	4.4	5.0	5.0	4.8	4.5	4.7	4.6	4.3
M0124	1.3	1.9	2.6	2.6	1.9	1.2	1.6	2.0	1.9	1.4	1.5	1.5	1.8
M0258	4.6	4.1	3.7	4.1	4.3	4.0	4.4	4.3	4.5	5.0	5.1	4.6	4.4
M1095	1.3	1.7	2.5	2.6	2.0	1.5	1.5	1.6	1.5	1.0	1.0	1.6	1.7
M1107	3.8	3.0	3.3	3.7	4.0	5.1	5.9	6.6	5.6	4.2	4.8	4.2	4.5
PROM	4.1	3.6	3.4	3.7	4.1	4.3	4.8	5.0	4.7	4.1	4.3	4.1	4.2



Figura 19. Tendencia de la heliofanía para la región Sierra.

El promedio mensual de brillo solar para la región Oriente fue de 3.5 h/día (ver Tabla 14), siendo los meses de septiembre y octubre donde se presentó la mayor cantidad de brillo solar, mientras los valores más bajos corresponden a los meses de marzo y abril (ver Figura 20).

Tabla 14. Horas de brillo solar para el Oriente

ESTACION	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC	PROM
M0007	4.9	4.4	3.2	3.5	3.4	3.5	3.9	4.7	5.1	5.1	5.0	4.8	4.3
M0008	2.3	1.8	1.8	2.5	2.7	2.6	2.9	3.7	3.9	3.9	3.5	2.5	2.9
M1203	3.0	2.6	2.5	2.9	2.8	2.9	3.1	3.6	4.3	4.1	3.8	3.3	3.2
PROM	3.4	3.0	2.5	2.9	3.0	3.0	3.3	4.0	4.4	4.4	4.1	3.5	3.5

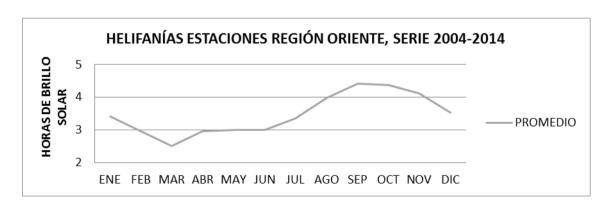


Figura 20. Tendencia de la heliofanía para la región Oriente.

El índice Ultravioleta promedio mensual para el Ecuador es de 4, valor estimado en función a la categorización establecida por la Organización Mundial de la Salud, indica que es moderada, además la OMS recomienda para un rango

de 3 a 5, los ciudadanos deben mantenerse a la sombra, durante las horas pico, que involucran en un lapso de 3 horas, correspondientes desde las 11 am hasta las 1 pm. El IUV se estimó individualmente para cada una de las estaciones, para finalmente agruparla por regiones, dando un valor promedio de 4 para la Costa, en la Sierra fue de 5 y para el Oriente se obtuvo un valor de 4, cada dato para la serie 2004-2014, en la Figura 21, Figura 22 y Figura 23, se describe el comportamiento mensual para cada región.



Figura 21. IUV para la región Costa.

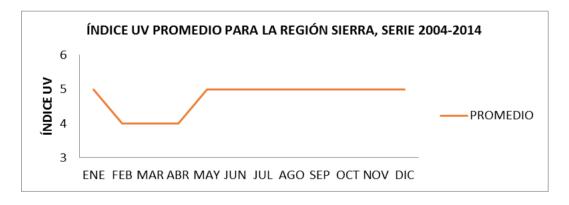


Figura 22. IUV para la región Sierra.



Figura 23. IUV para la región Oriente.

Los mapas referentes al brillo solar y al IUV fueron generados por medio de interpolación spline, con la finalidad de obtener un mejor suavizado en la distribución espacial de datos, generando así muy buenos resultados. La Figura 24 y Figura 26, muestra el promedio multianual en el Ecuador para los datos de Heliofanía e IUV, mientras en la Figura 25 y Figura 27, se aprecia el comportamiento promedio por mes de los datos de Heliofanía e IUV, encontrándose IUV hasta el rango de 7 como valor promedio; muy alto, lo que involucra un cuidado de la piel más extremista, evitando salir en horas pico, como también buscar siempre la sombra, y es imprescindible usar protector solar.

La estimación del índice ultravioleta en Ecuador para la serie 2004-2014, calculada con la metodología desarrollada en la sección 3.3, permite llevar los valores obtenidos de radiación UV que son de difícil comprensión por ser cantidades ínfimas a la categorización del IUV desarrollado por la OMS. Además, los valores obtenidos del IUV, permite relacionar la cantidad necesaria para que exista o no activación del catalizador en intervalos de tiempo.

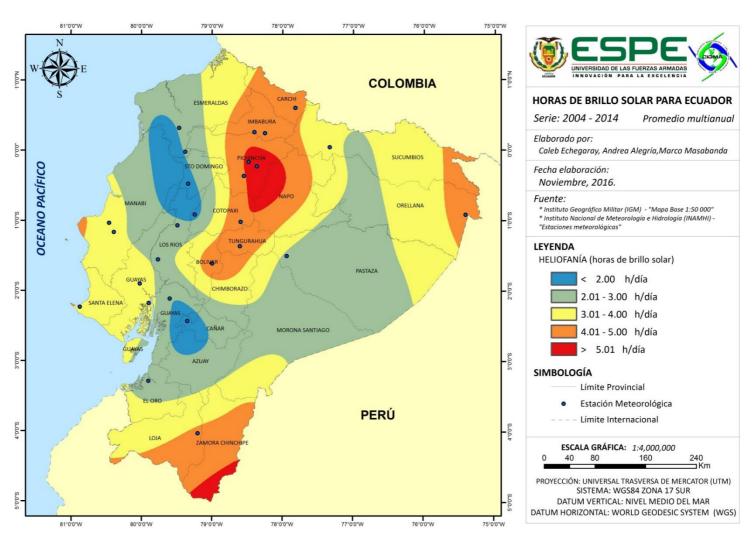


Figura 24. Mapa de Heliofanía promedio para Ecuador en la serie 2004-2014.

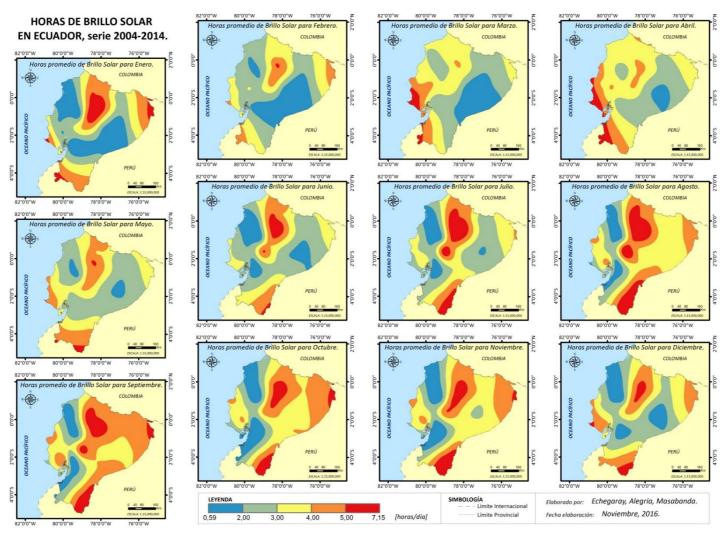


Figura 25. Mapa del Comportamiento Mensual Del Brillo Solar para Ecuador en la serie 2004-2014.

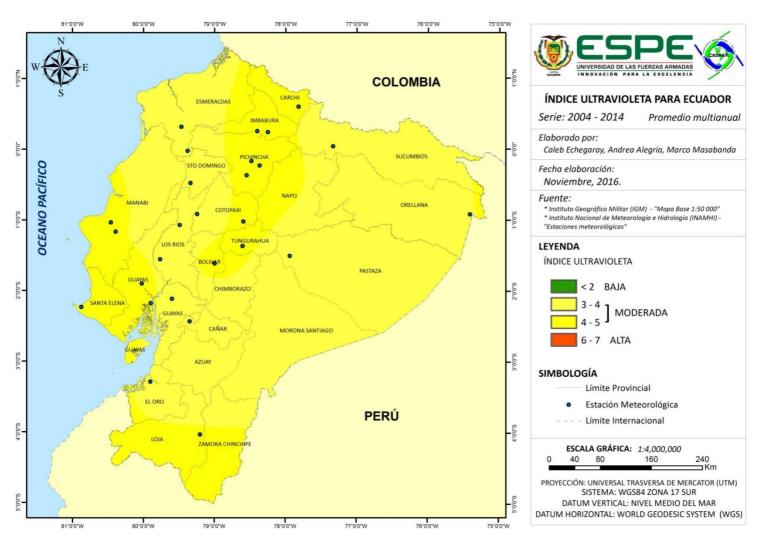


Figura 26. Mapa del Índice Ultravioleta promedio diario para Ecuador en la serie 2004-2014.

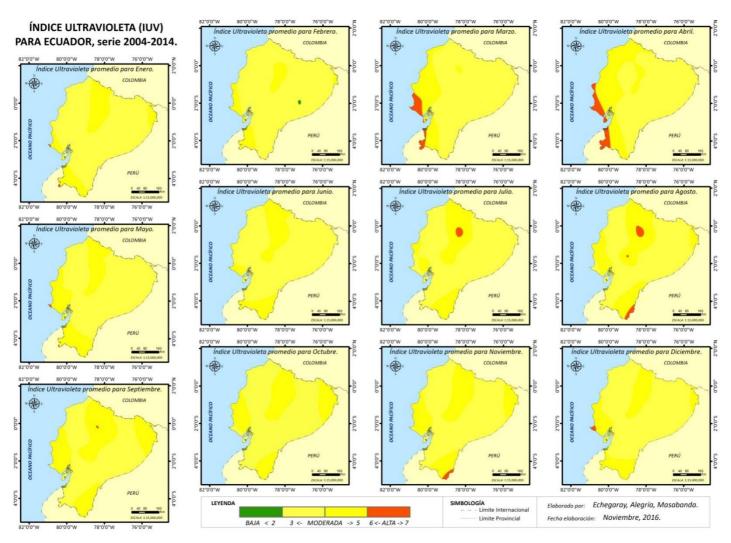


Figura 27. Mapa del Comportamiento Mensual Del índice Ultravioleta para Ecuador en la serie 2004-2014.

Para la obtención de datos de radiación solar en la ciudad de Ambato, se utilizó los registros del proyecto "Modelado matemático y análisis de las propiedades ópticas de un absorbedor de radiación solar de tubos concéntricos", realizado por el Ing. Ricardo Mayorga e Ing. José Guasumba MSc., docente de la Universidad de las Fuerzas Armadas-ESPE, área de Energías Renovables. Los datos proporcionados corresponden a la coordenada geográfica (9862649.89; 764452.10) m, los días 24, 25, 28 y 30 de mayo del 2016, y el 7, 8, 10 y 11 de junio del mismo año. Ver Tabla 15.

Tabla 15.

Registros de datos de radiación solar (watt /m²), Ambato.

Hama	DÍA DE TOMA DEL DATO								
Hora	24-May-16	25-May-16	28-May-16	30-May-16	07-Jun-16	08-Jun-16	10-Jun-16	11-Jun-16	
8:30:00	44.02	S/D							
9:00:00	62.35	S/D	S/D	S/D	168.97	46.64	60.76	S/D	
9:30:00	88.18	87.39	64.87	24.75	141.58	40.26	36.48	S/D	
10:00:00	106.90	90.34	218.07	28.63	235.29	63.81	51.88	249.72	
10:30:00	130.96	96.46	215.97	35.93	275.69	88.86	284.04	317.84	
11:00:00	137.67	114.43	191.73	44.84	327.93	119.89	358.52	291.70	
11:30:00	121.68	131.31	354.35	785.51	356.06	105.60	360.00	496.93	
12:00:00	150.25	139.73	354.49	1108.39	348.12	103.58	355.57	414.79	
12:30:00	155.04	159.22	263.94	874.67	329.52	103.76	315.93	374.22	
13:00:00	140.14	146.40	424.17	885.01	411.83	104.36	492.44	369.16	
13:30:00	124.86	139.35	345.48	863.88	531.71	128.05	752.07	506.06	
14:00:00	121.74	122.54	323.88	848.49	614.46	223.49	846.82	282.58	
14:30:00	273.83	294.55	309.19	480.70	357.79	161.70	576.22	383.39	
15:00:00	198.03	217.98	232.31	947.73	597.16	104.99	683.70	499.85	
15:30:00	169.28	84.94	187.17	441.25	694.69	102.41	566.86	352.08	
16:00:00	101.78	61.93	149.83	116.54	707.93	58.09	463.24	341.39	
16:30:00	47.04	42.28	122.45	63.65	338.93	56.95	692.78	373.80	
17:00:00	33.85	31.96	86.65	21.16	712.35	22.29	606.67	141.92	
17:30:00	S/D	15.22	56.16	S/D	274.47	9.72	406.23	63.43	
18:00:00	S/D	7.59	32.29	S/D	S/D	S/D	267.25	37.25	
18:30:00	S/D	3.71	S/D	S/D	S/D	S/D	S/D	13.86	

Con los datos proporcionados se realizó una reclasificación donde se definió el uso de datos en el intervalo de 10:00 am a 4:00 pm, considerando los intervalos de

tiempo empleados en los tratamientos de aguas realizados. Finalmente se convirtió los registros a índice ultravioleta empleando la metodología señalada en la sección 3.3. En la Figura 28, se observa la inmensa variabilidad que se presenta en las condiciones meteorológicas, teniendo en el mes de mayo el día 30 con una primeras horas con un IUV de 0, que mejora radicalmente a partir de las 11:00 am, fenómeno que se puede explicar por la presencia de nubes, sin embargo, el día mejora marcando un IUV promedio de 5, bueno para la activación del catalizador en los procesos de degradación fotocatalítica, además existen días malos para realizar el tratamiento fotocatalíco con TiO_2 , donde el IUV, no supera el valor de 3.

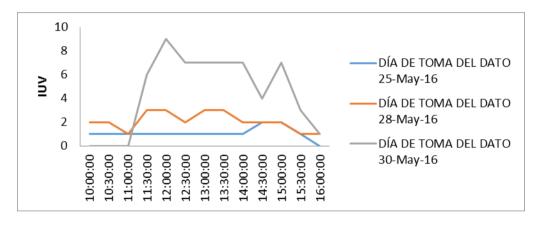


Figura 28. Comportamiento del IUV, Mayo/2016.

En cuanto al mes de junio en la Figura 29, se presenta el comportamiento de los días disponibles, se presentan días aceptables para realizar prácticas fotocatalíticas, con la presencia de un promedio de 4 en IUV.

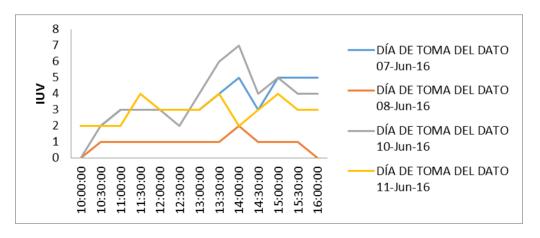


Figura 29. Comportamiento del IUV, Junio/2016.

4.3.CARACTERIZACIÓN DE AGUAS

4.3.1. MUESTREO EX - ANTE DEL TRATAMIENTO

Al ser los meses de octubre a diciembre temporada alta para la industria del cuero, se realizó la caracterización de aguas residuales de 6 curtiembres localizadas dentro de los límites del cantón Ambato, con el objetivo de conocer datos particulares que evalúan el tipo de contaminación que presentan los efluentes, ya sea para un posterior tratamiento, como para su descarga final a cuerpos de agua dulce, o al suelo. Ver Anexo 6.8.1.

La caracterización de la Curtiembre 1, fue obtenida del muestreo realizado después de la fase curtido, sin previo tratamiento, tal como se muestra en la Tabla 16. El agua residual de esta etapa era de color azulado, y sin olor desagradable, característico de la fase de curtido en una curtiembre.

Tabla 16. Caracterización del proceso de curtido, curtiembre 1.

Curtiembre 1 - Proceso Curtido					
Parámetros	Unidades	Resultados			
Cloruros	mg/L	20365,7			
Conductividad Eléctrica	μs/cm	52400			
Cromo Hexavalente	mg/L	no viable			
Cromo Total	mg/L	2397,6			
DBO	mg/L	82			
DQO	mg/L	3725			
рН	pН	3,4			
Sólidos Suspendidos	mg/L	112			
Sólidos Totales	mg/L	68040			
Sólidos Volátiles	mg/L	7470			
Nitratos	mg/L	128			
Sulfatos	mg/L	18300			

La Tabla 17, constata la caracterización realizada en la muestra obtenida de la Curtiembre 2, efectuada en la descarga final de la misma, sin previo tratamiento de las aguas residuales. Al momento de la toma de la muestra, el agua residual presentó un color café claro, y un olor desagradable por la unión total de las aguas residuales de cada proceso.

Tabla 17. Caracterización de la descarga final antes del tratamiento, curtiembre 2.

Curtiembre 2- Descarga final antes del Tratamiento					
Parámetros	Unidades	Resultados			
Cloruros	mg/L	1196,4			
Conductividad Eléctrica	Us/cm	30700			
Cromo Hexavalente	mg/L	no viable			
Cromo Total	mg/L	306,027			
DBO	mg/L	4455			
DQO	mg/L	11875			
pН	pН	12			
Sólidos Suspendidos	mg/L	10625			
Sólidos Totales	mg/L	39908			
Sólidos Volátiles	mg/L	10260			
Nitratos	mg/L	5565			
Sulfatos	mg/L	3470			

La Tabla 18, muestra la caracterización de las aguas residuales de la curtiembre 3, la cual fue obtenida después de un tratamiento preliminar, como la sedimentación de las aguas residuales. Lo particular de este tipo de agua residual es que no presentaba olor desagradable, y el color era de un tono azulado, por la presencia de productos finales de la etapa de curtido.

Tabla 18. Caracterización de las aguas residuales post-tratamiento, curtiembre 3.

Curtiembre 3 – Tratamiento preliminar						
Parámetros	Unidades	Resultados				
Cloruros	mg/L	6146				
Conductividad Eléctrica	Us/cm 25200					
Cromo Hexavalente	mg/L no viable					
Cromo Total	mg/L	552,336				
DBO	mg/L	147				
DQO	mg/L	2300				
pН	pН	4,5				
Sólidos Suspendidos	mg/L	794				
Sólidos Totales	mg/L	19412				
Sólidos Volátiles	mg/L	3430				
Nitratos	mg/L	150				
Sulfatos	mg/L	4710				

La caracterización de Curtiembre 4, fue tomada del agua residual final, ya sometida a su proceso primario de tratamiento, misma que es liberada directamente al río. Ver Tabla 19.

Tabla 19. Caracterización de las aguas residuales post-tratamiento primario, curtiembre 4.

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

La Tabla 20, presenta la caracterización realizada en la muestra obtenida de la Curtiembre 5, efectuada en la descarga final de la misma, sin previo tratamiento de las aguas residuales. Al momento de la toma de la muestra, el agua residual presentó olor desagradable por la presencia de sulfuros, además un color negro azulado.

Tabla 20. Caracterización del agua final, sin tratamiento, curtiembre 5.

Curtiembre 5– Sin tratamiento preliminar						
Parámetros	Unidades	Resultados				
Cloruros	mg/L	2578,7				
Conductividad Eléctrica	Us/cm	13470				
Cromo Hexavalente	mg/L	0,263				
Cromo Total	mg/L	161.7				
DBO	mg/L	1935				
DQO	mg/L	5250				
pН	pН	4,5				
Sólidos Suspendidos	mg/L	1365				

Continúa >

Sólidos Totales	mg/L	13366
Sólidos Volátiles	mg/L	2600
Nitratos	mg/L	196
Sulfatos	mg/L	3800

La Curtiembre 6, colaboró con el agua residual del proceso de curtido, mismo que, presento un color azulado debido a la utilización de sulfato básico de cromo. Ver Tabla 21.

Tabla 21. Caracterización del proceso de curtido, curtiembre 6.

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

Las caracterizaciones iniciales muestran cómo las concentraciones de los parámetros analizados, varían en función al origen del agua residual, es decir, la concentración de cromo total se presenta en mayor cantidad en las aguas de las curtiembres 1 y 6, esto debido a que son los residuos de la fase de curtido, lo que confirma la problemática generada por la utilización de sulfato básico de cromo en esta fase, y de muestra la poca fijación que se genera en el cuero tratado. Ver Figura 30.

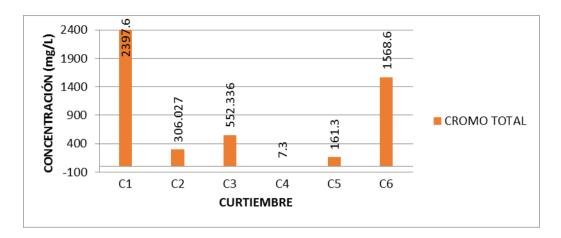


Figura 30. Concentración inicial de cromo total para cada curtiembre caracterizada.

Previo al proceso de curtido es necesaria la reducción del *pH* 7 a *pH* 4, para la fijación del sulfato básico de cromo en los cueros tratados, por ende, en la caracterización inicial queda demostrada la presencia de *pH* ácidos en la fase antes mencionada.

4.3.2. PARTE EXPERIMENTAL 1

Tras el periodo de 72 horas donde las muestras estuvieron en reposo y con absoluta ausencia de luz, se obtuvo los siguientes resultados (Ver Tabla 22), donde se comprueba la capacidad del TiO_2 para abatir cromo total. En la Figura 31, se presenta la degradación que ocurre con el cromo total al variar la dosis de TiO_2 . Al cabo de 72 horas, en la muestra de 50 mg/L de TiO_2 , se obtuvo una degradación final del contaminante de 5.2 mg/L que representa el 58.40% de cromo total abatido, los casos intermedios presentan concentraciones finales del contaminante en los que se observa un descenso mínimo. Finalmente, cuando la concentración del TiO_2 es de 950 y 1100 mg/L, se obtuvo una concentración final de cromo total de 4.5 mg/L, dando una degradación de 47,1%.

En base a estos resultados se determina 1000 mg/L de TiO_2 como la proporción más conveniente para continuar con los tratamientos de aguas residuales. Ver anexo 6.8.2.

Tabla 22. Comportamiento de TiO_2 , en ausencia de luz.

N°	TiO2 (mg/L)	Concentración final Cr total (mg/L)	Concentración de Cr total, removido	% Cr total removido
Zinicial	0	8.5	0	0
Z1	50	5.2	3.3	38.8
Z2	350	5	3.5	41.2
Z3	500	4.8	3.7	43.5
Z4	650	4.6	3.9	45.9
Z5	800	4.6	3.9	45.9
Z6	950	4.5	4	47.1
Z7	1100	4.5	4	47.1

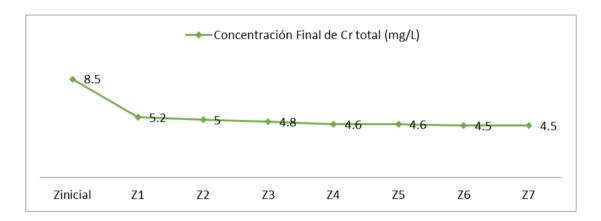


Figura 31. Relación entre concentraciones de Cr total y *TiO*₂.

4.3.3. PARTE EXPERIMENTAL 2

A. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EN AGUA SINTÉTICA

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

Tabla 23.

Tabla 23.

Aguas dopadas en distintas concentraciones de contaminante

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

En la Figura 32, se observa la degradación existente de cromo total empleando el método fotocatalítico heterogéneo, lo que confirma la capacidad del TiO_2 para adsorber metales, al reducirlo conforme pasa el tiempo se aprecia como la concentración de cromo total disminuye, los primeros 20 minutos se nota una pendiente más pronunciada, el tiempo restante de tratamiento existe una degradación leve del contaminante. La remoción promedio de cromo total presente en las cuatro concentraciones fue de 63.8 %, ver Figura 33, resultado favorable para continuar con prácticas en campo, al indicar claramente un descenso considerable en las concentraciones de cromo total.

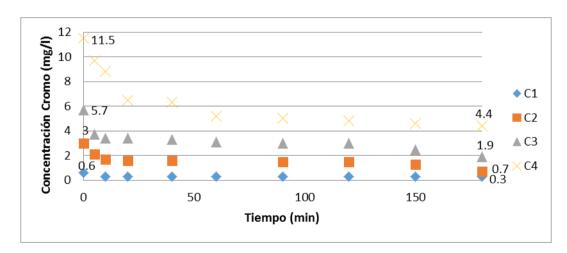


Figura 32. Comportamiento de la degradación del cromo en aguas sintéticas.

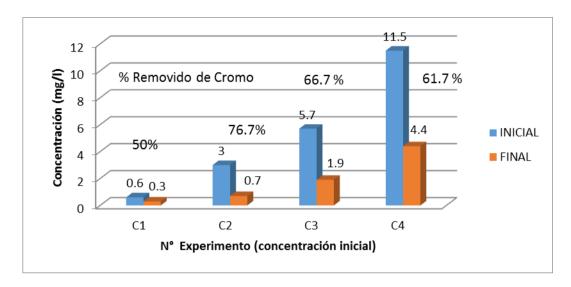


Figura 33. Porcentajes de remoción de Cromo, aguas sintéticas

En las experimentaciones realizadas con aguas dopadas, se observa la ventaja que presenta utilizar el catalizador en presencia de radiación solar, ya que reduce significativamente el tiempo de reacción del TiO_2 , ver Figura 34, además presenta un porcentaje similar e incluso mayor porcentaje de remoción de cromo total, esto en función del valor promedio del IUV al que sea expuesto.

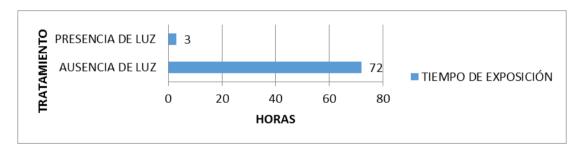


Figura 34. Relación tipo de tratamiento vs tiempo.

El índice UV promedio para el día de la experimentación (02/diciembre/2016), dio un valor de 6, considerado alto por la categorización de la OMS, además se observa la presencia de nubes en el intervalo de 1:10 a 1:30 pm, aclarándose parcialmente los 10 minutos siguientes para finalmente los últimos 20 minutos, vuelven las nubes e inicio de una tarde lluviosa, ver Figura 35. Los datos de radiación solar medidos se los detalla en la Tabla 24.

Tabla 24.

Datos de Radiación Medidos, 02/12/2016

Hora	[watt/m ²]	Prom	Hora	[watt/m ²]	Prom	Hora	[watt/m ²]	Prom	Hora	[watt/m ²]	Prom								
	760			735			995			320									
7	806		7	722		1	987			310									
AM	753	783.4	AM	742	721	12:40 PM	992	989.2	Μ	307	307.6								
11:00	804		11:50	699		40	983		1:30 PM	299									
11	794		113	707		12:	989		1:3	302									
	799			823			1065			786									
7	821		V	815		1	1083			804									
AM	855	828	Ы	817	814	PN	1052	1066.2	Μc	792	792.6								
11:10	842		12:00 PM	808		12:50 PM	1057		1:40 PM	802									
11	823		12	807		12	1074		1:4	779									
	833			955	963.4		1005			545									
7	836		V	972			1011			560									
AM	845	840.2	Ы	964		Μc	1021	1011.6	6 ≥	533	548.6								
11:20	841		12:10 PM	958											1:00 PM	1004		1:50 PM	548
11	846		12	968		1:0	1017		1:5	557									
	802			902			988			188									
7	799		V	907			965			193									
AM	794	794.2	Ы	904	901.6	Μc	977	985.8	Μc	179	188.4								
11:30	790		12:20 PM	894		:10 PM	996		2:00 PM	185									
11	786		12	901		1:1	1003		- ' '	197									
	804]		905			636			MEDIOS [wa									
Z	801]	803.6 BM 63.808	909			701			-12:00 PM	797.8 6								
AM	799	803.6		891	901	Μc	689	678.2	12:00	-1:00 PM	949.6 7								
11:40	806]	30	901		1:20 PM	673		1:00-2	2:00 PM	644.7 5								
11:	808		12:	899		1:2	692		TOTA	AL	785.2 6								

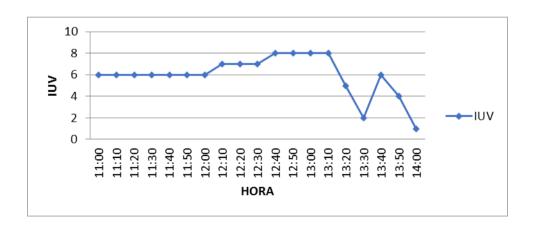


Figura 35. Comportamiento del IUV, 02/12/2016.

Para la parte experimental 2, cuya concentración de cromo total [C] inicial fue de 3 mg/L, se determinó un orden de reacción 1, ver Figura 36, para lo cual, su coeficiente de correlación fue de 0.8915, ver Tabla 25.

Tabla 25. Valores de Y para cada Orden de Reacción (0-3), C2

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

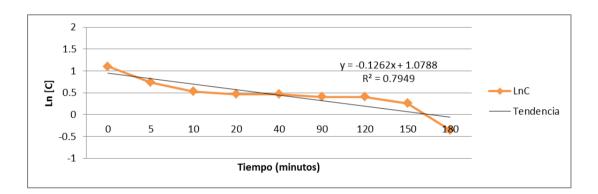


Figura 36. Determinación Gráfica del Orden de reacción 1 para C2.

Para la experimentación con concentración inicial de cromo total de $5.7 \, mg/L$, se determinó un orden de reacción 1, con un coeficiente de correlación de 0.8991. Ver Figura 37 y Tabla 26.

Tabla 26. Valores de Y para cada Orden de Reacción (0-3), C3.

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

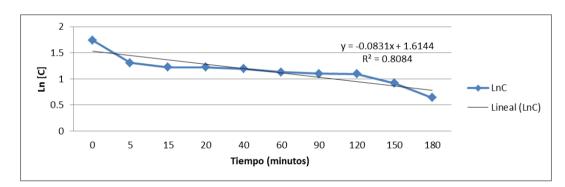


Figura 37. Determinación Gráfica del Orden de reacción 1 para C3.

Para la muestra cuya concentración inicial de cromo total fue de $11.5 \, mg/L$, el orden de reacción 3 presentó el mayor coeficiente de correlación de los datos, sin embargo, en el orden de reacción 1 tiene una correlación de 0.9758, razón por la cual se toma como orden de reacción 1. Ver Tabla 27 y Figura 38.

Tabla 27. Valores de Y para cada Orden de Reacción (0-3), C4.

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

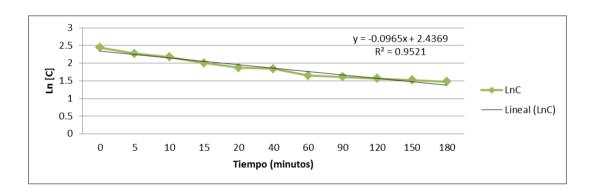


Figura 38. Determinación Gráfica del Orden de reacción 1 para C4.

Dada las experimentaciones de degradación de cromo total con TiO_2 , se establece que el proceso sigue la cinética de primer orden, bajo las condiciones meteorológicas de ese día, se determinó los valores de la constante de velocidad en cada intervalo de tiempo. Ver Tabla 28.

Tabla 28. Velocidades de reacción (k) para la C2, C3, C4.

verocrataces de reacción (k) para la c2, c3, c1.							
	Velocidad de reacción; k [1/min]						
Tiempo (min)	k de C2	k de C3	k de C4				
5	0.071335	0.086427	0.034044				
10	0.056798	-	0.026760				
15	-	0.034446	0.029391				
20	0.031430	0.025835	0.028527				
40	0.015715	0.013664	0.015045				
60	-	0.010151	0.013228				
90	0.007702	0.007132	0.009255				
120	0.005776	0.005377	0.007281				
150	0.005575	0.005495	0.006109				
180	0.008085	0.006103	0.005337				

Finalmente con las constantes de velocidad estimadas a partir de la ecuación de orden uno para las experimentaciones (C2, C3, C4), se ha determinado las siguientes energías de activación 6.105; 5.576; 7.852 kJ/mol, respectivamente, con un coeficiente de correlación (R) superior a 0.89 y coeficiente de determinación (R²) superior a 0.94, valores que permite determinar el porcentaje de varianza entre las variables en estudio (Ver Tabla 29). Al ser los valores de energía de activación bajos para la unión del ión con la superficie del sólido permite plantearse que las reacciones que se generan son adsorciones de tipo físico.

Tabla 29. Energía de activación con su respectivo valor de correlación de datos.

Experimento	C2	<i>C3</i>	C4
Ea [kJ/mol]	6.105364	5.576882	7.852414
\mathbb{R}^2	0.9002	0.8957	0.9048
R	0.9488	0.9464	0.9512

4.3.4. TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO HETEROGÉNEO EN AGUAS RESIDUALES DE CURTIEMBRES

Las aguas residuales caracterizadas inicialmente de las curtiembres 4, 5 y 6 dieron apertura para muestrear el volumen de agua necesario para realizar el proceso

fotocatalítico en la Universidad de las Fuerzas Armadas-ESPE. La ubicación de las coordenadas donde se ejecutó el tratamiento de las aguas residuales de las curtiembres 4 y 5, fue (9965338,71; 784258,89)m, para el tratamiento de las aguas residuales de la curtiembre 6, el fotocatalizador se ubicó en las coordenadas (9965371,92; 784275,67)m, este cambio se lo realizó porque el lugar previamente establecido no se encontraba disponible (ver Figura 39). Los informes del laboratorio acreditado se presentan en el anexo 6.8.4.



Figura 39. Mapa de ubicación del equipo para el tratamiento de las aguas residuales de las curtiembres.

El día jueves 22 de diciembre del 2016 se realizó la práctica, las condiciones climáticas presentes fueron aptas para el desarrollo de la misma, su duración fue de 3 horas de 11:00 am a 2:00 pm, ver Tabla 30, debido a la presencia de nubes y lluvia en el tramo final, la radiación solar promedio medida en intervalos de tiempo cada 10 minutos fue de $805.44 \, watt/m^2$, dando un IUV promedio estimado de 6, categorizado como alta en función al intervalo UV propuesto por la Organización Mundial de la Salud, el IUV se mantuvo relativamente constante hasta los últimos 40 minutos donde existió la presencia de nubes que impidieron el paso franco de la luz. (Ver Figura 40.).

Tabla 30. Datos de Radiación Medidos, 22/12/2016.

Hora	_	Prom	Hora	[watt/m ²]	Prom		[watt/m ²]	Prom	Hora	[watt/m ²]	Prom	
	907			1000			952			924		
	899			1000			950			919		
M	893	898.6	¥	999	990.6	2:40 PM	942	935	7	770	832.4	
11:00 AM	898		11:50 AM	979			914		:30 PM	806		
11:(896		11:	975		12:7	917		1:3(743		
	869			957			1026			216		
	978			961			1032			211		
M.	957	940	Ž	946	948.2	Μc	1033	1027	Z	206	199.4	
11:10 AM	953		2:00 PM	938		12:50 PM	1026		1:40 PM	156		
11:	943		12:(939			1018			208		
	1114			929	913.4	M	1114	1107.2		110		
	1113			917			1112			109	110.2	
M.	1095	1100.6	Ž	913			1111		Z	111		
11:20 AM	1084		2:10 PM	908		:00 PM	1100		::50 PM	107		
11:	1097		12:	900		1:0	1099		1:5(114		
	982			957			1166			89		
	959			959			1158			73		
M	1030	1008.8	Ž	973	969.6	M	1011	1065.6	Z	85	81.8	
11:30 AM	1034		2:20 PM	983		1:10 PM	991		2:00 PM	87		
11:	1039		12:2	976		1:10	1002		2:00	75		
	947			1001			244		PRON	MEDIOS [wa	tt/m ²]	IUV
	933			986			255		11:00	-12:00 PM	973.8	7
M.	923	930	M	989	989.6	N	265	- I	12:00	-1:00 PM	984.3	8
11:40 AM	929		12:30 PM	989		1:20 PM	203		1:00-2	2:00 PM	521.7	4
11:2	918		12:3	983		1:20	310		TOTA	AL	805.4	6

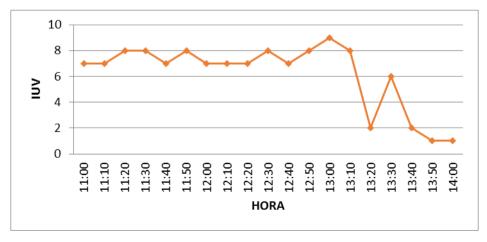


Figura 40. Comportamiento del IUV, 22/12/2016.

Los análisis del tratamiento de agua muestra una disminución final del cromo total de 62,05 % (Tabla 31), siendo los primeros 5 minutos críticos para la remoción, donde se redujo el 24,66 %, tener presente que en ésta primera práctica las condiciones de radiación UV, estuvieron ideales para la activación del $Ti\ O_2$, ver Figura 41 y Figura 42.

Tabla 31. Remoción de cromo, 22/12/2016.

Ttomocrom (ac cromo, 22/12/			l o/ • • •
Tiempo	Concentración inicial de cromo	Concentración final de cromo	% de remoción	% remoción en intervalo de
Петтро	total	total	de cromo total	tiempo
0 min	7.3	7.3	0.00	0.00
0-5 min	7.3	5.5	24.66	24.66
5-10 min	5.5	5.02	31.23	6.58
10-15 min	5.02	4.6	36.99	5.75
15-20 min	4.6	4.05	44.52	7.53
20-40 min	4.05	4.03	44.79	0.27
40-60 min	4.03	3.85	47.26	2.47
60-120 min	3.85	3.68	49.59	2.33
120-150 min	3.68	3.13	57.12	7.53
150-180 min	3.13	2.77	62.05	4.93

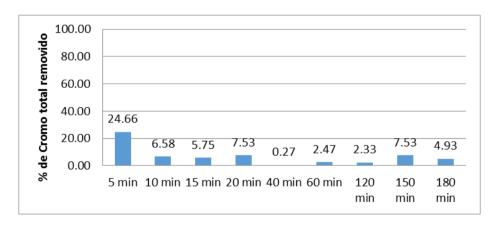


Figura 41. Porcentajes de remoción de cromo total, 22/12/2016.

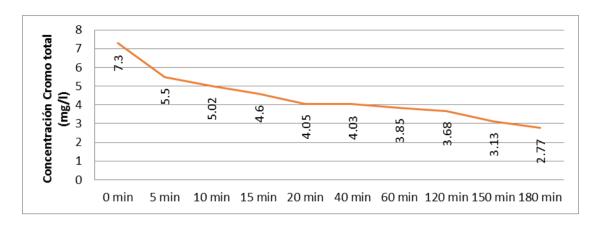


Figura 42. Tendencia del cromo total removido, 22/12/2016.

Las aguas residuales empleadas para el segundo tratamiento fotocatalítico fueron obtenidas de la acumulación de todos los procesos de realizados en la curtiembre 5 y se llevó a cabo el 10 de enero de 2017. El tratamiento realizado se llevó a cabo en un periodo de 3 horas. En la sección 3.7.2., se menciona la metodología seguida para el tratamiento del agua residual.

El tratamiento de agua residual, y la toma de datos de radiación solar se realizó en horas entre las 11:00 am hasta las 2:00 pm.; periodo en el día, en el que existe mayor cantidad de rayos solares incidente en la superficie, debido a nuestra localización geográfica y siempre que las condiciones de nubosidad se encuentren en un bajo porcentaje. Las mediciones se realizaron cada 10 minutos, intervalo de tiempo especificado anteriormente. En la Tabla 32, se muestran los resultados obtenidos el 10 de enero de 2017.

Tabla 32. Mediciones de radiación solar del 10 de enero de 2017, 11:00 am – 2:30 pm.

	RADIACIÓN SOLAR (Medidas 10/01/2017)											
Hora	[watt/m ²]	Prom	Hora	[watt/m ²]	Prom	Hora	[watt/m ²]	Prom	Hora	[watt/m ²]	Prom	
	302			311	315	12:40 PM	498		1:30 PM	243	242.2	
4Μ	306		AM	307			502			234		
7 00:	311	305		316			504	502		255		
11:	298			319			507			238		
	307			322			500			241		

	257			282			479			201			
M	262		M	290	00	M	475		M	214			
11:10 AM	249	253	12:00 PM	299	289	12:50 PM	462	471	1:40 PM	205	20	207	
11:	251		12:	287		12::	483		1:2	207			
	247			289			456			208			
	233			223			539			100			
ΛM	229		Me	218		M	488		1:50 PM	108		102.8	
11:20 AM	226	228	12:10 PM	216	218	1:00 PM	495	497		105	102		
11:	231		12:	221			485			99			
	223			212			480			102			
	208			254			437	436		103			
ΛM	209		M	263		M	444		M	104			
11:30 AM	218	211	12:20 PM	259	260	1:10 PM	428		2:00 PM	107	107.8		
11:	200		12:	262			433		2:0	111			
	220			260			436			114			
	325			272			266		PRON	MEDIOS [wa	tt/m ²]	IUV	
MM	342		M	276		M	268		11:00	0-12:00 PM	277.3	2	
11:40 AM	334	339	12:30 PM	265	272	1:20 PM	265	268	12:00-1:00 PM		358.5	3	
11:	350		12:	274		1:2	273		1:00	0-2:00 PM	265.9	2	
	345			271			270		TOTAL		290.8	2	

La radiación promedio en el transcurso de las horas empleadas al tratamiento fotocatalítico fue de 290,8 [watt/m2]. La mayor radiación solar obtenida en el día fue a las 12:40 am, con una radiación solar de 502,2 [watt/m2], mientras que la menor radiación solar obtenida fue a las 1:50 pm, con un valor de 102,8 [watt/m2]. El índice ultravioleta fue constante en todo el día, con un valor de 2, a excepción de las horas entre las 12:30 pm del día hasta la 1:10 pm, que el índice ultravioleta tiene un promedio de 3, en este periodo de tiempo, el índice ultravioleta es de tipo moderado, cuyo valor indica que la exposición al sol debe ser de un cuidado adecuado por los rayos solares. El índice UV promedio equivale a 2, lo cual, según la OMS, es bajo. En la Figura 43, se muestra los índices ultravioletas en cada hora del día.



Figura 43. Comportamiento del IUV, 10/01/2017.

Los análisis del tratamiento del agua muestran una disminución final del cromo total de 3,09%. En la Tabla 33, se visualiza que, en el periodo de tiempo existente entre los 90 a 120 min, se da el mayor porcentaje de remoción en el tratamiento, con un valor de 0,99 %, esto es debido a que, durante el día del tratamiento, en este intervalo de tiempo, las condiciones meteorológicas fueron las mejores, existiendo un IUV de 4. Las condiciones meteorológicas en el día de la práctica fueron muy diferentes al primer tratamiento, por tanto, el IUV fue menor, ya que no logró activar de forma instantánea la superficie del TiO_2 en los primeros minutos, demostrando la gran relevancia de las condiciones meteorológicas para tener mayor área de activación en la superficie del catalizador.

En la Figura 44 y Figura 45, se describe el comportamiento de cromo total durante el tratamiento fotocatalítico.

Tabla 33. Remoción de cromo, 10/01/2017.

Tiempo	Concentración inicial de cromo total	Concentración final de cromo total	% de remoción de cromo total	% remoción en intervalo de tiempo
0 min	161,7	161,7	0,00	0,00
0-10 min	161,7	161,3	0,25	0,25
10-20 min	161,3	160,9	0,49	0,25
20-40 min	160,9	160,3	0,87	0,37
40-60 min	160,3	159,8	1,18	0,31

Continúa →

60-90 min	159,8	159	1,67	0,49
90-120 min	159	157,4	2,66	0,99
120-150 min	157,4	156,9	2,97	0,31
150-180 min	156,9	156,7	3,09	0,12

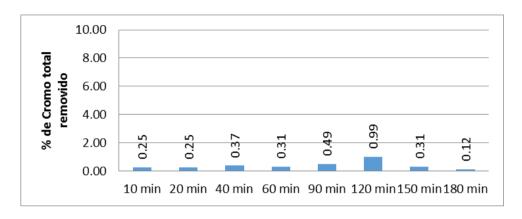


Figura 44. Porcentajes de remoción de cromo total, por intervalos de tiempo 10/01/2017.

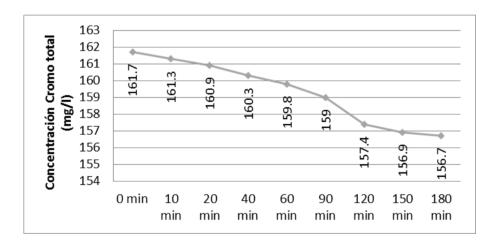


Figura 45. Tendencia presente en la remoción de cromo total, 10/01/2017.

Las aguas residuales empleadas para el tercer tratamiento fotocatalítico fueron obtenidas de la fase de curtido de la curtiembre 6 y se llevó a cabo el 18 de enero de 2017. El tratamiento realizado se realizó en un periodo de 3 horas. En la sección 3.7.2., se menciona la metodología seguida para el tratamiento del agua residual.

Se registró la radiación solar incidente durante el mismo intervalo, en el cual, se empleó el fotocatalizador. El tratamiento del agua residual, y la toma de datos de radiación solar se realizó en horas entre las 12:00 am hasta las 3:00 pm. Las mediciones de radiación se las realizó cada 10 minutos en el intervalo de tiempo especificado anteriormente. En la Tabla 34, se muestran los resultados obtenidos el 10 de enero de 2017.

Tabla 34. Mediciones de radiación solar del 18 de enero de 2017, 12:00 am – 15:00 pm.

	RADIACIÓN SOLAR (Medidas 18/01/2017)												
Hora	[watt/m ²]	Prom.	Hora	[watt/m ²]	Prom.	Hora	[watt/m ²]	Prom.	Hora	[watt/m ²]	Prom.		
	199			595			667			377			
	210			590	586,8	m.	676			376			
. m.	210	205,4	. m.	586			680	679	m.	376	376,2		
2:00 p. m.	210		2:50 p. m.	584		:40 p. m.	683		2:30 p. m.	376			
12:(198		12:5	579		1:4(689		2:3(376			
	202			289			757			433			
	200			289			775			435			
[2:10 p. m.	201	201,6	m.	288	288,4	m.	818	820,4	2:40 p. m.	435	434,0		
10 p	202		1:00 p. m.	289		1:50 p. m.	861			434			
12:	203			287			891			433			
	627			253	252,6	2:00 p. m.	539	535,6	2:50 p. m.	423			
	587		1:10 p. m.	252			540			425			
12:20 p. m.	541	566,6		252			534			425	424,6		
20 p	524			253			533			425			
12:2	554		1:1(253			532			425			
	379			278			612			631			
	381			279			613			631			
. m.	382	381,6	ï.	279	278,8	Ë.	611	611,4	E.	632	631,6		
[2:30 p. m.	383		1:20 p. m.	279		2:10 p. m.	611		3:00 p. m.	632			
12:3	383		1:20	279		2:1(610		3:00	632			
	863			279			688		PRON	MEDIOS [w	vatt/m ²]	IUV	
	765			381			676		12:00-	- 1:00 PM	420,03	3	
m.	699	709,8	n.	388	377,4	n.	671	670	1:00-	2:00 PM	461,74	4	
2:40 p. m.	626		1:30 p. m.	410		2:20 p. m.	664		2:00-	3:00 PM	526,20	4	
12:4	596		1:30	429		2:20	651		TOTA	AL	475,36	4	

La radiación promedio en el transcurso de las horas empleadas para el tratamiento fotocatalítico fue de 475,36 [watt/m2]. La mayor radiación solar obtenida en el día fue a las 1:50 pm, con una radiación solar de 820,40 [watt/m2], mientras que la

menor radiación solar obtenida fue a las 12:10 pm, con un valor de 201,6 [watt/m2]. El índice ultravioleta durante el tiempo del tratamiento fue variado alcanzó valores de 2 como mínimo y existieron intervalos de tiempo como 12:40 pm a 12:50 pm, y a partir de las 1:30pm, se presentó un ascenso en el IUV llegando incluso a 6, categorizado como alto. Finalmente se promedió un IUV de 4 (moderado). En la Figura 46, se muestra los índices ultravioletas en cada hora del día.



Figura 46. Comportamiento del IUV, 10/01/2017.

Los análisis del tratamiento del agua muestran una disminución final del cromo total de 8,92%. En la Tabla 35, se visualiza que, en los últimos 30 minutos del tratamiento, se da el mayor porcentaje de remoción en el tratamiento, con un valor de 2,70%, esto es debido a que, durante el día del tratamiento, en este intervalo de tiempo, las condiciones meteorológicas fueron las mejores, existiendo un IUV de 5. Las condiciones meteorológicas y climáticas en el día de la práctica fueron muy diferentes al primero y al segundo tratamiento, en ellos se ve que la radiación solar y el IUV, aumenta y disminuye, respectivamente, comparando las mediciones obtenidas en el tercer tratamiento, se observa que la oxidación o la remoción del contaminante es intermedia, debido al modo de activación que presenta la superficie del TiO_2 con los rayos solares. En las Figura 47 y Figura 48 se describe el comportamiento de cromo durante el tratamiento fotocatalítico.

Tabla 35. Remoción de cromo total, 18/01/2017.

Tiempo	Concentración inicial de cromo total	Concentración final de cromo total	% de remoción de cromo total	% remoción en intervalo de tiempo
0 min	1568,8	1568,8	0,00	0,00
0-10 min	1568,8	1568	0,05	0,05
10-20 min	1568	1559,2	0,61	0,56
20-40 min	1559,2	1556,8	0,76	0,15
40-60 min	1556,8	1549,6	1,22	0,46
60-90 min	1549,6	1523,2	2,91	1,68
90-120 min	1523,2	1508,8	3,82	0,92
120-150 min	1508,8	1471,2	6,22	2,40
150-180 min	1471,2	1428,8	8,92	2,70

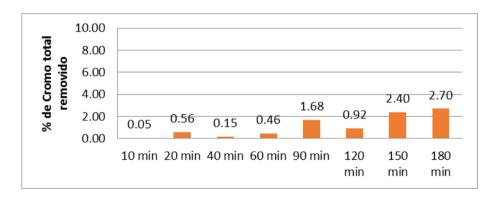


Figura 47. Porcentajes de remoción de cromo total, por intervalos de tiempo 18/01/2017.

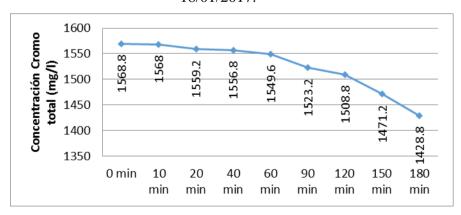


Figura 48. Tendencia presente en la remoción de cromo total, 18/01/2017.

Finalmente, y considerando la duración del tratamiento de 3 horas para cada una de las pruebas realizadas en el fotocatalizador, resulta de relevancia el IUV para el tratamiento fotocatalítico heterogéneo con TiO_2 en aguas residuales de curtiembres, en la Figura 49, se presenta la relación existente entre el porcentaje de remoción de cromo total con el IUV promedio presentado en cada experimentación. A pesar, de los altos porcentajes de remoción de cromo total existentes en condiciones de IUV mayores a 5, por el proceso de oxidación heterogénea, se debe mencionar que en la fase experimental de la remediación de aguas residuales de este tipo de industrias el área de contacto del efluente con el IUV es demasiado corta la superficie del fotocatalizador.

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

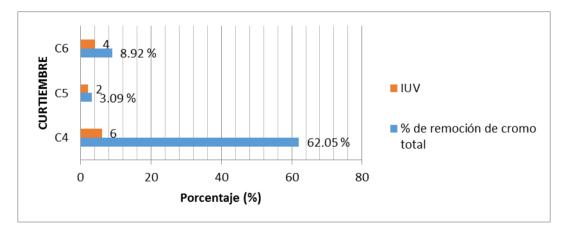


Figura 49. Porcentaje de remoción en cada curtiembre e IUV correspondiente.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

- Efectuado el monitoreo y muestreo de las aguas residuales de las curtiembres seleccionadas aleatoriamente, se ha podido constatar que los efluentes emitidos en sus distintos procesos (ribera, curtido, recurtido y acabado) por este tipo de industrias, están fuera de la norma permitidas por la legislación ambiental vigente en Ecuador (TULSMA).
- Una vez realizada la actualización del catastro de las curtiembres se ha podido determinar un incremento del 63% en un periodo de dos años, en actividades de curtiembres artesanales, por lo cual, como parte del proyecto de investigación se presenta una guía actualizada para la autoridad competente, facilitando las inspecciones al proporcionar coordenadas UTM 17 S de cada curtiembre, además datos de la parroquia y la vía de referencia. También, registra datos controversiales respecto al tipo de curtiembre al que pertenece, siendo en su mayoría Artesanales.
- Para el tratamiento de remediación de las aguas residuales de curtiembres por fotocatálisis heterogénea con TiO2, es necesario conocer la cantidad de radiación ultravioleta en la zona de estudio por lo cual, se tomaron los datos de heliofanía registrados en el país (INAMHI). Se aplica el modelo presentado por la OMS, para estimar el IUV. Presentando una serie de mapas para el periodo 2004-2014 en Ecuador.

• Utilizar Ti O₂ como catalizador, resulta favorable para remover cromo total, disminuye en alto porcentaje la concentración del parámetro en estudio, en un periodo corto de tiempo, siempre que exista radiación ultravioleta necesaria para la activación del catalizador, esto queda demostrado en las prácticas experimentales de tratamiento fotocatalítico heterogéneo realizadas en el prototipo colector cilíndrico parabólico (CCP).

5.2. RECOMENDACIONES

- La autoridad Ambiental en el cantón Ambato debe exigir informes semestrales de calidad de agua residual, por cuanto, al existir un incremento de curtiembres artesanales también se da un incremento en las descargas del agua residual, ya que este tipo de industrias realiza tratamientos no tecnificados.
- Considerar la información levantada de las curtiembres para tomar medidas por parte de la autoridad competente, brindando capacitación en aspectos productivos, legales, ambientales y comerciales.
- Pensar en estudios posteriores donde se considere cada hora del día por separado, ya que existen periodos de tiempo con valores de índice ultravioleta inferiores y superiores a los promedios obtenidos en esta investigación, por ende, existen horas pico (11:00 am a 1:00 pm), donde el IUV llega a valores de extremadamente alto, lo que mejora las condiciones para la activación del catalizador TiO_2 , repercutiendo directamente en los porcentajes de remoción del cromo total. Además, tener mayor cuidado por parte de la población para protegerse del sol, esto dependerá del tipo de piel, ubicación geográfica, condiciones meteorológicas y hora del día.
- Se sugiere continuar con la experimentación de tratamientos fotocatalíticos que utilizan como fuente de activación al sol para el tratamiento de aguas

residuales en diversos parámetros, enfocándose en la radiación UV disponible al momento de la práctica y en los intervalos de tiempo empleados para cumplir con la normativa ambiental vigente (TULSMA) en Ecuador.

5.3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Angstrom A. (1924). Solar and terrestrial radiation. Report to the international commission for solar research on actinometric investigations of solar and atmospheric radiation. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 121-126.
- Avery, H. (1982). Avery, H. E. (Cinética química básica y mecanismos de reacción. .

 Reverté.
- Bezama, A. & Márquez, F. . (2007). Recuperación de reactivos de los efluentes de curtiembres: experiencias a nivel laboratorio y plantas piloto. . Santiago de Compostela, España. .
- Blanco, J. (2002). Desarrollo de Colectores Solares sin Concentración para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua.
- Blanco, S. et al. (2006). Purificación de aguas por fotocatálisis heterógenea. Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte.
- Castro B., Portilla A. (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: Universidad Católica del Ecuador.
- Chang, W. (2002). Química. . Colombia: McGraw Hill.
- Coker, A. (2001). Modeling of chemical kinetics and reactor design (Vol. 1).

- CONAMA. (1999). Guía para el control y prevención de la Contaminación industrial: Curtiembre. Santiago de Chile. Santiago de Chile.
- Curcó, D., Malato, S., Blanco, J. & Gimenez, J. (1996). Photocatalysis and Radiation Adsorcion in a Solar Plan . 199-217.
- Da Costa, A. C. (1994). Bioabsorção de Metais-Algas. Brasil: CETEM.
- Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea. cap, 1.
- Domínguez, A. (10 de 11 de 2016). ¿Qué es el wet blue en el cuero? y ¿Cómo se produce? Obtenido de Blogdelcalzado.com: https://blogdelcalzado.com/2012/02/19/que-es-el-wet-blue-en-el-cuero-y-como-se-produce/
- Fonseca, L. & Berrocal, L. (2004). *Cinética Química Aplicada a Los Procesos de Descomposición de Los Fármacos*. Costa Rica: Editorial de la Universidad de Costa Rica "Rodrigo Facio".
- General, C., Emmer, V., & del Campo, M. . (2014). *Guía de Producción Más Limpia* en el Sector Curtiembres. . Montevideo, Uruguay.
- Glaze, W., Kang, J. & Chapin, D. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. Taylor & Francis Group.
- Gómez, L., & Sarria, V. (2009). Fotodegradación heterogénea de bisfenol A en agua con dióxido de titanio. . *Química Nova*, 32(5), 1164-1169.
- Gueymard, C. (2004). The sun's total and spectral irradiance for solar energy applications and solar radiation models, Solar Energy. 423-453.
- Higuera O. F, Garcia S. (2002). Reducción del cromo contenido en efluentes líquidos de la industria del cuero, mediante un proceso adsorción-desorción con algas marinas. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.

- Hoffman, S. et al. (1994). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. California, Estados Unidos: American Chemical Society.
- ISO 17166. (2000). EErythema Reference Action Spectrum and Standard Erythema Dose. Vienna, Austria: CIE S 007-E.
- Izquierdo, J. F., & Torres, J. F. I. (2004). Cinética de las reacciones químicas. *Edicions Universitat Barcelona*., Vol. 16.
- Izquierdo, J., & Torres, J. (2004). *Cinética de las reacciones químicas (Vol. 16)*. . Barcelona, España: Edicions Universitat Barcelona.
- Levenspiel, O. (2002). Ingeniería de las reacciones químicas. Barcelona: Reverté.
- Levenspiel, O. (2002). Ingeniería de las reacciones químicas. España: Reverté.
- Lin, W., Wei, C. & Rajeshwar, K. (1993).
- López, P. (2011). Los costos ambientales y el desarrollo sustentable del sector curtiembre de la ciudad de Ambato provincia de Tungurahua. Ambato: Universidad Técnica de Ambato.
- Lorber, K., Conrad, C., Márquez, F., Muñoz, M., Bornhardt, C., Méndez, R. & Rivela, B. (2007). Análisis de los flujos de materia en las industrias de Curtido. Ciencia e Ingeniería Neogranadina, 64-79.
- Madronich S., Flocke S. (1997). Theoretical estimation of biologically effective UV radiation at the earths surface solar Utraviolet Radiation. *Springer*, 23-48.
- Marques, P., Rosa, F., Mendes, F., Collares, M., Blanco, J. & Malato, S. (1996). Wastewater Detoxification of organic and inorganic toxic compounds with solar collectors. *desalination*, 213-220.
- Martínez-Plaza, D. (2001). Materials treatment at solar furnaces. *Industrial* applications of solar chemistry, Ciemat.
- Méndez, R.; Vidal, G.; Lorber, k. & Marquez, F. (2007). *Producción limpia en la industria de Curtiembre*. Santiago de Compostela.

- Mosquera, A., Campos, J, Vidal, G., & Méndez, R. (2007). Efluentes líquidos de curtidurías: parámetros de Caracterización y de operación de las unidades Biológicas de depuración. . Santiago de Compostela, España.
- Muñoz, M. & Hidalgo, D. (2007). Evaluación de tratamientos primarios de los efluentes De pelambre y curtido para su posible reutilización. Quito, Ecuador.
- OMS. (2003). Índice IV Solar Mundial Guía práctica. Los valores del IUV se dividen en categorías de exposición. Organización Mundial de la Salud.
- Ortiz, I., & Canacas, R. (2009). Diseño y construcción de un reactor a escala de planta piloto para el tratamiento fotocatalítico de azul de metileno y cromo VI en aguas. El Salvador.
- Osinsky, D., Baker, D., Braid, P., Conradi, F., Portich, P., Stern, F. & Spiegel, J. (2006). *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo. Cuero, Pieles y Calzado*. VirtualPro. Obtenido de http://www.revistavirtualpro.com/download/enciclopedia-de-salud-y-seguridad-en-el-trabajo-cuero-pieles-y-calzado-.pdf
- Peñafiel R., Alarcón C. (2014). Tratamiento de aguas residuales provenientes de la fase de teñido de la curtiembre mediante un sistema físico-químico basado en la oxidación avanzada con la ayuda del semiconductor TiO2 en presencia de luz UV. Quito: Universidad San Francisco de Quito.
- Rayleigh, L. (1871). On the light from the sky, its polarization and colour. . 274-279.
- Riordan, C., Hulstrom, R. & Myers, D. . (1990). Influences of Atmospheric Conditions and Air Mass on the Ratio of UV to Total Solar Radiation. *Solar Energy Research Institue*.
- Rivela, B., Bornhardt, C., Lorber, K., Vidal, G. & Méndez, R. (2007). Caracterización ambiental de una planta de curtidos. Santiago de Compostela.
- Rivera, J. (2006). El residuo líquido de las curtiembres estudio de caso: Cuenca alta del río Bogotá. Bogotá: Revista Ciencia e Ingeniería Neogranadina.
- Romero, M., Zarza, E. & Blanco, M. (2001). Centrales Eléctricas Termosolares.

 Tecnologías Energéticas e Impacto Ambiental. McGraw-Hill.

- Rosero C., Merchán J. (2015). Planta de tratamiento de efluentes para los procesos del área húmeda en la Tenería Inca Cia. Ltda en la Ciudad de Ambato.

 Ambato: Universidad Técnica de Ambato. Facultad de Ingeniería en Sistemas, Electrónica e Industrial. Carrera de Ingeniería Industrial en Procesos de Automatización.
- Sliney, D. (1972). The merits of an envelope action spectrum for ultraviolet radiation exposure criteria. . 644-653.
- Suárez, I. (2012). Gestión Ambiental en una Curtiembre Artesanal Estudio de Caso Curtiembre Andaluz. Quito: Ingenieria Civil y Ambiental (ICA), Escuela Politecnica Nacional.
- Ureña J., Grefa G. (2012). Sistema de producción más limpia para el manejo de efluentes en el laboratorio de pruebas físicas de cuero de la Asociación Nacional de Curtidores del Ecuador ANCE. Ambato: Universidad Técnica de Ambato. Facultad de Ingeniería en Sistemas, Electrónica e Industrial. Carrera Ingeniería Industrial en Procesos de Automatización.
- Vázquez, J., Rodríguez, S., & Alba, A. (2003). Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar. . *Universidad de Almería CIEMAT*.
- Veselý, M., Ceppan, M., Brezová, V. & Lapcík, L. (1991). Photocatalytic degradation of hydroxyethylcellulose in aqueous PtTiO2 suspension. *Journal of photochemistry and photobiology a: Chemistry.*, 399.
- Vidal, G. & Méndez, R. (2007). La industria del curtido: estado actual y tendencias futuras. 09-20.
- WORLD BANK GROUP. (2007). Pollution Prevention and Abatement Handbook Tanning and Leather Finishing.
- World Meteorological Organization. (1981). Meteorological aspects of the utilization of solar radiation as an energy source. Geneva, Switzerland.
- Zapata, F. (2016). Método de fotocatálisis aplicado para el tratamiento de aguas residuales de una industria textil.

- Zerefos, C. & Bais, A. (s.f.). Solar Ultraviolet Radiation, Modelling, measurements and effects. . *Nato Asi Series, Series I: Global environmental Change*.
- Zywicki, B., Reemtsma, T. & Jekel, M. (2007). cccAnálisis de curtientes vegetales comerciales mediante Cromatografía líquida de alta resolución en fase Reversa con ionización de electrospray acoplada a Espectrometría de masas y su determinación en aguas Residuales. . Santiago de Compostela, España.