

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



**"DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR A ESCALA
DE PLANTA PILOTO PARA EL TRATAMIENTO
FOTOCATALÍTICO DE AZUL DE METILENO Y CROMO VI
EN AGUAS"**

PRESENTADO POR:

IRIS MARISOL ORTIZ PORTILLO

AURA CRISTINA RODRÍGUEZ CANACAS

PARA OPTAR AL TITULO DE:

INGENIERA QUÍMICO

CIUDAD UNIVERSITARIA, SEPTIEMBRE DE 2009.

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR :

MSc. RUFINO ANTONIO QUEZADA SÁNCHEZ

SECRETARIO GENERAL :

LIC. DOUGLAS VLADIMIR ALFARO CHÁVEZ

FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

DECANO :

ING. MARIO ROBERTO NIETO LOVO

SECRETARIO :

ING. OSCAR EDUARDO MARROQUÍN HERNÁNDEZ

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

DIRECTOR :

ING. FERNANDO TEODORO RAMÍREZ ZELAYA

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Trabajo de Graduación previo a la opción al Grado de:

INGENIERA QUÍMICO

Título :

**"DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR A
ESCALA DE PLANTA PILOTO PARA EL TRATAMIENTO
FOTOCATALÍTICO DE AZUL DE METILENO Y CROMO VI
EN AGUAS"**

Presentado por :

**IRIS MARISOL ORTIZ PORTILLO
AURA CRISTINA RODRÍGUEZ CANACAS**

Trabajo de Graduación Aprobado por:

Docentes Directores :

**M.Sc. e INGRA. TANIA TORRES RIVERA
INGRA. ANA CECILIA DÍAZ DE FLAMENCO**

San Salvador, Septiembre de 2009

Trabajo de Graduación Aprobado por:

Docentes Directores :

M.Sc. e INGRA. TANIA TORRES RIVERA

INGRA. ANA CECILIA DÍAZ DE FLAMENCO

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a Dios por nuestro trabajo de investigación, por los buenos resultados que hemos obtenido y por todos aquellos logros que seguiremos obteniendo.

Agradecemos a nuestros Padres, por apoyarnos durante toda nuestra carrera, por animarnos a conseguir lo que queremos y ayudarnos cuando lo necesitábamos.

Agradecemos a Nuestras Docentes Directoras, Ingeniera Cecilia de Flamenco e Ingeniera Tania Torres, por dirigirnos en este trabajo, por habernos apoyado en nuestros objetivos y por su cariño.

Agradecemos al Ingeniero Salomón Torres, de Ingeniería Mecánica, por ser nuestro asesor adjunto, ya que aprendimos mucho de sus conocimientos sobre energía solar aportando en gran manera al diseño del fotoreactor.

Agradecemos al Ingeniero Teodoro Ramírez Director de la Escuela de Ingeniería Química por ayudarnos a conocer los procedimientos necesarios y por su interés continuo sobre nuestro trabajo.

Agradecemos a Johnny Ardón, por su amistad, cariño y por toda su ayuda en la construcción del reactor fotocatalítico.

Agradecemos a cada uno de los docentes de la Escuela de Ingeniería Química ya que todos contribuyeron a nuestra formación académica y a motivarnos para superarnos cada día más.

Agradecemos a Lupita por su ayuda en todos los trámites que tuvimos que realizar, por su dedicación en su trabajo y por su cariño hacia los alumnos de la escuela.

Agradecemos a cada uno de nuestros amigos y compañeros de la carrera, lo más importante es unirse y salir adelante juntos, muchas gracias por su compañía, por animarnos unos a otros y disfrutar la carrera juntos.

Iris Ortiz & Aura Rodríguez

DEDICATORIA

A **Dios** primeramente por darme la vida y haberme bendecido de gran manera con mi familia y amigos, que llenan de amor y comprensión todos los días de mi vida. Por escuchar todas mis oraciones, por haberme socorrido y acompañado, por brindarme sabiduría necesaria para la realización de mis estudios, bendecirme y cuidarme en todo momento de mi vida.

A mis padres **David Ortiz Soriano** y **Lorena Portillo de Ortiz**, por todo su amor, apoyo, comprensión y sacrificio incondicional e ilimitable, para que pudiera concretar nuestro sueño, por darme los ánimos necesarios para seguir siempre adelante y hacer de mi una persona de bien.

A mi hermano **Jesús Emerson Ortiz Portillo**, de quien estoy muy orgullosa y es un gran ejemplo de superación para mí, te quiero muchísimo y a su esposa **Bessy Anabel Lopez de Ortiz**, por acompañarme durante todo este tiempo y brindarme su apoyo, cariño y comprensión incondicional.

A mi abuela **Rosa Mancía de Portillo**, por todas sus oraciones para que lograra mis objetivos y por su cariño infinito.

A **Johnny Ardon** por todo su cariño, apoyo y comprensión. Por acompañarme en todo momento y darme ánimos y fuerza para seguir adelante.

A mi compañera de tesis y amiga **Aura Cristina Rodríguez Canacas**, por su amistad y confianza de que podíamos lograrlo juntas, así como, por su apoyo y cariño, te quiero muchísimo y que Dios te Bendiga.

A todos mis **Amigos(as)** Sara Tadeo, Raquel Torres, Rosa, Rosmeri, Gersón, Guadalupe, Neftalí, Hada, Georgina, Astrid, Karen Ivonne, Karen Zenaida, Oscar Mendoza, Cristian, Marcelino, Carolina, Cecilia, Nelcy, Celeste, Roberto, Marilyn, Silvia Cornejo, Aquino, por su amistad y por haberme acompañado en esta travesía, que estuvo llena de momentos felices y también momentos difíciles, por estar ahí siempre cuando los necesite, brindándome su apoyo, cariño y comprensión.

A mis Docentes Directoras **Ingra. Tania Torres** e **Ingra. Ana Cecilia Díaz de Flamenco**, por guiarnos en nuestro camino para la elaboración del trabajo de graduación, por toda su dedicación y apoyo, por ser un ejemplo a seguir del esfuerzo constante, acompañado con mucho cariño y sacrificio con un noble objetivo la superación de sus alumnos, muchas gracias y que Dios los bendiga.

A los **Docentes de la Escuela de Ingeniería Química**, por compartir todos sus conocimientos técnicos y esforzarse de una manera sorprendente para que nosotros los asimilemos, por toda su paciencia y dedicación. Por darnos la oportunidad de estar cerca de ustedes muchas gracias, sigan adelante con esta noble labor y que Dios los Bendiga a todos.

A todas las personas que actualmente no están cerca de mí, pero que contribuyeron a que yo pudiera realizar mi sueño y que este logro los llena de alegría.

Un fuerte abrazo.

Iris Marisol Ortiz Portillo.

DEDICATORIA

Tanto esta investigación, como toda mi carrera está dedicada al Señor quien me ha llevado a reconocer que es Su bondad y Su gracia sobre mi vida la que genera todos mis éxitos, por lo que al comenzar esta carrera la ofrecí a Dios y todo lo que soy y seré es por Él.

“Porque en Él fueron creadas todas las cosas, las que hay en los cielos y las que hay en la tierra...todo fue creado por medio de Él y para Él. Y Él es antes de todas las cosas, y todas las cosas en Él subsisten”
Colosenses 2:16-17

Les dedico este trabajo a mis padres Juan Rodríguez y Edelmira Canacas de Rodríguez, por apoyarme y por tener su confianza de que lograría alcanzar este momento, gracias mami por todos tus cariños y tus detalles conmigo mientras estudiaba por las noches, jamás lo olvidaré... siempre marcaste mi vida de la Universidad, te amo!!

A mis hermanos Víctor y Edwin, porque siempre he disfrutado compartir y estar con ellos, y la diferencia de los momentos especiales con mi familia ha sido por ellos.

A mi abuelita Jacoba de Canacas, por su cariño, y mi abuelito Vicente Rodríguez, ambos son muy especiales para mí. A mis tías Caty Canacas y Mary Canacas de Soto por el apoyo y el interés por mí, que me ha ayudado durante mi carrera.

A mi compañera y amiga Iris Marisol, con quien me he divertido y he trabajado hombro a hombro durante los dos últimos años, gracias Iris por tu genial amistad y le doy gracias a Dios porque trabajamos juntas y por el tiempo que nos ha permitido juntas. Te quiero muchísimo. A Johnny por todo su apoyo, ayuda y comprensión mientras realizábamos este trabajo, no dudo que eres un ingeniero químico honorario, te quiero, gracias John!

A mis docentes directoras Ing. Tania Torres e Ing. Cecy de Flamenco, muchas gracias por cada una de las sugerencias, por enseñarnos muchas cosas durante la carrera y dirigirnos a través de este trabajo, con mucho cariño, esto es para ustedes. Al Ing. Salomón Torres por dedicarnos un espacio de su tiempo y asesorarnos con el reactorcito, gracias!

A mis amigos de la U, Jass y Nidia (caramelito), Lucho, Rob, Clest, Cristian, Pav, Sofi, son muchos y muchas los que hay que mencionar, Zayra, Mario, Yami, porque la U fue diferente y tuvo momentos diferentes por ustedes, los quiero tanto!!.

A Fernando, te agradezco por animarme al realizar este trabajo, y por permitirme compartir contigo cada día de los ensayos una historia diferente. Te amo muchísimo. Y a cada uno de mis amigos, Abby, Anita, Yessy, Evelyn, entre todos mis amigos, los quiero muchísimo a todos!!

A cada uno de aquellos que creyeron en la culminación de nuestro trabajo de investigación y que nos apoyaron y se alegraron con nosotras, muchísimas gracias!! ¡¡¡Dios les bendecirá enormemente!!!

Aura Cristina Rodríguez Canacas

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	ix
CAPÍTULO 1. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN	1
1.1. OBJETIVO GENERAL	1
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	1
1.3. ALCANCES	2
1.4. LIMITACIONES	2
1.5. JUSTIFICACIÓN	3
1.6. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
1.7. <i>Descontaminación De Aguas Mediante Fotocatálisis Heterogénea Solar</i>	4
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.	7
2.1. <i>Diagnóstico de la Problemática de la Contaminación del Agua En El Salvador</i>	7
2.1.1. <i>Descripción de la Valoración de Calidad de Aguas en las diez Regiones Hidrográficas del país</i>	8
2.1.2. <i>Riesgo por contaminación de aguas superficiales</i>	15
2.1.3. <i>Clasificación de las industrias según sus vertidos</i>	16
2.1.4. <i>Efluentes líquidos de algunas industrias según su origen</i>	16
2.1.5. <i>Caracterización de Aguas residuales según el proceso industrial</i>	20
2.1.5.1. <i>Industria Papelera</i>	20
2.1.5.2. <i>Industria Textilera</i>	21
2.1.5.3. <i>Industria Avícola</i>	22
2.1.5.4. <i>Industria De Mariscos</i>	23
2.1.5.5. <i>Industria de Beneficio de Café</i>	24
2.1.5.6. <i>Industria de Ingenio Azucarero</i>	25
2.1.5.7. <i>Industria de Tenería</i>	26
2.1.5.8. <i>Industria de Medición Química (Laboratorios De Ensayo)</i>	27
2.1.6. <i>Tipos de tratamiento de aguas residuales en El Salvador</i>	30
2.1.6.1. <i>Tratamientos de aguas residuales utilizados en la Agro-Industria</i>	30
2.1.6.2. <i>Tratamientos de aguas residuales utilizados en la Industria</i>	31
2.1.6.3. <i>Tratamientos de aguas residuales utilizados en la Industria y Agroindustrias, PROARCA/PCI</i>	32
2.2. <i>Fotocatálisis Solar</i>	33
2.2.1. <i>Generalidades de la Fotocatálisis Homogénea, Foto-Fenton</i>	34
2.2.2. <i>Generalidades de la Fotocatálisis heterogénea</i>	37
2.2.3. <i>Mecanismo de reacción en la fotocatalisis heterogénea por excitación directa del semiconductor</i>	38
2.2.4. <i>Procesos primarios del mecanismo de destrucción de contaminantes orgánicos con TiO₂ como catalizador</i>	41
2.2.5. <i>Naturaleza del radical hidroxilo</i>	44
2.2.6. <i>Catalizadores</i>	47
2.2.6.1. <i>Características de los catalizadores</i>	48
2.2.7. <i>TiO₂ como catalizador inmovilizado</i>	49
2.2.8. <i>Fotocatalizador en forma de película</i>	50

2.2.8.1.	Preparación de películas	50
2.2.8.1.1.	Métodos que utilizan suspensiones en fase líquida	51
2.2.8.2.	Métodos de depósito de películas al sustrato	52
2.2.8.2.1.	Dip-coating	53
2.2.8.2.2.	Spin-coating	54
2.2.9.	<i>Fotocatalizador disperso en el volumen del soporte (sustrato).</i>	56
2.2.10.	<i>Selección de sustratos.</i>	56
2.2.10.1.	Vidrio, sílice fundida y cuarzo.	57
2.2.10.2.	Metales (acero inoxidable, aluminio y titanio).	58
2.2.11.	<i>Interacción sustrato TiO₂.</i>	59
2.2.12.	<i>Métodos de depósito recomendados de acuerdo al sustrato</i>	60
2.2.13.	<i>Mecanismo de activación del Dióxido de Titanio como fotocatalizador.</i>	60
2.2.14.	<i>Factores que modifican la actividad catalítica.</i>	61
2.3.	<i>Radiación Solar</i>	62
2.4.	<i>Reactores Para Fotocatálisis Solar.</i>	66
2.5.	<i>Tipos de reactores fotocatalíticos.</i>	69
2.5.1.	Reactores con recirculación	69
2.5.1.1.	Reactor de recirculación de geometría rectangular	70
2.5.1.2.	Reactores con recirculación y sistema de aireación.	70
2.5.2.	Reactor de mezcla completa (CSTR).	71
2.5.3.	Reactor anular con sistema de canastas (ASBR).	72
2.5.4.	Reactor anular con doble iluminación.	73
2.5.5.	Reactores con colectores solares cilindro-parabólicos (PTCs)	73
2.6.	<i>Reactores con colectores solares sin concentración (o colectores de un sol de concentración)</i> ... 74	
2.6.1.	Reactor de Placa plana o cascada.	75
2.6.2.	Reactor de Placa plana hueca.	76
2.6.3.	Reactores Tubulares.	76
2.6.4.	Reactor de Balsa superficial	77
2.7.	<i>Colectores cilindro parabólicos compuestos (CPCs).</i>	77
2.8.	<i>Reactor fotocatalítico solar en cascada.</i>	79
2.9.	<i>Aplicaciones de los reactores fotocatalíticos.</i>	80
2.9.1.	<i>Degradación de Plaguicidas.</i>	81
2.9.2.	<i>Tratamiento de Residuos Convencionales Y Radiactivos de Baja Actividad de La Industria Nuclear.</i>	87
2.9.3.	<i>Tratamiento de Residuos Líquidos de La Industria de Celulosa Y Textil.</i>	87
2.9.4.	<i>Desinfección de Agua.</i>	88
2.10.	<i>Tratamiento fotocatalítico solar de aguas residuales en la industria química</i>	89
2.10.1.	<i>Reducción fotocatalítica de Cromo VI a Cromo III</i>	90
2.10.2.	<i>Degradación fotocatalítica de colorantes.</i>	92
2.10.3.	<i>Degradación del Azul de Metileno.</i>	94
2.10.3.1.	Generalidades del Azul de Metileno.	95
2.10.3.2.	Usos del azul de metileno	96
2.10.3.3.	Fotocatálisis aplicada al tratamiento del azul de metileno	99
2.10.3.4.	Mecanismo de degradación del Azul de Metileno	100
2.11.	<i>Variables Que Afectan El Proceso Fotocatalítico.</i>	100
2.11.1.	<i>Importancia del Oxígeno.</i>	100
2.11.2.	<i>Efectos de Adsorción.</i>	102
2.11.3.	<i>Cinéticas de Langmuir-Hinshelwood.</i>	104

2.11.4.	<i>Efectos del pH.....</i>	107
2.11.5.	<i>Efectos de la temperatura.....</i>	109
2.11.6.	<i>Sensitización.....</i>	109
2.11.7.	<i>Pre tratamiento y dispersión de semiconductores.....</i>	110
2.11.8.	<i>Preparación del fotocatalizador.....</i>	110
2.11.9.	<i>Perturbación de la Superficie.....</i>	111
2.11.10.	<i>Sales.....</i>	111
2.11.11.	<i>Codeposición de Metales.....</i>	112
2.11.12.	<i>Dopantes.....</i>	113
CAPÍTULO 3.	DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL REACTOR A ESCALA DE PLANTA PILOTO Y EVALUACIÓN DE LOS FACTORES QUE AFECTAN LOS PROCESOS DE DEGRADACIÓN O REDUCCION FOTOCATALITICA DE AZUL DE METILENO Y DEL CROMO VI.	116
3.1.	<i>Diseño y Construcción del reactor fotocatalítico solar a escala planta piloto.....</i>	117
3.2.	<i>Selección de equipos.....</i>	119
3.3.	<i>Estructura del reactor de placas.....</i>	121
3.4.	<i>Placas con TiO₂ soportado.....</i>	122
3.4.1.	<i>Método de deposición del fotocatalizador TiO₂.....</i>	122
3.5.	<i>Equipo de Alimentación.....</i>	124
3.6.	<i>Costos de Materiales de Construcción.....</i>	125
3.7.	<i>Operación del Sistema.....</i>	127
3.8.	<i>Descripción del proceso de operación del reactor fotocatalítico.....</i>	127
3.8.1.	<i>Proceso de Operación para la degradación de Azul de Metileno.....</i>	128
3.8.2.	<i>Proceso de Operación para la Reducción de Cromo VI a Cromo III.....</i>	130
3.8.3.	<i>Período operacional del sistema fotocatalítico.....</i>	132
3.9.	<i>Diagrama de flujo del proceso.....</i>	133
3.10.	<i>Distribución en planta.....</i>	134
3.10.1.	<i>Reactor Fotocatalítico.....</i>	135
3.11.	<i>Evaluación del funcionamiento del fotoreactor.....</i>	140
3.11.1.	<i>Diseño del experimento para evaluar el efecto de factores sobre la degradación del azul de metileno.....</i>	140
3.11.2.	<i>Diseño del experimento para evaluar el efecto de factores sobre la reducción del cromo VI.....</i>	142
3.12.	<i>Técnica de análisis uv/visible para medición de la variable respuesta del Azul de metileno y del Cromo VI.....</i>	144
3.12.1.	<i>Ley De Bourguer-Lambert-Beer.....</i>	144
3.12.2.	<i>Fundamentos de Espectrofotometría.....</i>	146
3.12.3.	<i>Aplicaciones de la Espectrofotometría Visible y Ultravioleta.....</i>	147
CAPÍTULO 4.	ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO Y LA REDUCCIÓN DE CROMO VI.	148
4.1.	<i>Análisis de funcionamiento del reactor para la degradación del azul de metileno.....</i>	148
4.1.1.	<i>Análisis de la significancia de los factores sobre la disminución de la concentración de Azul de Metileno.....</i>	149
4.1.2.	<i>Superficie Respuesta estimada para Azul de Metileno.....</i>	156
4.2.	<i>Análisis de funcionamiento del reactor para la reducción del cromo VI a cromo III.....</i>	157
4.2.1.	<i>Análisis de la significancia de los factores sobre la disminución de la concentración de Cromo VI.....</i>	158
4.2.2.	<i>Superficie Respuesta estimada para la concentración de Cromo VI.....</i>	165

4.3. <i>Manual de uso e Instalación del reactor fotocatalítico.....</i>	166
4.4. <i>Manual de Instalación del equipo.</i>	166
4.4.1. Partes que conforman el sistema de tratamiento fotocatalítico	166
4.4.2. Partes que conforman el sistema de tuberías.....	168
4.4.3. Esbozo del reactor fotocatalítico	171
4.4.4. Recomendaciones de uso del sistema de tratamiento fotocatalítico.....	171
4.5. <i>Manual de Mantenimiento del reactor fotocatalítico.....</i>	173
RESULTADOS	175
RECOMENDACIONES	177
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	179
ANEXOS	189

INDICE DE TABLAS

CAPITULO 2

Tabla 2. 1. Descripción de la valoración de Calidad de Agua de la Región Hidrográfica A	8
Tabla 2. 2 Descripción de la valoración de Calidad de Agua de la Región Hidrográfica B	9
Tabla 2. 3 Descripción de la valoración de Calidad de Agua de la Región Hidrográfica C	10
Tabla 2. 4 Descripción de la valoración de Calidad de Agua de la Región Hidrográfica D	10
Tabla 2. 5 Descripción de la valoración de Calidad de Agua de la Región Hidrográfica E	11
Tabla 2. 6 Descripción de la valoración de Calidad de Agua de la Región Hidrográfica F	12
Tabla 2. 7 Descripción de la valoración de Calidad de Agua de la Región Hidrográfica G	12
Tabla 2. 8 Descripción de la valoración de Calidad de Agua de la Región Hidrográfica H	13
Tabla 2. 9 Descripción de la valoración de Calidad de Agua de la Región Hidrográfica I	14
Tabla 2. 10 Descripción de la valoración de Calidad de Agua de la Región Hidrográfica J	14
Tabla 2. 11 Valoración general de la calidad del agua por aptitudes de uso	15
Tabla 2. 12 Listado de industria y agroindustria registradas según el CIU, en El Salvador.	18
Tabla 2. 13 Industria Papelera, departamento de la Libertad	20
Tabla 2. 14 . Industria Textilera departamento de la Libertad	21
Tabla 2. 15 Industria Avícola departamento de la Libertad.	22
Tabla 2. 16 Industria enlatadora de Mariscos, departamento de la Unión.	23
Tabla 2. 17 Industria de Beneficio de Café, departamento de Santa Ana.	24
Tabla 2. 18 Industria de Ingenio Azucarero, departamento de San Miguel.	25
Tabla 2. 19 Industria de Tenería, departamento de La Libertad.	26
Tabla 2. 20 Etapas en que se generan desechos líquidos	27
Tabla 2. 21 Mediciones en Laboratorio de calidad de aguas. Laboratorio Físicoquímico.....	28
Tabla 2. 22 Número de análisis realizados anualmente en el laboratorio de calidad de agua MARN/SNET.	29
Tabla 2. 23 Agro-Industrias con tratamiento de aguas residuales especiales.	30
Tabla 2. 24 Industrias con tratamiento de aguas residuales especiales.	31
Tabla 2. 25 Listado complementario de Industrias y Agroindustrias.	32
Tabla 2. 26 Métodos de depósito recomendados de acuerdo al sustrato	60
Tabla 2. 27 Ventajas e inconvenientes de los colectores PTCs frente a colectores sin concentración	77
Tabla 2. 28 Trabajos publicados sobre tratamiento de plaguicidas mediante fotocatalisis con TiO ₂	81
Tabla 2. 29 Trabajos publicados sobre tratamiento de Residuos Convencionales Y Radiactivos De Baja Actividad De La Industria Nuclear. Mediante fotocatalisis con TiO ₂	87
Tabla 2. 30 Trabajos publicados sobre tratamiento de Residuos Líquidos De La Industria De Celulosa Y Textil mediante fotocatalisis con TiO ₂	87
Tabla 2. 31 Trabajos publicados sobre tratamiento De Desinfección De Agua mediante fotocatalisis con TiO ₂	89
Tabla 2. 32 Datos Técnicos del Azul de Metileno	96
Tabla 2. 33 Lista ilustrativa de contaminantes acuosos mineralizados por fotocatalisis	99

CAPITULO 3

Tabla 3. 1 Características de diseño y construcción del reactor en cascada	118
Tabla 3. 2 Selección de Equipos del Sistema Fotocatalítico y de Medición de parámetros físicos.	119
Tabla 3. 3 Costos y Descripción de los Materiales de Construcción	125
Tabla 3. 3 Costos y Descripción de los Materiales de Construcción	126
Tabla 3. 4 Características de operación para el reactor fotocatalítico	127

<i>Tabla 3. 5 Condiciones de operación para el análisis de muestras de AM por espectrofotometría</i>	<i>128</i>
<i>Tabla 3. 6 Condiciones de operación para el análisis de muestras de Cr VI por espectrofotometría</i>	<i>130</i>
<i>Tabla 3. 7 Variables para diseño de experimento del tratamiento del azul de metileno.</i>	<i>141</i>
<i>Tabla 3. 8 Representación de cada una de las corridas para los tres factores utilizando la simbología de símbolos "+" y "-" para indicar el nivel en que se encuentra cada una de las variables.</i>	<i>141</i>
<i>Tabla 3. 9 Representación de cada una de las corridas para los tres factores utilizando la sus respectivos valores altos y bajos de cada una de las variables y la concentración final de azul de metileno obtenida.</i>	<i>141</i>
<i>Tabla 3. 10 Variables para diseño de experimentos De Cromo (VI) en agua</i>	<i>142</i>
<i>Tabla 3. 11 Representación de cada una de las corridas utilizando la simbología de símbolos "+" y "-" para indicar el nivel en que se encuentra cada una de las variables.</i>	<i>143</i>
<i>Tabla 3. 12 Representación de cada una de las corridas para los tres factores utilizando sus respectivos valores correspondientes a los niveles altos y bajos de cada una de las variables y presentando la concentración final obtenida en cada experimento.</i>	<i>143</i>

CAPITULO 4

<i>Tabla 4. 1 Estimación de los efectos sobre la concentración de azul de metileno (ppm)</i>	<i>151</i>
<i>Tabla 4. 2 Análisis de la Varianza para la Concentración de Azul de Metileno</i>	<i>151</i>
<i>Tabla 4. 3 Estimación de los efectos de los factores para la concentración de</i>	<i>153</i>
<i>Tabla 4. 4 Análisis de varianza para la concentración del Azul de Metileno.</i>	<i>153</i>
<i>Tabla 4. 5 Residuos para el Análisis de resultados de Azul de Metileno</i>	<i>154</i>
<i>Tabla 4. 6 Sumario de estadísticos de los residuos</i>	<i>155</i>
<i>Tabla 4. 7 Estimación de los efectos sobre la concentración de Cromo VI (ppm)</i>	<i>160</i>
<i>Tabla 4. 8 Análisis de la Varianza para la Concentración de Cromo VI</i>	<i>160</i>
<i>Tabla 4. 9 Estimación de los efectos para la concentración de Cromo VI (ppm)</i>	<i>161</i>
<i>Tabla 4. 10 Análisis de varianza para la Concentración de Cromo VI</i>	<i>162</i>
<i>Tabla 4. 11 Resultados generados para la concentración de Cromo VI.</i>	<i>163</i>
<i>Tabla 4. 12 Sumario de estadísticos de los residuos</i>	<i>164</i>
<i>Tabla 4. 13 Partes del sistema del equipo de tratamiento fotocatalítico</i>	<i>166</i>
<i>Tabla 4. 14 Partes del sistema de tuberías del equipo de tratamiento fotocatalítico</i>	<i>168</i>

INDICE DE FIGURAS

CAPITULO 2

Figura 2. 1 Esquema del ciclo catalítico de la reacción de Foto-Fenton.	36
Figura 2. 2 Diagrama de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de agua, en función de la carga orgánica existente y del volumen a tratar.	37
Figura 2. 3 Proceso de fotocatalisis heterogénea sobre una superficie de dióxido de titanio.	38
Figura 2. 4 Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.	39
Figura 2. 5 Procesos redox en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.	40
Figura 2. 6 Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia y de algunas cuplas redox.	42
Figura 2. 7 Etapas del proceso de dip-coating.	53
Figura 2. 8 Etapas del proceso de spin-coating.	55
Figura 2. 9 Distribución mundial de la Irradiación solar kWh m-2año-1.	63
Figura 2. 10 Espectros terrestre [ASTM, 1987a y 1987b] y extraterrestre [Thekaekara, 1973] de la irradiación solar directa. La absorción de la radiación por parte de diversas sustancias de la atmósfera reduce la radiación sobre la superficie terrestre en determinadas longitudes de onda.	64
Figura 2. 11 Espectro UV en la superficie terrestre (estándar ASTM).	65
Figura 2. 12 Espectro de la irradiancia solar comparado con los espectros de absorción de una solución de $Fe_2(SO_4)_3$ (0.25 mM Fe) y una suspensión de TiO_2 (50 mg/L). O.D.: Densidad óptica de muestras de 1 cm de espesor.	66
Figura 2. 13 Colector cilindro-parabólico adaptado para fotocatalisis solar.	67
Figura 2. 14 Relación entre la velocidad de reacción fotocatalítica y la intensidad de irradiación recibida en el fotorreactor.	69
Figura 2. 15 Implementación del sistema de bombeo en el reactor y regulador de nivel.	70
Figura 2. 16 Esquema de construcción del reactor.	71
Figura 2. 17 Esquema de un reactor continuo de tanque agitado.	72
Figura 2. 18 Colector cilindro-parabólico con seguimiento en dos ejes instalado en la Plataforma Solar de Almería.	73
Figura 2. 19 Instalación experimental de un colector de placa plana utilizado por el ISFH (Institut für Solarenergieforschung GmbH, Hannover, Alemania) en las instalaciones de la PSA.	75
Figura 2. 20 Reactor fotocatalítico de placa inclinada, a) vista anterior b) vista posterior.	75
Figura 2. 21 Instalación experimental de un colector de placa plana hueca.	76
Figura 2. 22 Instalación de un colector tubular.	76
Figura 2. 23 Instalación experimental de un colector tipo balsa superficial en la Plataforma Solar de Almería.	77
Figura 2. 24 Radiación solar reflejada en un colector CPC.	78
Figura 2. 25 Detalle de un colector CPC donde se observa la configuración de los tubos reactores.	79
Figura 2. 26 Fotorreactor "en cascada" utilizado para ensayar titania depositada sobre un soporte de fibra preparada por la empresa AHLSTROM PAPER.	80
Figura 2. 27 Reducción fotocatalítica de Cr^{+6} (0.96 mM) a Cr^{+3} para diferentes concentraciones de TiO_2	91
Figura 2. 28 Degradación fotocatalítica de Naranja de Metilo en suspensiones de 200 mg L-1.	94
Figura 2. 29 Degradación fotocatalítica de Naranja II en suspensiones de 200 mg L-1.	94
Figura 2. 30 Formula Molecular del Azul de Metileno.	95
Figura 2. 31 Modelo espacial del Azul de Metileno en su estado oxidado.	95
Figura 2. 32 Influencia de la adición de H_2O_2 en la degradación fotocatalítica de pentaclorofenol, utilizando TiO_2 en suspensión (200 mg/L) e iluminación solar (CIEMAT).	101
Figura 2. 33 Influencia de distintos oxidantes en la degradación del pentaclorofenol.	101

Figura 2. 34 Representación de velocidades de reacción para distintas sustancias.....	106
Figura 2. 35 Influencia del pH en la fotocatalisis del fenantreno.	108

CAPITULO 3

Figura 3. 1 Estructura rotatoria del reactor de placas, vista lateral.....	121
Figura 3. 2 Estructura rotatoria del reactor de placas, vista lateral ampliada.....	121
Figura 3. 3 Estructura rotatoria del reactor de placas en el área de tratamiento.....	122
Figura 3. 4 Método de deposición del fotocatalizador TiO ₂	123
Figura 3. 5 Vista de placas con TiO ₂ soportado al 0% de envenenamiento	124
Figura 3. 6 Vista de placas con TiO ₂ soportado al 40% de envenenamiento	124
Figura 3. 7 Vista de la estructura y tanque del sistema de alimentación	124
Figura 3. 8 Diagrama de flujo que integra las etapas del procedimiento de operación del reactor fotocatalítico en la degradación de azul de metileno.....	129
Figura 3. 9 Diagrama de flujo que integra las etapas del procedimiento de operación del reactor fotocatalítico en la reducción de Cromo VI a Cromo III.	131
Figura 3. 10 Diagrama de Flujo de Proceso de Tratamiento Fotocatalítico de Aguas.....	133
Figura 3. 11 Distribución en planta propuesta para el tratamiento fotocatalítico	134
Figura 3. 12 Curva de Tramitancia vrs Concentración según Ley de Bouguer-Lambert-Beer.....	145
Figura 3. 13 Curva de Absorbancia vrs Concentración según Ley de Bouguer-Lambert-Beer	145

CAPITULO 4

Figura 4. 1 Degradación del Azul de Metileno vrs tiempo, a diferentes valores de pH y Adición de H ₂ O ₂	148
Figura 4. 2 Gráfico de Pareto de los efectos para la concentración de azul de metileno.	149
Figura 4. 3 Gráfico de Probabilidad Normal de los efectos para la concentración de azul de metileno. .	150
Figura 4. 4 Gráfico de Probabilidad Normal por la mitad de los efectos para la concentración de azul de metileno.....	150
Figura 4. 5 Gráfico de los Efectos Principales para la Concentración de Azul de Metileno.	152
Figura 4. 6 Gráfica de Probabilidad Normal de los Residuos.....	154
Figura 4. 7 Gráfica de Residuos contra los valores predichos.....	155
Figura 4. 8 Gráfico de Superficie respuesta para la concentración de azul de metileno, cuando la adición de peróxido de hidrógeno es igual a cero.....	156
Figura 4. 9 Reducción con el tiempo de Cromo VI a Cromo III a diferentes concentraciones iniciales de la solución y a diferentes porcentajes de adición de etanol.	157
Figura 4. 10 Gráfico de Pareto de los efectos para la concentración de Cromo VI.....	158
Figura 4. 11 Gráfico de Probabilidad Normal de los efectos para la concentración de Cromo VI.	159
Figura 4. 12 Gráfico de Probabilidad Normal por la mitad de los efectos para la concentración de Cromo VI.....	159
Figura 4. 13 Grafico de los Efectos Principales para la Concentración de Cromo VI.	161
Figura 4. 14 Gráfica de Probabilidad Normal para la Concentración de Cromo VI	163
Figura 4. 15 Gráfica de Residuos contra los valores predichos.....	164
Figura 4. 16 Gráfico de Superficie respuesta para la concentración de Cromo VI, cuando la adición de Etanol es igual a cero.....	165
Figura 4. 17 Dibujo del Sistema de Tratamiento Fotocatalítico	171

INTRODUCCIÓN

El diseño y construcción de un reactor a escala de planta piloto para el tratamiento fotocatalítico de Azul de Metileno y Cromo VI en aguas, comprende la evaluación de factores que influyen en la degradación y reducción fotocatalítica de los contaminantes y la cuantificación de la disminución de la concentración de estos en ambos procesos, con el propósito de ofrecer una ventaja para el inicio de una serie de trabajos de investigación en la técnica fotocatalítica para el tratamiento de aguas residuales de tipo industrial en El Salvador, donde actualmente se tienen como contaminantes el Cromo VI, altamente tóxico y carcinógeno en su estado hexavalente, generado como desecho en la industria de Curtiembres (por uso de sales de Cromo) y de Textiles; y el Azul de Metileno una sustancia química coloreada utilizada en muchas industrias químicas, la industria de medición química (laboratorios de ensayos) y en medicina.

En este trabajo pudo compilarse un panorama de la contaminación existente en nuestro país y las diferentes industrias que podrían estar generando estos contaminantes. Por ello este trabajo presenta una alternativa de tratamiento terciario de aguas para algunos contaminantes encontrados en las regiones hidrográficas del país como los colorantes y metales como Cromo VI.

La construcción de este reactor solar de placas en cascada, está basada en un diseño generado a partir de otros reactores fotocatalíticos ya existentes y es una versión diferente y adaptada de los mismos, a las condiciones y disponibilidades de esta investigación. Este sistema de tratamiento consta de una alimentación con recirculación del volumen a tratar. La estructura de reactor, posee una base rotatoria para mantener la perpendicularidad al sol durante el tiempo de operación y sus placas soportan el fotocatalizador TiO_2 mediante un método de deposición que utiliza una resina para fijar el catalizador a cada placa de vidrio cristalino.

Se ha aplicado el tratamiento fotocatalítico en dos contaminantes diferentes: el Azul de Metileno a concentración inicial constante de 4 ppm, donde se ha determinado el efecto de la variación del pH inicial de la solución, el tiempo de recirculación y la adición de peróxido de hidrógeno; y el Cromo VI, a pH constante de 2, donde se ha determinado el efecto de la concentración inicial, el tiempo de recirculación y la adición de Etanol.

En este sistema se obtuvieron porcentajes de degradación para el Azul de Metileno hasta de un 100%, en 80 minutos de recirculación a pH 2 y 1% de Peróxido de Hidrógeno y una concentración inicial de 4 ppm; por otro lado en la reducción de Cromo VI a Cromo III se obtuvieron porcentajes de reducción hasta de un 78% a pH 2, 2% de Etanol y una concentración inicial de 100 ppm. Siendo estos los porcentajes más altos de cada uno de los procesos.

Este trabajo de investigación se ha realizado tomando en cuenta la necesidad de alternativas de tratamientos terciarios en nuestro país, siendo el tratamiento fotocatalítico uno de los PAOs (Procesos avanzados de Oxidación), una alternativa efectiva de eliminación de algunos contaminantes, que aún no se utiliza a nivel industrial en el país, y que ofrece ventajas como bajos costos de instalación, operación y mantenimiento para su aplicación.

CAPÍTULO 1. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN

El diseño a nivel piloto, comprende la evaluación de los factores que influyen en la reacción y la construcción del reactor y equipo necesario en el sistema de tratamiento de azul de metileno y Cromo VI en aguas. Dichos contaminantes se usan o son productos, en la industria de la medición química y no son eliminados o degradados mediante técnicas convencionales de tratamiento de aguas residuales, ya que estas técnicas no son eficaces para lograr aguas con un mínimo contenido en los contaminantes no biodegradables, debido a la elevada estabilidad química y/o baja biodegradabilidad de los mismos.

El reactor se compone por tres placas en cascada donde es soportado el fotocatalizador TiO_2 , por las cuales se pueda tratar aproximadamente 50 galones de agua por día en estado de recirculación. Los parámetros importantes son el pH, la concentración del contaminante, la adición de peróxido de hidrógeno, el tiempo de residencia y los factores que modifican la intensidad de radiación solar.

En El Salvador muchas de las descargas de aguas residuales de origen industrial y de laboratorios, se realizan directamente en cuerpos receptores como ríos, arroyos, lagunas y mares siendo estos contaminados con diferentes sustancias no biodegradables como por ejemplo algunos colorantes y el Cromo VI. Se pretende elaborar un diseño a escala de planta piloto para el tratamiento de Azul de Metileno y Cromo VI, que pueda ser escalado posteriormente a nivel industrial, como una alternativa de tratamiento de aguas residuales que sea viable tanto técnica como económicamente para la industria química en El Salvador.

1.1. OBJETIVO GENERAL

Diseñar y construir el reactor a escala de planta piloto para el tratamiento fotocatalítico de aguas que contienen azul de metileno y Cromo VI.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Diseñar y construir un fotoreactor por lotes con recirculación tipo placas, a escala de planta piloto.
2. Determinar el efecto que sobre la degradación del azul de metileno ejercen los factores: (i)pH inicial de la solución, (ii) adición de peróxido de hidrógeno, (iii) tiempo de residencia en el foto reactor. Y sobre la reducción de Cromo VI a Cromo III los factores siguientes: (i) concentración inicial de la solución, (ii) adición de etanol, (iii) tiempo de residencia en el fotoreactor.

3. Evaluar la actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno y la reducción de Cromo VI a Cromo III.

1.3. ALCANCES

1. Un fotorreactor por lotes con recirculación tipo placas, a escala de planta piloto, donde el TiO_2 se soporta como una delgada capa de recubrimiento sobre las placas del fotorreactor, para esta construcción se utilizará la superficie total disponible de las placas y se tendrá una masa aproximadamente constante de catalizador para cada placa. Esto se logrará utilizando materiales de construcción estudiados y probados. El diseño comprenderá un método de evaluación del funcionamiento del fotorreactor, con un estudio de la capacidad de degradación de los contaminantes en las aguas residuales, como función de los efectos que ejercen los factores en el proceso y con un manual de funcionamiento y mantenimiento del equipo construido.
2. Se soportará el catalizador, sobre placas de vidrio cristalino, mediante la adherencia de una película de catalizador TiO_2 utilizando un método de grabado en el que se adhiere el catalizador al sustrato con una resina epóxica.
3. Se evaluará, para el fotorreactor, la actividad fotocatalítica en la degradación de los contaminantes azul de metileno y Cromo VI a través de la técnica de análisis espectrofotométrico y volumétrico respectivamente.
4. Determinar el efecto que sobre la degradación del azul de metileno ejercen los factores: (i) pH inicial de la solución, (ii) adición de peróxido de hidrógeno, (iii) tiempo de residencia en el foto reactor. Y sobre la reducción de Cromo VI a Cromo III los factores siguientes: (i) concentración inicial de la solución, (ii) adición de etanol, (iii) tiempo de residencia en el foto reactor, por medio de la elaboración del diseño de experimentos multifactorial para cada caso.

1.4. LIMITACIONES

Existe una limitación con respecto a la variación de la intensidad de radiación UV necesaria para que se lleve a cabo la reacción de descomposición catalítica, debido a que la fuente de dicha radiación será solar, por lo que la realización de los experimentos estará limitada a algunas horas por día solamente.

1.5. JUSTIFICACIÓN

El tratamiento de aguas residuales de origen industrial es de gran importancia y preocupación tanto nacional como internacional; actualmente se utilizan métodos convencionales de tratamiento que parecen no aportar una solución eficaz a la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes y contaminantes de elevada estabilidad química y/o baja biodegradabilidad, y no se han utilizado aún métodos como la fotocatalisis heterogénea, entre las tecnologías no convencionales, para la eliminación de contaminantes contenidos en los efluentes provenientes de las industrias químicas en El Salvador.

Esto hace urgente la búsqueda de nuevas tecnologías encaminadas a la resolución de este problema por lo tanto entre las técnicas no convencionales de tratamiento, como los procesos de oxidación avanzados, se ha elegido el proceso de oxidación fotocatalítico utilizando el semiconductor dióxido de titanio (TiO_2) como catalizador, que permite eliminar contaminantes orgánicos como el azul de metileno y reducir contaminantes metálicos como el Cromo VI, con una selectividad casi nula, produciendo un efluente biodegradable de agua residual.

Este diseño a escala de planta piloto puede ser escalado posteriormente a nivel industrial, como una alternativa de tratamiento de aguas residuales viable tanto técnica como económicamente y aplicable para la industria química en nuestro país y que permita la disminución de la contaminación de los cuerpos receptores naturales donde actualmente se descargan las aguas de desecho industriales y de laboratorios, para contribuir de esa forma a mejorar el compromiso medio ambiental de las industrias salvadoreñas

1.6. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La procedencia de la mayoría de las sustancias contaminantes descargadas a las aguas de los ríos, arroyos, lagunas y mares, como los compuestos orgánicos ya sea volátiles (hidrocarburos clorados), o compuestos orgánicos aromáticos, son de origen industrial, y son nocivos para la preservación de la vida acuática de los cuerpos receptores y para la salud humana, debido a esto requieren para su eliminación un tratamiento terciario adicional a los ya establecidos en el tratamiento de aguas para solucionar dicho problema.

Las características organolépticas como olor, sabor y color son de los elementos principales en la contaminación del agua, para poder eliminar todos los componentes es indispensable el desarrollo de tecnologías no convencionales de tratamiento que brinden una seguridad en el uso del agua.

La oxidación fotocatalítica de dichos compuestos se puede realizar mediante luz solar, con TiO_2 soportado como catalizador en una serie de placas. La oxidación fotocatalítica es un método utilizado para la remoción destructiva de impurezas orgánicas presente en aguas residuales. De esta manera se eliminan los contaminantes y se produce un efluente biodegradable y descargable en los cuerpos receptores naturales.

1.7. Descontaminación De Aguas Mediante Fotocatálisis Heterogénea Solar.

La fotocatálisis heterogénea pertenece al grupo de los denominados Procesos avanzados de oxidación (PAO's) conjuntamente con otros procesos basados también en la generación de radicales oxidantes. A su vez, este grupo es sólo una fracción de las herramientas desarrolladas por el hombre para el tratamiento de aguas.

Aunque no existe una regla general, ya que cada aplicación potencial de la fotocatálisis debe desarrollarse individualmente, las siguientes **directrices generales** acotan en un sentido amplio las condiciones en las que puede esperarse que un determinado caso real pueda ser abordado mediante técnicas de fotocatálisis con posibilidades de éxito:

- **Concentración máxima orgánica de varios cientos de mg/L.** Los procesos de fotodegradación son razonablemente eficientes cuando la concentración de los contaminantes es baja o media, hasta unos pocos de cientos de ppm de orgánicos. Si bien el límite varía con la naturaleza de los contaminantes, la fotocatálisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1 gr/L (a menos que se recurra a una etapa previa de dilución).
- **Contaminantes no biodegradables.** Los tratamientos biológicos son en general más económicos, pero si los contaminantes no son biodegradables, los procesos fotocatalíticos se pueden constituir en una alternativa de mucho valor.
- **Contaminantes peligrosos presentes en mezclas de orgánicos complejos.** Una de las principales ventajas de la fotocatálisis, su escasa o nula selectividad, permite que se puedan tratar también a los contaminantes no biodegradables que puedan estar presentes en una mezcla compleja con otros compuestos orgánicos. Si bien el proceso puede usarse para tratar aguas que contienen un único contaminante, sus ventajas comparativas aumentan cuando es necesario tratar este tipo de mezclas complejas.

- **Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil.** La fotocatalisis, como cualquier otra técnica novedosa de tratamiento, es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos y/o costosos. La iniciativa privada, imprescindible para el completo desarrollo comercial de la tecnología o tecnologías asociadas al proceso, asumirá los riesgos inherentes más fácilmente en estos casos.

Las recomendaciones anteriores dan una indicación del tipo de problemática para la que, potencialmente, pueden ser aplicables los procesos de fotocatalisis solar. Sin embargo, se considera que se necesitan varias **condiciones adicionales** antes de abordar un estudio completo de viabilidad. Estas condiciones serían las siguientes:

- **Eficiencia del proceso razonable.** La capacidad de tratamiento debe ser lo suficientemente alta para que el proceso de fotocatalisis solar resulte práctico, ya que muchos procesos de oxidación resultan demasiado lentos para ser económicamente viables. El uso de oxidantes adicionales, tales como $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2 , O_3 , etc. puede ayudar a aumentar este rendimiento.
- **Los fotones solares deben ser eficazmente utilizados.** La tecnología a aplicar debe optimizar la captación de fotones solares para ser usados, a la vez que la energía total necesaria por molécula destruida debe ser también lo suficientemente baja para hacer el proceso viable.
- **El proceso fotocatalítico debería ser fiable.** El proceso de degradación debe trabajar en continuo sin problemas, problemas como la desactivación del catalizador deben ser conocidos y/o evitados. Los distintos componentes del sistema completo deben también ser duraderos, garantizando largos periodos de operación sin incidentes.
- **Los procesos de operación y mantenimiento deben ser simples.** La implementación de cualquier aplicación de tecnología de fotocatalisis requiere una operación, supervisión y mantenimiento del sistema mínimas.
- **Sistema de tratamiento en recirculación.** Resulta evidente que el tratamiento de agua contaminada mediante fotocatalisis solar debe funcionar en modo recirculación, con cargas discontinuas, para poder garantizar la destrucción completa. Esto significa que el tratamiento debe ser independiente del proceso de generación de agua residual.

Las aplicaciones que cumplan con ambos grupos de requisitos pueden considerarse candidatas para procesos de fotocátalisis solar y un estudio detallado de viabilidad siempre debe ser considerado. Además es importante tener en cuenta las **características** siguientes:

- Un orden de magnitud razonable de entradas para plantas típicas de tratamiento de aguas estaría en el rango de varias docenas hasta varios cientos de m³ por día.
- Una característica común de todas las aplicaciones es la reducción significativa en la eficiencia global del proceso cuando iones inorgánicos (tales como cloruro, fosfato, nitrato, sulfato, etc.) se encuentran presentes en elevadas concentraciones.
- Otra característica es que la tecnología puede considerarse linealmente dependiente de la superficie de colectores.
- También deben ser consideradas las posibles limitaciones con respecto a la disponibilidad de terreno.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.

2.1. Diagnóstico de la Problemática de la Contaminación del Agua En El Salvador.

En El Salvador al referirse a la calidad de las aguas servidas, residenciales e industriales, la situación es alarmante, ya que la mayoría son arrojadas a los ríos prácticamente sin ningún tratamiento.

Solo entre el 2 y 3% de las aguas residuales del país reciben algún tipo de tratamiento. Esta situación es más dramática en el Área Metropolitana de San Salvador (AMSS), donde se ha desarrollado un proceso de urbanización creciente con una gran concentración de la producción y población del país (Cuaderno sobre Desarrollo Humano, 2006, pág. 36).

En años recientes, el proceso de deterioro de las fuentes superficiales y subterráneas de agua en el país se ha acelerado. Además de amenazar seriamente la disponibilidad del recurso hídrico en el futuro previsible, se manifiesta en deficiencias de disponibilidad y calidad del agua, así como en el perjuicio de los ecosistemas asociados. (Cuaderno sobre Desarrollo Humano, 2006, pág. 37)

En realidad la contaminación no solo genera deficiencias en el abastecimiento del recurso hídrico, sino que la problemática se acrecienta aún mas, ya que esto produce problemas de salud de la población, influye sobre la seguridad alimentaria por la falta del recurso hídrico para uso de riego y además amenaza con afectar al sector turismo que se está promoviendo hoy mas que nunca en todo el país.

La contaminación de las fuentes de aguas superficiales y subterráneas ha sido un problema constante y severo durante los últimos 25 años. Según el Ministerio de Medio Ambiente y Recursos Naturales (MARN) 2000, los ríos que reportan los niveles de contaminación hídrica más altos son el Acelhuate, Suquiapa, Sucio, Grande de San Miguel y Acahuapa. Estos ríos son los receptores, sin ningún tratamiento previo, de todas las aguas negras residenciales e industriales de las ciudades de San Salvador, Santa Ana, Santa Tecla, San Miguel y San Vicente, respectivamente.

La disminución de la calidad del agua, debido a contaminación, se refleja en los resultados del análisis de calidad que ANDA realiza periódicamente, tanto en las fuentes de producción como en la red de distribución. En 2003, solo el 58% de los análisis físico-químicos y el 31.3% de los bacteriológicos, realizados en las fuentes de producción de agua de ANDA, cumplieron las normas de calidad establecidas por la OMS. De igual forma,

del total de análisis físico-químicos y bacteriológicos practicados en la red de distribución, solo el 22% y el 7%, respectivamente, cumplieron con dichas normas (ANDA, 2003).

Por otra parte, de continuarse con la extracción usual y el deterioro de las zonas de recarga se podría provocar el agotamiento de los volúmenes de almacenamiento de los acuíferos y el descenso del nivel freático; esto cambiaría el gradiente hidráulico respecto a cuerpos superficiales de agua y modificaría la calidad de las aguas subterráneas. Es especialmente peligroso en el caso del acuífero de San Salvador, que se vería contaminado por las aguas del río Acelhuate; y del acuífero de Guluchapa (abastecedor de los municipios de Ilopango, Santo Tomás, Santiago Texacuangos y San Marcos), por la inducción de agua desde el lago de Ilopango (PNUD, 2001).

2.1.1. Descripción de la Valoración de Calidad de Aguas en las diez Regiones Hidrográficas del país.

La valoración de la calidad de las aguas es una determinación muy compleja y de muchos atributos que solo pueden describirse cualitativamente, sin embargo, en cada región hidrográfica del país se puede apreciar una descripción realizada en el año 2007, por el SNET. La información descrita en este documento sobre esta descripción es una recopilación de dicha publicación, y se presenta para apreciar la necesidad de mejorar la calidad de agua de los cuerpos receptores pertenecientes a cada región hidrográfica. En las Tablas 2.1 a la 2.10 se describe la valoración por región hidrográfica la calidad de las aguas en el país.

Tabla 2. 1. Descripción de la valoración de Calidad de Agua de la Región Hidrográfica A
Fuente: Elaboración Propia basada en Mena, 2007

Región Hidrográfica A-Cuenca del Río Lempa Sitios de muestreo: 48 Porcentaje de sitios evaluados: 40%	
Calidad Ambiental	<p>Solamente el 22% de los sitios evaluados presenta una calidad Buena lo que indica que el agua permite el desarrollo de vida acuática; los ríos que presentan una buena calidad de agua son: Sumpul, Tamulasco, Grande, Torola y Lempa en la cuenca alta y aguas abajo del Embalse del Cerrón Grande.</p> <p>El restante 78% esta compuesto por:</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 43% de sitios que presentan una calidad <i>.Regular.</i> que limita la vida acuática ● 33% que no permite el desarrollo de vida acuática por altos niveles de contaminación.
Agua apta para Potabilizar	<p>Solamente el 19% cumple con la aptitud de agua cruda para potabilizar por medios convencionales ($DBO_5 \leq 4$ mg/L). El restante 81% de los sitios evaluados esta compuesto por:</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 25% de aguas con altos niveles de DBO_5 que oscilan entre 34 y 728 mg/L y

Tabla 2.1 (Continuación) Descripción de la valoración de Calidad de Agua de la
Región Hidrográfica A

Fuente: Elaboración Propia basada en Mena, 2007.

Región Hidrográfica A-Cuenca del Río Lempa Sitios de muestreo: 48 Porcentaje de sitios evaluados: 40%	
Agua apta para Potabilizar	<ul style="list-style-type: none"> ● Coliformes fecales que oscilan entre 5000 y 50,000,000 NMP/100ml en los sitios críticos de las subcuencas de los ríos Sucio, Acelhuate y Suquiapa. ● 75% de aguas que se pueden potabilizar a través de la remoción de los fenoles y los altos niveles de Coliformes fecales. <p>Niveles de DBO₅ llegan hasta 728 mg/L (naciente del Río Suquiapa) Los niveles de color aparente se presenta fuera de norma para las subcuencas de los ríos Sucio, Suquiapa y Acelhuate.</p> <p>Como resultado del alto grado de contaminación en las subcuencas de los ríos Acelhuate, Sucio y Suquiapa, no se puede valorar sus aguas superficiales como una opción de agua cruda para potabilizar en la actualidad.</p>
Agua apta para Actividades Recreativas	<p>Solamente 16% de los sitios evaluados cumplen con la normativa para actividades recreativas que involucren el contacto humano con el agua. Los ríos que presentan aptitud para actividades recreativas son: Río Sumpul, Río Grande de Chalatenango, Río Torola, Río Titihuapa, Río Sessori y Río Lempa en parte alta (en el cantón y caserío Nancitepeque, Nueva Concepción).</p> <p>El 84% restante de los sitios que no cumplen presentan niveles de oxígeno disuelto menores de 7 mg/L, turbidez media y niveles de Coliformes fecales entre 1100 NMP/100ml y 50,000,000 NMP/100ml, lo que indica altos grados de contaminación orgánica.</p>
Agua apta para Riego	<p>El 41% de los sitios evaluados cumplen con la aptitud de usos para riego. Del restante 59% que no es apta para riego se tiene que:</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 48% no es apta para riego por los altos niveles de contaminación fecal (concentraciones de 1100 NMP/100ml y 50,000,000 NMP/100ml), entre otros factores.

Tabla 2. 2 Descripción de la valoración de Calidad de Agua de la Región Hidrográfica B

Fuente: Elaboración Propia basada en Mena, 2007

Región Hidrográfica B- Cuenca del Río Paz Sitios de muestreo: 4 Porcentaje de sitios evaluados: 100 %	
Calidad Ambiental	En general, en el canal principal del Río Paz, el agua es clasificada como <i>Regular</i> , lo que limita el desarrollo de vida acuática.
Agua apta para Potabilizar	Parte media-baja (Aguas abajo del puente de la Hachadura). El canal principal del Río Paz es apto para potabilizar por métodos convencionales. Dicho río no puede ser utilizado para ser potabilizado por métodos convencionales en su parte alta, por presentar altos niveles de Coliformes Fecales (hasta 1700 NMP/100ml).
Agua apta para Actividades Recreativas	En la Cuenca del Río Paz los sitios de muestreo aguas abajo del puente de la Hachadura cumplen con la normativa para actividades recreativas que involucren contacto humano con el agua. Existen dos sitios que no cumplen con las normas porque presentan niveles medios de turbidez y un valor de Coliformes fecales de 1700 NMP/100ml.

Tabla 2.2 (Continuación) Descripción de la valoración de Calidad de Agua de la
Región Hidrográfica B

Fuente: Elaboración Propia basada en Mena, 2007

Región Hidrográfica B- Cuenca del Río Paz Sitios de muestreo: 4 Porcentaje de sitios evaluados: 100 %	
Agua apta para Riego	En general la calidad de las aguas para riego es <i>Buena</i> y solamente en la parte alta del canal principal del Río Paz se presenta el parámetro de Coliformes fecales fuera de norma con un valor de 1700 NMP/100ml.

Tabla 2.3 Descripción de la valoración de Calidad de Agua de la Región Hidrográfica C

Fuente: Elaboración Propia basada en Mena, 2007

Región Hidrográfica C-Cara Sucia-San Pedro Sitios de muestreo: 9 Porcentaje de sitios evaluados: 100%	
Calidad Ambiental	Las aguas de la parte alta de los ríos Los Naranjos, El Rosario y Guayapa es de calidad <i>Buena</i> , lo cual indica que permite el desarrollo de vida acuática. El Río Cara Sucia y las partes bajas de las subcuencas restantes son de calidad <i>Regular</i> , lo que indica que el desarrollo de vida acuática es limitado.
Agua apta para Potabilizar	Los sitios evaluados no pueden ser potabilizados por medios convencionales ya que presentan niveles altos de concentración de fenoles (hasta 4.5 mg/L), coliformes fecales (hasta 160,000 NMP/100ml). Solamente existe un sitio de muestreo que presenta DBO ₅ fuera de aptitud (7 mg/L).
Agua apta para Actividades Recreativas	Solamente la parte alta de los ríos El Rosario y Guayapa cumplen con esta aptitud. En general la calidad de agua de la Región Hidrográfica Cara Sucia - San Pedro no es apta para realizar actividades recreativas que involucren el contacto humano con el agua, existen parámetros demasiado elevados de coliformes fecales (hasta 160,000 NMP/100ml).
Agua apta para Riego	En general la calidad de las aguas para riego es buena y en pocos casos se tiene problemas con pH, conductividad y altos niveles de sodio. Sin embargo un problema de contaminación para riego son los altos niveles de Coliformes fecales, cuyos valores oscilan entre 1300 NMP/100ml y 160,000 NMP/100ml.

Tabla 2.4 Descripción de la valoración de Calidad de Agua de la Región Hidrográfica D

Fuente: Elaboración Propia basada en Mena, 2007

Región Hidrográfica D-Río Grande de Sonsonate Sitios de muestreo:8 Porcentaje de sitios evaluados:100%	
Calidad Ambiental	La calidad ambiental de los ríos Grande de Sonsonate y Ceniza oscila de <i>Regular</i> a <i>Mala</i> , siendo de mejor calidad en la parte alta de la subcuencas, es decir, permite la vida acuática pero de una forma muy limitada.
Agua apta para Potabilizar	Ningún de los ocho sitios de los ríos Grande de Sonsonate y Ceniza cumple con la aptitud de agua cruda para potabilizar por métodos convencionales.El agua de estos ríos presenta altos niveles de Coliformes fecales y DBO ₅ y valores de fenoles de 3.7 mg/L a 4.3 mg/L, lo que indica un alto grado de contaminación orgánica.

Tabla 2.4 (Continuación) Descripción de la valoración de Calidad de Agua de la
Región Hidrográfica D

Fuente: Elaboración Propia basada en Mena, 200

Región Hidrográfica D-Río Grande de Sonsonate	
Sitios de muestreo:8	
Porcentaje de sitios evaluados:100%	
Agua apta para Actividades Recreativas	La calidad de las aguas de los ríos Ceniza y Grande de Sonsonate demuestra que no son aptas para actividades recreativas debido a los altos niveles de Coliformes fecales y bajos niveles de oxígeno disuelto en el Río Ceniza (el valor para este sitio llega hasta 3.6 mg/L).
Agua apta para Riego	En general la calidad de las aguas para riego es buena a excepción de los altos niveles de Coliformes fecales, cuyos valores oscilan entre 5000 NMP/100ml y 160,000 NMP/100ml.

Tabla 2. 5 Descripción de la valoración de Calidad de Agua de la Región Hidrográfica E

Fuente: Elaboración Propia basada en Mena, 2007

Región Hidrográfica E-Comalapa-Mandinga	
Sitios de muestreo:13	
Porcentaje de sitios evaluados:100%	
Calidad Ambiental	La calidad ambiental de los ríos de la Región Comalapa oscila de <i>Regular a Mala</i> , siendo de mejor calidad en la parte alta de la subcuencas, en las cuales se puede dar el desarrollo de vida acuática, el cual se va limitando aguas abajo.
Agua apta para Potabilizar	Ninguno de los sitios evaluados con la aptitud de agua cruda para potabilizar por métodos convencionales. La calidad de las aguas presenta altos niveles de Coliformes fecales que oscilan de 1300 NMP/100 ml a 300,000 NMP/100ml y valores de fenoles que oscilan de 4.2 mg/L a 5 mg/L.
Agua apta para Actividades Recreativas	En la cuenca los niveles bajos de oxígeno disuelto que oscila de 5.2 a 6.7 mg/L y los niveles altos de Coliformes fecales que oscilan de 1300 NMP/100ml a 300,000 NMP/100ml, no permiten el desarrollo de actividades recreativas que involucren el contacto humano con el agua.
Agua apta para Riego	Todos los sitios de muestreo en las subcuencas de la Cuenca Comalapa presentan una calidad de agua fisicoquímica adecuada para actividades agrícolas a excepción de los niveles de Coliformes fecales que oscilan de 1300 NMP/100ml a 300,000 NMP/100ml.

Tabla 2. 6 Descripción de la valoración de Calidad de Agua de la Región Hidrográfica F

Fuente: Elaboración Propia basada en Mena, 2007

Región Hidrográfica F-Jiboa-Jalponga-Estero de Jaltepeque Sitios de muestreo: 10 Porcentaje de sitios evaluados:100%	
Calidad Ambiental	<p>La calidad ambiental del Río Jalponga según el ICA es calificada como Regular, lo que indica que limita el desarrollo de vida acuática.</p> <p>Por otro lado, solamente la parte alta del Río Jiboa presenta una calidad ambiental Buena, debido a la poca interferencia antropogénica en la zona por su difícil acceso; al contrario, en la parte media-baja de la cuenca, la calidad de agua sufre cambios debido al desarrollo de actividades antropogénicas y el ingreso del Río el Desagüe el que contiene altos niveles de sedimentos</p>
Agua apta para Potabilizar	<p>A pesar de que el Río Jalponga presenta características físico químicas deseables para ser potabilizadas, posee altos niveles de contaminación fecal (hasta 5000 NMP/100 ml); por otro lado, el Río Jiboa presenta altos niveles de color aparente y Coliformes fecales (50 000 NMP/100 ml) principalmente por el impacto que causa el Río El Desagüe y los altos niveles de sedimentos que transporta.</p> <p>Por otro lado, los ríos El Guayabo y San Antonio presentan altos niveles de contaminación fecal (hasta 17 000 NMP/100 ml)</p>
Agua apta para Actividades Recreativas	<p>Solamente la parte alta del Río Jiboa cumple con la normativa para actividades recreativas que involucren el contacto humano con el agua.</p> <p>Los demás sitios de muestreo en los ríos evaluados no cumplen con la normativa debido a niveles de altos de turbidez (hasta 205.5. unidades), Coliformes fecales (hasta 50,000 NMP/100ml) y bajos niveles de oxígeno disuelto (tan abajo como 4.8 mg/L).</p>
Agua apta para Riego	<p>Solamente la calidad de agua en la parte alta y en la zona costera del Río Jiboa presenta aptitud para actividades agrícolas. Todos los demás sitios evaluados no cumplen la normativa debido a los altos niveles de Coliformes fecales los cuales oscilan entre 1700 NMP/100ml y 50,000 NMP/100ml.</p>

Tabla 2. 7 Descripción de la valoración de Calidad de Agua de la Región Hidrográfica G

Fuente: Elaboración Propia basada en Mena, 2007

Región Hidrográfica G-Bahía de Jiquilisco Sitios de muestreo: 6 Porcentaje de sitios evaluados:100%	
Calidad Ambiental	<p>La calidad ambiental de la Región Hidrográfica de la Bahía de Jiquilisco oscila de <i>Pésima a Regular</i> indicando que la calidad de agua impide el desarrollo de vida acuática para los ríos El Molino y Juana, y limita el desarrollo de vida acuática para los ríos Diente de Oro y Roquinte.</p>
Agua apta para Potabilizar	<p>Las aguas superficiales de esta Región Hidrográfica que comprende los ríos: El Molino, Roquinte, Juana y Diente de Oro, no cumplen con la normativa de agua para potabilizar por métodos convencionales debido a que contienen altos</p>

Tabla 2.7 (Continuación) Descripción de la valoración de Calidad de Agua de la
Región Hidrográfica G

Fuente: Elaboración Propia basada en Mena, 2007

Región Hidrográfica G-Bahía de Jiquilisco Sitios de muestreo: 6 Porcentaje de sitios evaluados:100%	
Agua apta para Potabilizar	niveles de contaminación orgánica; se observan altos niveles de Coliformes fecales que oscilan de 11,000 NMP/100ml a 160,000 NMP/100ml; así como, niveles muy altos de fenoles (hasta 4 mg/L). El Río Juana presenta características anaeróbicas (bajos niveles de oxígeno disuelto en el río 1.4 mg/L); adicionalmente presenta niveles tóxicos de fenoles (3.7 mg/L) y nitratos (51 mg/L).
Agua apta para Actividades Recreativas	Todos los ríos de la zona no cumplen con la aptitud para actividades recreativas debido a los altos niveles de contaminación. Siendo el menos apto el río Juana con los parámetros mas alejados: Oxígeno disuelto 1.4 mg/L, Turbidez 76 unidades y Coliformes fecales 160 000 NMP/100 ml.
Agua apta para Riego	La calidad del agua de los ríos evaluados no cumple con la normativa de uso para riego debido a los altos niveles de Coliformes fecales que oscilan de 11,000 NMP/100ml a 160,000 NMP/100ml.

Tabla 2. 8 Descripción de la valoración de Calidad de Agua de la Región Hidrográfica H

Fuente: Elaboración Propia basada en Mena, 2007

Región Hidrográfica H-Cuenca del Río Grande de San Miguel Sitios de muestreo: 6 Porcentaje de sitios evaluados:100%	
Calidad Ambiental	El agua de la Cuenca del Río Grande de San Miguel oscila de <i>Pésima</i> a <i>Regular</i> indicando que su calidad impide el desarrollo de vida acuática en los ríos Las Cañas y Grande de San Miguel y limita el desarrollo de vida acuática en el Río Villerías y en la parte alta de la cuenca del Río Grande de San Miguel
Agua apta para Potabilizar	Solamente el Río Villerías afluente del Río Grande de San Miguel cumple con la normativa para potabilizar por medios convencionales; los otros sitios ubicados en los ríos Las Cañas y Grande de San Miguel no cumplen con la normativa debido a los altos niveles de Coliformes fecales (13 000 NMP/ 100 ml y 16 000 NMP/ 100 ml respectivamente), fenoles (hasta 3.9 mg/L) y bajos niveles de oxígeno disuelto (3.6mg/L y 2.5 mg/L respectivamente).
Agua apta para Actividades Recreativas	Todos los ríos de la zona no son aptas para desarrollar actividades recreativas que involucren el contacto humano con el agua debido a los altos niveles de Coliformes fecales (hasta 16 000 NMP/100 ml), turbidez (hasta 81.5 UNT) y bajos a medios niveles de oxígeno disuelto (entre 6.25-1.0 mg/L).
Agua apta para Riego	El Río las Cañas y el tramo del río Grande de San Miguel ubicado entre la ciudad de San Miguel y la Laguna de Olomega, no cumple con la normativa para riego debido a los altos niveles de Coliformes fecales (hasta 16 000 NMP/100 ml). El Río Villerías y la parte baja del río Grande de San Miguel , luego de pasar por la Laguna de Olomega si cumplen con la actitud de uso para riego

Tabla 2. 9 Descripción de la valoración de Calidad de Agua de la Región Hidrográfica I

Fuente: Elaboración Propia basada en Mena, 2007

Región Hidrográfica I-Cuenca del Río Sirama Sitios de muestreo: 2 Porcentaje de sitios evaluados:50%	
Calidad Ambiental	La calidad ambiental de las aguas de los ríos de la Región Hidrográfica del Río Sirama es clasificada por el ICA como <i>Regular</i> indicando que ésta limita el desarrollo de vida acuática.
Agua apta para Potabilizar	La calidad fisicoquímica del agua es adecuada, pero los altos niveles de contaminación fecal (9 000 NMP/100ml) limitan su uso para procesos de potabilizar a través de métodos convencionales.
Agua apta para Actividades Recreativas	El Río Sirama no cumplen con la aptitud de aguas para actividades recreativas debido a los altos niveles de Coliformes fecales (9 000 NMP/100ml), turbidez (11 UNT) y niveles medios de oxígeno disuelto (5.1 mg/L)
Agua apta para Riego	El Río Sirama no cumple con la normativa para riego debido a los altos niveles de Coliformes fecales (9 000 NMP/100ml); aunque por otro lado, la calidad fisicoquímica del agua es buena para este uso.

Tabla 2. 10 Descripción de la valoración de Calidad de Agua de la Región Hidrográfica J

Fuente: Elaboración Propia basada en Mena, 2007

Región Hidrográfica J-Cuenca del Río Goascorán Sitios de muestreo: 7 Porcentaje de sitios evaluados:100%	
Calidad Ambiental	En la región hidrográfica de la Cuenca del Río Goascorán se ubicaron sitios de muestreo en los ríos Goascoran, Pasaquina, Agua Caliente y Sauce. La calidad ambiental del agua de la Región Hidrográfica del Río Goascoran oscila de <i>Regular</i> a <i>Buena</i> indicando que la calidad de agua limita el desarrollo de vida acuática para los ríos Agua Caliente, Pasaquina y Sauce y permite el desarrollo de vida acuática en el Río Goascoran.
Agua apta para Potabilizar	La calidad de agua del Río El Sauce y Goascoran en la parte alta media de la cuenca es apta para procesos de potabilización por métodos convencionales. Los ríos Aguacaliente, Pasaquina y Goascoran en la parte baja de la cuenca no cumplen la normativa para potabilizar por tratamientos convencionales, debido a su alto contenido de Coliformes fecales (hasta 2700 NMP/100 ml), STD (741 mg/L) y fenoles (hasta 4.8 mg/L) .
Agua apta para Actividades Recreativas	El Río Goascorán si cumple con la actitud de uso para actividades recreativas. Los ríos Pasaquina, Aguacaliente y Sauce no cumplen con la normativa para actividades recreativas que involucren el contacto humano con el agua, debido a los altos niveles de Coliformes fecales (2700 NMP/100 ml), niveles medios de oxígeno disuelto (el mas bajo es 5.5 mg/L) y turbidez (12.0 UNT).
Agua apta para Riego	Los ríos Goascorán y Sauce cumplen con la aptitud de uso para riego y presentan buena calidad del agua. Los Ríos Pasaquina y Aguacaliente no cumplen con la normativa para riego debido a los altos niveles de Coliformes fecales (hasta 2700 NMP/100 ml).

2.1.2. Riesgo por contaminación de aguas superficiales

En los resultados arrojados en el Diagnóstico Nacional de la Calidad de las Aguas Superficiales realizado por el MARN y SNET (2007), se pueden revisar las conclusiones que se presentan en la Tabla 2.11.

Tabla 2. 11 Valoración general de la calidad del agua por aptitudes de uso

Fuente: Elaboración Propia basada en Mena, 2007, pág. 94-95.

Valoración General de la Calidad del agua por aptitudes de uso	
Sitios de muestreo: 114	
<p>El 83% de los ríos de El Salvador tienen algún tipo de contaminación y solamente el 17% de las aguas superficiales de los ríos de El Salvador presenta una valoración BUENA. Gran parte de la contaminación de los ríos de El Salvador es de origen orgánico y fecal proveniente de desechos domésticos. El 32% de las aguas superficiales del país son aguas con altos niveles de contaminación los cuales imposibilitan el desarrollo de vida acuática.</p>	
Calidad Ambiental	<p>No existen aguas superficiales con un Índice de Calidad Excelente que permita el completo desarrollo de la vida acuática.</p> <p>La mayoría de los ríos tienen mejor calidad de agua en sus cabeceras, cuando todavía no han pasado por los cascos urbanos, pero es evidente que la contaminación de éstos, deteriora los cursos y limita los usos del río aguas abajo de los mismos.</p>
Agua apta para Potabilizar	<p>Solamente el 20% es apto para ser potabilizado por métodos convencionales.</p> <p>Los mayores limitantes para potabilizar las aguas superficiales en el país destinadas a consumo humano, son la presencia de Coliformes Fecales y Fenoles.</p> <p>El 50% de los ríos de El Salvador presenta un Índice de Calidad de Agua REGULAR, lo cual indica que existe limitación para el desarrollo de la vida acuática.</p>
Agua apta para Actividades Recreativas	<p>Solamente el 14% es apta para actividades acuáticas que involucren el contacto humano, entre ellos tenemos: Río Sumpul, Río Grande, Río Torola, Río Titihuapa, Río Sesori y Río Lempa en la parte alta, Río Paz desde La Hachadura hasta su desembocadura al mar, la cuenca alta del Río El Rosario cuenca alta, la cuenca alta del Río Guayapa, la Cuenca alta del río Jiboa y el Río Goascorán.</p>
Agua apta para Riego	<p>Solamente el 24% es recomendable para riego, la mayoría de sitios no cumple por los altos niveles de contaminación fecal.</p> <p>El agua que es derivada del Río Sucio para regar en el Distrito de Riego y Avenamiento Zapotitán tiene una calidad aceptable para este tipo de uso.</p> <p>Los ríos Lempa (agua derivada del Embalse 15 de Septiembre) y Acahuapa, que son utilizados para regar en el Distrito de Riego y Avenamiento Lempa- Acahuapa presentan una calidad de agua aceptable para riego.</p> <p>Las aguas del río Lempa que son derivadas para regar la Unidad Norte del Distrito de Riego Atiocoyo, posee una calidad adecuada para riego.</p> <p>El agua que es derivada del río Sucio para regar el Distrito de Riego y Avenamiento Atiocoyo, unidad Sur, presenta altos niveles de conductividad y de Coliformes fecales restringiendo su uso para actividades agrícolas.</p>

2.1.3. Clasificación de las industrias según sus vertidos.

Las Aguas Residuales de Proceso provienen del empleo del agua como medio de transporte, lavado, refrigeración directa, etc. La contaminación de la misma proviene del contacto con los productos de fabricación o los líquidos residuales. Habitualmente, la concentración por agentes contaminantes es diez veces inferior a los líquidos residuales, pero su caudal puede llegar a ser cincuenta veces superior. Según la actividad de la industria, su tratamiento deberá ser tenido en cuenta.

Las industrias se clasifican en cinco grupos según sus vertidos:

1. **Industrias con efluentes principalmente orgánicos:** papeleras, azucareras, mataderos, curtidos, conserveras, lecherías y subproductos, fermentaciones, preparación de productos alimenticios, bebidas y lavanderías.
2. **Industrias con efluentes orgánicos e inorgánicos:** refinерías y Petroquímicas, coquerías, químicas y textiles.
3. **Industrias con efluentes principalmente inorgánicos:** Químicas, limpieza y recubrimiento de metales, explotaciones mineras y salinas.
4. **Industrias con efluentes con materias en suspensión:** lavaderos de mineral y carbón, corte y pulido de mármol y otros minerales, laminación en caliente y colada continua.
5. **Industrias con efluentes de refrigeración:** centrales térmicas y centrales nucleares.

El vertido de aguas residuales, según el proceso productivo, será continuo, con una entrada y salida continua de aguas, procesos de transporte, refrigeración, etc., o discontinuo, de menor caudal pero mucho más contaminado.

Cada tipo de actividad industrial, según el proceso, vierte un agua residual caracterizada por una contaminación tipo determinada. De modo general se conocen los parámetros característicos de cada una de ellas, pero es precisa su determinación detallada para valorar su tratamiento y posterior incidencia en el medio receptor. (Revista Ambientum, p.2, 2002)

2.1.4. Efluentes líquidos de algunas industrias según su origen.

Los productos tóxicos presentes en los efluentes son muy variados, tanto en tipo como en cantidad, y su composición depende de la clase de efluente que los genera. Los desechos que contienen los efluentes pueden ser de naturaleza química y/o biológica.

En términos generales, los principales componentes de los efluentes según su origen son:

- **Industria metalúrgica:** metales tales como cobre, níquel, plomo, zinc, cromo, cobalto, cadmio; ácidos clorhídrico, sulfúrico y nítrico; detergentes, pH y concentración de cianuros.
- **Industria papelera:** sulfitos, sulfitos ácidos, residuos fenólicos, cobre, zinc, mercurio, color, concentración de materia orgánica, materia en suspensión y materia decantable, pH y AOX-EOX.
- **Industria petroquímica:** hidrocarburos, plomo, mercurio, aceites, derivados fenólicos y nafténicos, residuos semisólidos, Amoníaco, Sulfuros
- **Industrias de la alimentación:** nitritos, materia orgánica, ácidos, microorganismos, etc.
- **Industrias textiles:** sulfuros, anilinas, ácidos, hidrocarburos, detergentes.
- **Industrias del cuero (curtiembres):** cromo, sulfuros, compuestos nitrogenados, tinturas, microorganismos patógenos.
- **Industrias químicas (en general):** amplia variedad de ácidos orgánicos e inorgánicos, sales, metales pesados.
- **Instalaciones sanitarias:** microorganismos, jabones, detergentes.
- **Industria del curtido:** alcalinidad, concentración de materia orgánica, materia en suspensión, materia decantable, sulfuros y cromo.
- **Industrias de lavado de mineral:** concentración de productos tóxicos empleados, sólidos en suspensión y sedimentables.
- **Industria siderúrgica:** concentración de materia orgánica, fenoles, alquitranes, cianuros libres y complejos, sulfuros, materias en suspensión, hierro, aceites, grasas y pH.
- **Industria de laminación en caliente:** concentración de aceites, grasas y sólidos en suspensión.
- **Plantas de ácido sulfúrico:** concentración de ácidos, sólidos sedimentables, arsénico, selenio y mercurio.

Muchos de estos efluentes son emitidos a temperaturas superiores a la normal, constituyendo este factor un elemento más de contaminación. (Hernández, p. u.. 1993) Por otro lado, existen otros contaminante, denominados "contaminantes específicos", los cuales, proceden de industrias muy concretas y, normalmente, punteras, y se caracterizan por ser altamente contaminantes a concentraciones de partes por billón. En este grupo se encuentran agentes tensoactivos, pesticidas, derivados halogenados o fosforados de hidrocarburos, compuestos orgánicos específicos, sales metálicas, compuestos eutrofizantes, etc.

En la Tabla 2.12 se presenta un listado de las industrias y agroindustrias existentes en el salvador registradas con el CIIU.-Luego se presenta en forma resumida las descargas liquidas efectuadas hacia los recursos hídricos o sistema de alcantarillas de diversas industrias en El Salvador.

Tabla 2. 12 Listado de industria y agroindustria registradas según el CIIU, en El Salvador.

Fuente: Ministerio de Economía de El Salvador, DYGESTIC, 2005.

DIVISION, GRUPO, CLASE	DESCRIPCION	NUMERO DE ESTABLECIMIENTOS
15	Elaboración de productos alimenticios y bebidas	12,394
16	Elaboración de productos de tabaco	66
17	Fabricación de productos textiles	341
18	Fabricación de prendas de vestir; adobo y teñido de pieles	3,537
19	Curtido y adobo de cueros	148
20	Producción de madera y fabricación de productos de madera y corcho, excepto muebles; fabricación de artículos de paja y de materiales trenzables.	193
21	Fabricación de papel y de productos de papel	41
22	Actividades de edición e impresión y de reproducción de grabaciones	449
23	Fabricación de coque, productos de la refinación del petróleo	4
24	Fabricación de sustancias y productos químicos	149
25	Fabricación de productos de caucho y plástico	89
26	Fabricación de otros productos minerales no metálicos	1,171
27	Fabricación de metales comunes	16
28	Fabricación de productos elaborados de metal, excepto maquinaria y equipo	2,008
29	Fabricación de maquinaria y equipo n. c . p.	301
31	Fabricación de maquinaria y aparatos eléctricos n. c . p	26
32	Fabricación de equipo y aparatos de radio, televisión y comunicaciones	19
33	Fabricación de instrumentos médicos, ópticos y de precisión y fabricación de relojes	25
34	Fabricación de vehículos automotores, remolques y semirremolques	43
35	Fabricación de otros tipos de equipo de transporte	15
36	Fabricación de muebles; industrias manufactureras n. c. p.	1,745
37	Reciclamiento	8
Total		22,788

Por lo tanto teniendo en cuenta el tipo de vertido de cada industria y la cantidad de industrias existentes en El Salvador, se puede observar que la carga contaminante generadas es considerable, por ejemplo de la Tabla 2.12 se observa que, según la division 19 del codigo CIIU, en la industria de curtido y adobo de cueros, existen en el país 148 empresas registradas, de las cuales se menciona en la pag 17 de esta seccion que los vertidos tienen las caracterisitcas de alcalinidad, concentración de materia orgánica, materia en suspensión, materia decantable, sulfuros y cromo. Para algunos de estos parametros la aplicación de la tecnica fotocatalitica de descontaminacion de aguas funciona en matrices de aguas residuales industriales, según los antecedentes de la tecnica. En el presente trabajo se ha realizado el seguimiento de este ultimo contaminante el Cromo VI para lo cual se tiene un valor propuesto de descarga en cuerpos receptores de 0.1 ppm.

En las descargas de las industrias presentadas a continuacion se observa que con sus tratamientos de aguas residuales actuales la mayoría con lo que respecta a metales se encuentra en los limites de los rangos permitidos para descargar a un cuerpo receptor, es decir, que se encuentran muy cerca de incumplir con los valores de la Norma NSO 13.49.01:09 y caer en sanciones legales, ver valores permitidos para descargar a un cuerpo receptor en el (Anexo 2.1) por ejemplo, la industria papelera ubicada en el departamento de La Libertad se encuentra a punto de incumplir el limite permitido con respecto al Niquel, Plomo y Cromo VI. Por otro lado, la teneria ubicado en Ateos departamento de Sonsonate no cumple los valores establecidos respecto al Cromo Total.

Efectuando una comparacion en los valores propuestos por la “Norma NSO 13.49.01:07” con los de la “Norma NSO 13.49.01:09” para los parametros de Niquel, Arsenico, Mercurio, Cadmio, Cr VI, Cr total, Plomo, pH, Temperatura, turbidez, DQO y DBO, SST, SD y aceites y grasas, no se presenta cambio alguno en dichos parametros.

2.1.5. Caracterización de Aguas residuales según el proceso industrial.

2.1.5.1. Industria Papelera.

En la Tabla 2.13 se muestra la caracterización de aguas residuales en la industria papelera.

Tabla 2. 13 Industria Papelera, departamento de la Libertad

Fuente: MARN, 2008, p. 44

CARACTERIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIA PAPELERA, UBICADA EN DEPARTAMENTO DE LA LIBERTAD									
Sitio del Muestreo	Hora y fecha del muestreo	PARÁMETROS (mg/L)							
		Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Sólidos Suspendedos Totales	Sólidos Sedimentables 2h **	Aceites y Grasas	Sulfatos	Nitratos	Coliformes Fecales ***
Antes de Tratamiento	10:40 28/11/2007	221.00	558.00	5,115.00	150.00	40.83	720.00	21.60	240,000.00
	11:15 05/12/2007	233.00	728.50	10,014.30	325.00	4.33	560.00	7.45	170,000.00
Después de tratamiento	11:00 28/11/2007	17.00	273.50	54.00	1.00	19.67	705.00	4.60	2,800.00
	11:30 05/12/2007	16.00	271.00	41.00	N.D.	N.D.	510.00	3.35	140.00
Sitio del Muestreo	Hora y fecha del muestreo	PARÁMETROS (mg/L)							
		Níquel	Arsénico	Mercurio	Cadmio en Horno de Grafito	Cromo en Horno de Grafito	Plomo en Horno de Grafito	PH ****	Temperatura *****
Antes de Tratamiento	10:40 28/11/2007	0.08	0.79	N.D.	0.00	0.09	0.00	7.81	37.60
	11:15 05/12/2007	0.80	0.22	N.D.	0.00	0.01	0.01	7.69	33.20
Después de tratamiento	11:00 28/11/2007	0.04	0.01	N.D.	0.00	0.02	0.05	7.67	32.10
	11:30 05/12/2007	0.03	0.01	N.D.	0.00	0.00	0.03	7.71	30.20
Tipo de Tratamiento:				Tanque de Homogenización, Clarificadores					
Sitio de descarga de agua tratada:				Rio Sucio					
Forma de disposición de Lodos:				Todos los lodos van al relleno, como material de cobertura					

** Unidad ml/L ***NMP*/100 ****Unidad Dimensional *****Unidad °C ND: No Detectable.

Los indicadores de eficiencia más importantes que describen el grado de contaminación del efluente líquido en esta industria son la remoción de DQO, DBO₅, Sólidos Suspendedos Totales, color, cloruros, pH y amoniaco (Fundación Natura 1991, pag.143). En este caso los indicadores muestreados en el efluente de esta industria reportan valores menores a los establecidos en la propuesta de Norma Obligatoria de vertidos de aguas residuales. Para INDUSTRIA PAPELERA los Valores máximos permisibles establecen: para DBO = 200 mg/L; DQO = 350 mg/L; Sólidos suspendidos totales = 300 mg/ L; Sólidos sedimentables = 15 mg/ L; Aceites y grasas = 20 mg/ L. "Norma NSO 13.49.01:07". (MARN, 2008, p. 44).

2.1.5.2. Industria Textilera.

En la Tabla 2.14 se presenta la caracterización de aguas residuales en la industria textilera.

Tabla 2. 14 . Industria Textilera departamento de la Libertad

Fuente: MARN, 2008, p. 46

CARACTERIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIA TEXTILERA, UBICADA EN DEPARTAMENTO DE LA LIBERTAD									
Sitio del Muestreo	Hora y fecha del muestreo	PARÁMETROS (mg/L)							
		Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Sólidos Suspendidos Totales	Sólidos Sedimentables 2h **	Aceites y Grasas	Sulfatos	Nitratos	Coliformes Fecales ***
Antes de Tratamiento	01:45 28/11/2007	249	1,079.50	34.50	0.10	18.17	270.00	29.60	240,000.00
	02:15 05/12/2007	305.00	1,142.50	352.31	44.00	16.17	725.00	20.50	24,000.00
Después de tratamiento	02:15 28/11/2007	4.50	106.50	34.00	menos de 0.1	4.33	900.00	6.45	2.00
	02:25 05/12/2007	19.00	143.50	23.00	N.D.	4.67	740.00	10.10	50,000.00
Sitio del Muestreo	Hora y fecha del muestreo	PARÁMETROS (mg/L)							
		Níquel	Arsenico	Mercurio	Cadmio en Horno de Grafito	Cromo en Horno de Grafito	Plomo en Horno de Grafito	PH ****	Temperatura *****
Antes de Tratamiento	01:45 28/11/2007	0.04	0.00	N.D.	0.01	0.01	0.00	9.00	38.55
	02:15 05/12/2007	0.03	0.02	N.D.	0.00	0.06	0.04	9.10	33.40
Después de tratamiento	02:15 28/11/2007	0.07	0.01	N.D.	0.01	0.02	0.10	7.95	32.50
	02:25 05/12/2007	0.02	0.00	N.D.	0.00	0.01	0.05	7.99	32.15
Tipo de Tratamiento:					Lodos Activados				
Sitio de descarga de agua tratada:					Rio Sucio				
Forma de disposición de Lodos:					Relleno Sanitario				

** Unidad ml/L

***NMP*/100

****Unidad Dimensional

*****Unidad ºC

ND: No Detectable.

Los principales parámetros de caracterización de los desechos líquidos en la industria textil son el volumen de desechos, DBO₅, DQO, sólidos suspendidos totales (SST), aceites y grasas, cromo, fenoles y sulfatos. (Fundación Natura 1991, pag.104) De los valores medidos todos reportan valores menores a los establecidos en la propuesta de norma obligatoria de vertidos de aguas residuales, para INDUSTRIA TEXTILERA los Valores máximos permisibles establecen: para DBO = 200 mg/L; DQO = 400 mg/L; Sólidos suspendidos totales = 150 mg/L; Sólidos sedimentables = 15 mg/L; Aceites y grasas = 35 mg/L. "Norma NSO 13.49.01:07". (MARN, 2008, p. 46)

2.1.5.3. Industria Avícola.

En la Tabla 2.15 se presentan la caracterización de aguas residuales en la industria avícola.

Tabla 2. 15 Industria Avícola departamento de la Libertad.

Fuente: MARN, 2008, p. 48.

CARACTERIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIA AVÍCOLA, UBICADA EN DEPARTAMENTO DE LA LIBERTAD									
Sitio del Muestreo	Hora y fecha del muestreo	PARÁMETROS (mg/L)							
		Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Sólidos Suspendidos Totales	Sólidos Sedimentables 2h **	Aceites y Grasas	Sulfatos	Nitratos	Coliformes Fecales ***
Antes de Tratamiento	11:45 04/12/2007	258.00	272.50	873.33	6.00	285.50	24.00	33.60	13,000,000.00
	09:35 14/12/2007	231.00	544.50	632.00	18.00	373.33	24.00	51.71	90,000,000.00
Después de tratamiento	12:06 04/12/2007	116.00	154.00	205.00	menos de 0.1	ND	9.00	20.55	240,000.00
	10:05 14/12/2007	217.00	255.00	217.00	menos de 0.1	9.50	8.00	15.50	900,000.00
Sitio del Muestreo	Hora y fecha del muestreo	PARÁMETROS (mg/L)							
		Níquel	Arsenico	Mercurio	Cadmio en Horno de Grafito	Cromo en Horno de Grafito	Plomo en Horno de Grafito	PH ****	Temperatura *****
Antes de Tratamiento	11:45 04/12/2007	0.02	0.00	N.D.	0.01	0.03	0.02	7.45	25.90
	09:35 14/12/2007	N.D.	0.00	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	7.08	25.35
Después de tratamiento	12:06 04/12/2007	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	N.D.	7.58	24.75
	10:05 14/12/2007	0.02	0.00	N.D.	N.D.	0.00	0.00	7.45	23.60
Tipo de Tratamiento:				laguna con aireación					
Sitio de descarga de agua tratada:				Rio Talnique					
Forma de disposición de Lodos:				no se hace extracción de estos a la laguna					

** Unidad ml/L

***NMP*/100

****Unidad Dimensional

*****Unidad °C

ND: No Detectable.

Los parámetros mas significativos son DBO₅, Sólidos Suspendidos Totales (SST), aceites y grasas, pH, organismos coliformes fecales, nitrógeno orgánico y ocasionalmente amoniac. (Fundación Natura 1991, pag.18)Al comparar los parámetros muestreados con la NSO 13.49.01:07, para PRODUCTOS AVICOLAS los Valores máximos permisibles establecen: para DBO = 300 mg/ L; DQO =800 mg/ L ; Sólidos suspendidos totales = 150 mg/ L; Sólidos sedimentables = 15 mg/ L ; Aceites y grasas = 50 mg/ L. De los parámetros muestreados, el único parámetro que no cumple la norma son los sólidos Suspendidos Totales cuyo valor promedio es 211 mg/ L. Y la propuesta de norma establece 150 mg/ L, un sistema de clarificación secundaria corregiría esta condición. (MARN, 2008, p. 48.).

2.1.5.4. Industria De Mariscos.

En la Tabla 2.16 se presenta la caracterización de aguas residuales en la industria de mariscos.

Tabla 2. 16 Industria enlatadora de Mariscos, departamento de la Unión.

Fuente: MARN, 2008, p. 50.

CARACTERIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIA ENLATADORA MARISCOS, UBICADA EN DEPARTAMENTO DE LA UNION									
Sitio del Muestreo	Hora y fecha del muestreo	PARÁMETROS (mg/L)							
		Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Sólidos Suspendidos Totales	Sólidos Sedimentables 2h **	Aceites y Grasas	Sulfatos	Nitratos	Coliformes Fecales ***
Antes de Tratamiento	10:00 07/12/2007	632.00	1,477.50	45,593.40	46.00	17,519.83	102.00	46.20	
	10:51 13/12/2007	686.00	946.00	1,070.00	22.00	318.33	98.00	75.25	9,000,000.00
Después de tratamiento	10:15 07/12/2007	125.40	255.00	186.86	menos de 0.1	42.50	167.50	68.75	
	11:00 13/12/2007	226.30	247.50	63.50	0.10	17.00	130.00	28.05	2,400,000.00
Sitio del Muestreo	Hora y fecha del muestreo	PARÁMETROS (mg/L)							
		Níquel	Arsenico	Mercurio	Cadmio en Horno de Grafito	Cromo en Horno de Grafito	Plomo en Horno de Grafito	PH ****	Temperatura *****
Antes de Tratamiento	10:00 07/12/2007	0.03	0.02	N.D.	0.04	0.00	0.01	7.93	34.15
	10:51 13/12/2007	0.01	0.00	0.00	N.D.	0.00	0.02	6.28	30.80
Después de tratamiento	10:15 07/12/2007	0.02	0.01	N.D.	0.00	0.00	0.02	6.73	32.85
	11:00 13/12/2007	0.02	0.00	0.00	0.00	N.D.	0.04	6.41	30.90
Tipo de Tratamiento:				Flotación por aire disuelto					
Sitio de descarga de agua tratada:				Océano					
Forma de disposición de Lodos:				Compostaje					

** Unidad ml/L ***NMP*/100 ****Unidad Dimensional *****Unidad ºC ND: No Detectable.

Los parámetros a seguir son DBO₅, alto contenido de Sólidos Suspendidos Totales (SST), aceites y grasas. (Fundación Natura 1991, pag.50) Al comparar los parámetros del muestreo con la NSO 13.49.01:07, para ENLATADOS DE MARISCOS los Valores máximos permisibles establecen: para DBO = 150 mg/ L; DQO = 300 mg/ L; Sólidos suspendidos totales = 100 mg/ L; Sólidos sedimentables = 15 mg/ L; Aceites y grasas = 50 mg/ L. De los parámetros muestreados el 7/12/07, el parámetro que no cumple son los sólidos Suspendidos Totales que registra un valor de 186.86, lo cual supera el valor de la propuesta de norma de 100 mg/ L. Para el muestreo del 13/12/07, el parámetro que no cumple es la DBO que registra un valor de 226.30, lo cual supera el valor de la propuesta de norma de 150 mg/ L. (MARN, 2008, p. 50.).

2.1.5.5. Industria de Beneficio de Café.

En la Tabla 2.17 se presenta la caracterización de aguas residuales en la industria de beneficio de café.

Tabla 2. 17 Industria de Beneficio de Café, departamento de Santa Ana.

Fuente: MARN, 2008, p. 56.

CARACTERIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIA BENEFICIO DE CAFE, UBICADA EN DEPARTAMENTO SANTA ANA.									
Sitio del Muestreo	Hora y fecha del muestreo	PARÁMETROS (mg/L)							
		Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Sólidos Suspendidos Totales	Sólidos Sedimentables 2h **	Aceites y Grasas	Sulfatos	Nitratos	Coliformes Fecales ***
Antes de Tratamiento	01:00 03/12/2007	1396*	2,044.00	2,641.67	200.00	64.33	35.00	57.00	30,000.00
	09:15 11/12/2007	1,354.00	1,932.00	5,825.00	N.D. (presencia de sólidos flotantes)	22.70	65.00	90.00	30,000.00
Después de tratamiento	09:15 03/12/2007	225*	567.50	210.00	0.40	59.00	N.D.	51.00	7,000.00
	10:15 11/12/2007	692.00	775.50	289.00	0.40	16.33	7.00	60.00	24,000.00
Sitio del Muestreo	Hora y fecha del muestreo	PARÁMETROS (mg/L)							
		Níquel	Arsenico	Mercurio	Cadmio en Horno de Grafito	Cromo en Horno de Grafito	Plomo en Horno de Grafito	PH ****	Temperatura *****
Antes de Tratamiento	01:00 03/12/2007	0.02	0.01	N.D.	0.01	0.05	0.01	4.57	28.15
	09:15 11/12/2007	0.03	0.03	N.D.	0.01	0.00	N.D.	5.71	26.60
Después de tratamiento	09:15 03/12/2007	0.02	0.03	N.D.	0.00	0.01	0.01	6.66	27.10
	10:15 11/12/2007	0.03	0.01.	0.00	0.00	0.00	0.01	6.08	27.15
Tipo de Tratamiento:				Lagunas de Estabilización					
Sitio de descarga de agua tratada:				Quebrada Santa Lucia					
Forma de disposición de Lodos:				Filtros Hidrostáticos					

** Unidad ml/L ***NMP*/100 ****Unidad Dimensional *****Unidad °C ND: No Detectable.

* Calculado a 6 días por error en el día de la muestra. Es importante analizar el valor de pH, a la entrada del tratamiento reporta pH promedio de 5.14 y a la salida reporta promedio de 6.37, esto indica que se ha logrado una relativa estabilización del nivel de acidez de esta agua, al comparar los parámetros del muestreo con la NSO 13.49.01:07, para BENEFICIADO DE CAFE los Valores máximos permisibles establecen: para DBO = 2000 mg/ L ; DQO = 2500 mg/ L ; Sólidos suspendidos totales = 1000 mg/ L ; Sólidos sedimentables = 40 mg/ L ; Aceites y grasas = 30 mg/ L. De los parámetros muestreados, el único parámetro del efluente que no cumple la norma son Aceites y Grasas, para el muestreo del 3/12/07 cuyo valor registrado fue 59 mg/ L. y la propuesta de norma establece 30 mg/ L. (MARN, 2008, p. 56.)

2.1.5.6. Industria de Ingenio Azucarero.

En la Tabla 2.18 se presenta la caracterización de aguas residuales en la industria de ingenio azucarero.

Tabla 2. 18 Industria de Ingenio Azucarero, departamento de San Miguel.

Fuente: MARN, 2008, p. 58.

CARACTERIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIA INGENIO AZUCARERO, DEPARTAMENTO DE SAN MIGUEL.									
Sitio del Muestreo	Hora y fecha del muestreo	PARÁMETROS (mg/L)							
		Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Sólidos Suspendedos Totales	Sólidos Sedimentables 2h **	Aceites y Grasas	Sulfatos	Nitratos	Coliformes Fecales ***
Antes de Tratamiento	11:30 16/01/2008	209.00	463.00	1,183.70	6.00	2.00	42.50	23.25	2,400,000.00
	12:10 16/01/2008	167.00	260.00	9,229.30	32.00	7.33	59.50	27.15	170,000.00
Después de tratamiento	12:10 16/01/2008	645.00	1,523.00	945.00	6.00	8.00	37.00	N.D.	170,000.00
	10:30 16/01/2008	366.00	1,456.00	6,542.50	80.00	9.12	36.00	18.35	5,000,000.00
Sitio del Muestreo	Hora y fecha del muestreo	PARÁMETROS (mg/L)							
		Níquel	Arsénico	Mercurio	Cadmio en Horno de Grafito	Cromo en Horno de Grafito	Plomo en Horno de Grafito	PH ****	Temperatura *****
Antes de Tratamiento	11:30 16/01/2008	0.02	0.19	0.00	0.00	0.00	0.02	6.32	43.05
	12:10 16/01/2008	0.03	0.13	0.01	0.00	0.01	0.05	6.80	38.55
Después de tratamiento	12:10 16/01/2008	0.04	N.D.	N.D.	—	N.D.	0.00	6.34	43.15
	10:30 16/01/2008	0.01	0.00	N.D.	—	—	0.06	6.78	38.50
Tipo de Tratamiento:				Lagunas de Estabilización					
Sitio de descarga de agua tratada:				No hay descargas					
Forma de disposición de Lodos:				No se remueven de las lagunas					

** Unidad ml/L ***NMP*/100 ****Unidad Dimensional *****Unidad ºC ND: No Detectable.

Se consideran tres parámetros en la evaluación de estos desechos líquidos DBO, Sólidos Suspendedos (SS), pH variable. (Fundación Natura 1991, pag.72) Como se ha explicado para este caso de estudio, cada laguna acumula un volumen de agua que es tratado por evaporación y no se genera ninguna descarga a cuerpo receptor por lo tanto no existen condiciones técnicas para comparar calidad de agua que entra y sale del sistema de tratamiento. Sin embargo, la NSO 13.49.01:07, para FABRICAS Y REFINERIAS DE AZUCAR establece los Valores máximos permisibles siguientes: para DBO = 400 mg/ L; DQO = 600 mg/ L ; Sólidos suspendidos totales = 150 mg/ L ; Sólidos sedimentables = 30 mg/ L ; Aceites y grasas = 30 mg/ L. Los valores registrados de los tipos de aguas que entran a las lagunas de tratamiento (afluentes) son normales para este tipo de vertido; también es importante apreciar que los parámetros químicos de metales pesados monitoreados, registran valores que cumplen la propuesta de norma. (MARN, 2008, p. 58.)

2.1.5.7. Industria de Tenería.

En la Tabla 2.19 se presenta la caracterización de aguas residuales en la Industria de Tenería.

Tabla 2. 19 Industria de Tenería, departamento de La Libertad.

Fuente: MARN, 2008, p. 60.

CARACTERIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIA DE TENERIA, UBICADA EN DEPARTAMENTO DE LA LIBERTAD									
Sitio del Muestreo	Hora y fecha del muestreo	PARÁMETROS (mg/L)							
		Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Sólidos Suspendidos Totales	Sólidos Sedimentables 2h **	Aceites y Grasas	Sulfatos	Nitratos	Coliformes Fecales ***
Antes de Tratamiento	12:25 12/12/2007	659.00	1,374.00	135.50	0.30	9.50	775.00	29.90	1,300.00
	09:00 17/01/2008	200.00	236.00	288.12	4.00	19.30	5,450.00	278.75	30,000.00
Después de tratamiento	12:35 12/12/2007	572.00	1,031.50	88.50	0.20	62.17	450.00	15.25	4.00
	09:30 17/01/2008	536.00	1,318.00	218.00	1.40	12.50	4,550.00	26.70	220.00
Sitio del Muestreo	Hora y fecha del muestreo	PARÁMETROS (mg/L)							
		Níquel	Arsénico	Mercurio	Cadmio en Horno de Grafito	Cromo en Horno de Grafito	Plomo en Horno de Grafito	PH ****	Temperatura *****
Antes de Tratamiento	12:25 12/12/2007	0.28	0.01	N.D.	0.01	1.78	0.04	8.13	28.80
	09:00 17/01/2008	0.12	N.D.	N.D.	0.06	19.97	0.20	7.53	28.80
Después de tratamiento	12:35 12/12/2007	0.23	0.01	N.D.	0.01	1.00	0.02	8.38	26.75
	09:30 17/01/2008	0.16	N.D.	N.D.	N.D.	1.81	0.27	8.30	28.00
Tipo de Tratamiento:				lagunas de estabilización					
Sitio de descarga de agua tratada:				No hay descargas					
Forma de disposición de Lodos:				No se remueven de las lagunas					

** Unidad ml/L ***NMP*/100 ****Unidad Dimensional *****Unidad 9C ND: No Detectable.

Los parámetros mas importantes para definir las características del desecho liquido son DBO₅, nitrógeno total Kjeldahl NKT (amoniacio + orgánico), Sólidos Suspendidos Totales (SST), cromo, aceites y grasas, pH, sulfuros y organismos de coliformes totales. (Fundación Natura 1991, pag.117) La NSO 13.49.01:07, para CURTIDURÍAS Y TALLERES DE ACABADO establece los Valores máximos permisibles siguientes: para DBO = 850 mg/ L; DQO = 1500 mg/ L; Sólidos suspendidos totales = 150 mg/ L; Sólidos sedimentables = 15 mg/ L; Aceites y grasas = 50 mg/ L. De los resultados tabulados, para el muestreo del 12/12/07 el parámetro que no cumple son Grasas y Aceites que registra un valor de 62.17, lo cual supera el valor de la propuesta de norma de 50 mg/ L. Para el muestreo del 17/12/07 el parámetro que no cumple son los Sólidos Suspendidos Totales que registran un valor de 218.00, La concentraciones de cromo total registrado en la ultima laguna para el muestreo del 17/12/07, registra 1.81 mg/ L, supera el valor permisible en la propuesta de norma. (MARN, 2008, p. 60.)

2.1.5.8. Industria de Medición Química (Laboratorios De Ensayo).

Los contaminantes generados en los laboratorios de análisis químicos tienen un impacto ambiental muy diferente al de otras industrias, ya que son específicos de la naturaleza de los análisis químicos efectuados y la técnica o método que utilizan para su desarrollo, aunque en la actualidad la mayoría de laboratorios realizan sus análisis siguiendo procedimientos estandarizados, todos los efluentes provenientes de laboratorios químicos varían en su composición, ya que el número y tipo de análisis tratados por un laboratorio en un determinado intervalo de tiempo no es el mismo.

Las etapas en donde se generan los efluentes líquidos de la industria de medición química y los probables contaminantes que estos contienen se presentan en la Tabla 2.20.

Tabla 2. 20 Etapas en que se generan desechos líquidos

Fuente: Elaboración Propia.

VERTIDO	CONTAMINANTES	ORIGEN
Aguas de proceso químicas con alta carga contaminante.	Disolventes y sustancias poco biodegradables, sustancias utilizadas como indicadores, cianuros, metales pesados, ácidos o bases	<ul style="list-style-type: none"> • Aguas madre de síntesis química • En el tratamiento de la muestra • En el desarrollo del análisis químico. • Etapa de Descarte de muestras crudas y analizadas.
Aguas jabonosas con un poco de carga contaminante.	Detergentes y restos de las muestras analizadas que quedaron en la cristalería.	<ul style="list-style-type: none"> • Etapa de Lavado de Cristalería y frascos para toma de muestras
Aguas asimilables a urbanas	Materia orgánica biodegradable, sólidos en suspensión	<ul style="list-style-type: none"> • Sanitarias, de lluvia, de refrigeración indirecta, etc.

Algunos de estos efluentes contienen:

- Compuestos orgánicos alifáticos o aromáticos: alcanos, alcoholes, cetonas, ésteres, benceno (en desuso) y tolueno. Se utilizan como medio de reacción, disolventes de extracción de principios activos y en las etapas de aislamiento y purificación de productos finales e intermedios. En menor cantidad se usan como materias de partida para síntesis química.
- Organohalogenados: Son compuestos de carbono que presentan en su estructura molecular un halógeno, generalmente cloro. Se utilizan principalmente como disolventes. El más utilizado es el diclorometano. El cloroformo y el tetracloruro de carbono están en desuso.

- Metales pesados: Dentro de procesos de síntesis intervienen generalmente como catalizadores (níquel, paladio) o como oxidantes (manganeso, cromo).
- Cianuros: Suelen emplearse como catalizadores y como reactivos en síntesis química.
- Compuestos de nitrógeno/fósforo: Generalmente se introducen en el proceso de fermentación como nutrientes.
- Ácidos y bases: Se utilizan como disolventes acuosos, medios de reacción y extracción, etc.
- Materia orgánica de origen biológico: En procesos de extracción natural proviene de la materia vegetal o animal de partida. En procesos de fermentación está constituida por biomasa.
- Compuestos organometálicos: Se usan como reactivos en procesos de síntesis química.

A continuación se muestra un listado de parámetros medidas en un laboratorio fisicoquímico haciendo referencia al método utilizado para su determinación o medición. Las técnicas de los análisis enumerados en la Tabla 2.21 son: Colorimetría, Gravimetría, Titulaciones, Electrométricos.

Tabla 2. 21 Mediciones en Laboratorio de calidad de aguas. Laboratorio Fisicoquímico
Fuente: SNET, 2009, p. única.

No.	PARAMETROS	EXPRESADO COMO	REFERENCIA
1	Temperatura de muestra	°C	Método 2550 B
3	Conductividad	µmhos/cm	Método 2520 B
4	Turbidez	UNT	Método 2130 B
5	PH	Unidades de pH	Método 2550 B
6	Alcalinidad	mg CaCO ₃ /L	Método 2320 B *
7	Carbonatos	mg CaCO ₃ /L	Método 2320 B *
8	Bicarbonatos	mg CaCO ₃ /L	Método 2320 B *
9	Dureza	mg CaCO ₃ /L	Método 2340 C *
10	Calcio	mg Ca/L	Método 3500-Ca D
11	Magnesio	mg Mg/L	Método 3500-Mg E
12	Dióxido de Carbono	mg CO ₂ /L	Método 4500-CO ₂ B
13	Oxígeno Disuelto	mg O ₂ /L	Método 4500-O G
14	DBO ₅	mg O ₂ /L	Método 5210 B *
15	DBO última	mg O ₂ /L	Método 5210 C
16	DQO	mg O ₂ /L	Método 5220 D *
17	Fenoles	mg fenol/L	Método 5530 C
18	Grasas y Aceites	mg Aceites y Grasas/L	Método 5520 B-D *
19	Sulfatos	mg SO ₂ /L	Método 4500-SO ₂ E
20	Acido sulfhídrico	mg H ₂ S/L	Método 4500 D
21	Sulfuro	mg S/L	Método 4500-S ²⁻ D-F *
22	Detergentes	mg SAAM/L	Método 5540 C *
23	Fósforo de Ortofosfatos	mg P-PO ₄ /L	Método 4500-P *
24	Fósforo Total	mg P-total/L	Método 4500-P *
25	Nitrógeno de Nitratos	mg N-NO ₃ /L	Método 4500-NO ₃ ⁻ *
26	Nitrógeno de Nitritos	mg N-NO ₂ /L	Método 4500-NO ₂ B *
27	Nitrógeno Amoniacal	mg N-NH ₃ /L	Método 4500 NH ₃ B y C *
28	Nitrógeno Total Kjeldhal	mg NTK/L	Método 4500 Norg - C *
29	Sólidos Totales fijos y volátiles	mg Sólidos Totales /L	Método 2540 B *
30	Sólidos Suspendidos Totales fijos y volátiles	mg Sólid.Susp. Totales /L	Método 2540 B *

Tabla 2. 21 (Continuación) Mediciones en Laboratorio de calidad de aguas.

Laboratorio Físicoquímico

Fuente: SNET, 2009, p. única

No.	PARAMETROS	EXPRESADO COMO	REFERENCIA
31	Sólidos Disueltos Totales fijos y volátiles	mg Sólidos Disueltos /L	Método 2540 B *
32	Sólidos Sedimentables 10 min	mL Sólidos Sedimen./L	Método 2540 F *
34	Sólidos Sedimentables 2 h	mL Sólidos Sediment./L	Método 2540 F *
35	Color real y aparente	u Co-Pt	Método 2120 C *
36	Cloruros	mg Cl ⁻ /L	Método 4500Cl B *
37	Potasio	mg K/L	Método HACH 8049
38	Boro	mg B/L	Método 4500-B C
39	Zinc	mg Zn/L	Método 3500 -Zn F
40	Cobre	mg Cu/L	Método HACH 8506
41	Cromo hexavalente	mg Cr ⁺⁶ /L	Método 3500-Cr D
42	Sílice	mg SiO ₂ /L	Método 4500-Si D
43	Sodio	mg Na/L	Método Electrométrico.
44	Fluoruros	mg F/L	Método HACH
45	Hierro Total	mg Fe/L	Método 3500-Fe D*
46	Manganeso Total	mg Mn/L	Método HACH

- Según Standard Methods for the examination of Water and Wastewater. APHA- AWWA-WEF 19 th Edition.

En los laboratorios de medición química hay una clara evidencia de presencia de desechos coloreados y cromo VI (marcados de amarillo) que están siendo generados en algunos análisis químicos. Por lo cual esta industria puede aplicar potencialmente la técnica fotocatalítica de descontaminación de aguas de desecho.

Frecuencia de análisis:

Anualmente se realizan todos los análisis descritos en el Listado de la Tabla 2.21. El total de análisis realizados anualmente, se resume en la Tabla 2.22.

Tabla 2. 22 Número de análisis realizados anualmente en el laboratorio de calidad de agua MARN/SNET.

Fuente: SNET, 2009, p. única

AÑO	NUMERO DE ANALISIS REALIZADOS POR AÑO
2003	1832
2004	1591
2005	10350
2006	10297
2007	6048
2008	2550

2.1.6. Tipos de tratamiento de aguas residuales en El Salvador.

Se presentan en las Tablas 2.23 a 2.25 un listado del inventario a nivel nacional de plantas de tratamiento de aguas residuales de tipo especial, provenientes de la industria y agroindustria inventariadas en el estudio “Levantamiento de Fuentes Contaminantes del Recurso Hídrico” realizado por el Ing. Carlos Ventura Montenegro en octubre del 2005 y por PCI/PROARCA en 2004.

2.1.6.1. Tratamientos de aguas residuales utilizados en la Agro-Industria.

Las empresas agroindustriales inventariadas son doce, a continuación se presenta un listado de todas estas empresas detallando principalmente el tipo de tratamiento de agua residual existente.

Tabla 2. 23 Agro-Industrias con tratamiento de aguas residuales especiales.

Fuente: MARN, 2005, p.34-35

	DPTO.	NOMBRE	UBICACIÓN	ACTIVIDAD	TRATAMIENTO EXISTENTE A.R.
1	La Libertad	Ingenio Chanmico	Km 31 Carretera Sitio del Niño Quezaltepeque Opico	Producción de Azúcar	Lagunas anaeróbicas canaleta a disponer en terreno. Aguas negras fosa séptica
2	La Libertad	Beneficio El Refugio	Cantón El Castillo, Calle Antigua S.S. Santa Ana, El Congo Ciudad Arce	Beneficiado de café.	4 Fosas de sedimentación Físico-Químico, clarificación de agua residuales. Aguas negras a fosa séptica.
3	La Libertad	Beneficio Vivagua	Caserío La Arenera, Cantón Las Delicias Opico.	Beneficiado de café	Aguas negras a fosa séptica. Fosas de sedimentación y evaporación
4	La Libertad	Gumarsal S.A. De C.V.	Km 30 1/2 autopista Carretera S.S.- Santa Ana. Opico	Beneficiado de arroz. Agro industria	Sistema de tratamiento de aguas residuales, fosa de pre tratamiento 2 lagunas de decantación
5	La Libertad	Beneficio El Roble Cooperativa Los Pinos de R.L.	Cantón Sta. Lucía Ciudad Arce Km. 36 1/2 S.S. - Santa Ana	Beneficiado café. Agro Industria	Planta de Tratamiento
6	La Libertad	Planta Procesadora de Semilla de Ajonjolí Orgánico	Cantón La Palomera, Valle de Zapotitan Ciudad Arce.	Procesamiento de ajonjolí. Agro Industria.	2 Lagunas de sedimentación p/agua de tamizado húmedo
7	La Libertad	Beneficio El Jabalí	Carretera Sitio del Niño Quezaltepeque a 500 m de entrada Laguna de Chanmico Opico	Beneficiado de café Agro	Sistema de tratamiento físico-químico Clarificación de Aguas Residuales Fosas de sedimentación Evaporación y filtración
8	San Miguel	Ingenio Chaparrastique S.A. de C.V.	Carretera San Miguel El Delirio frente a Centro Universitario de Oriente	Producción de Azúcar Agroindustria	4 Lagunas de Oxidación
9	Santa Ana	Granja Porcina El Jabalí	Colonia Lobato Cantón Cutumay Camones , Santa Ana	Crianza y engorde de Cerdos AgroIndustria	4 Lagunas de Sedimentación a orillas Río Zarco. Aguas Negras a Fosa Séptica
10	Santa Ana	Beneficio Las Tres Puertas J. Hill & Cia, S.A. de C.V.	Calle a Ciudad de Los Niños, Santa Ana	Beneficiado de Café Agroindustria	Planta De Tratamiento y Lagunas Facultativas a Aguas de Riego Aguas Negras a Fosa Séptica
11	Santa Ana	Beneficio El Trapiche Comercial Exportadora, S.A. de C.V.	Carretera Km 67 Santa Ana a Metapan	Beneficiado de Café Agro Industria	Tratamiento de Aguas Mieles Aguas Negras a Fosa Séptica
12	Santa Ana	Beneficio Venecia Exportadora San Rafael S.A. De C.V.	Cantón San Sebastián Salitrillo Santa Ana Cantón Los Amates Calle Santa Ana Chalchuapa	Beneficio de Café Agro Industria	Sistema de Evaporación y Sedimentación de Lagunas Biodigestoras Aguas Negras a Fosas Sépticas

2.1.6.2. Tratamientos de aguas residuales utilizados en la Industria.

Las empresas industriales inventariadas son catorce, a continuación se presenta un listado de todas estas empresas enfatizando en el tipo de tratamiento de agua residual existente.

Tabla 2. 24 Industrias con tratamiento de aguas residuales especiales.

Fuente: MARN, 2005, p.36-37.

	DPTO.	NOMBRE	UBICACIÓN	ACTIVIDAD	TRATAMIENTO EXISTENTE A.R.
1	La Libertad	Lido Industrias	Km. 31 Autopista S.S. -Santa Ana Opico, El Castaño.	Confección de prendas de vestir. Maquila	Planta de lodos activados procesos Físico Químicos y Biológicos
2	La Libertad	TEXTILES SAN ANDRES	Km. 32 Autopista S.S. - Santa Ana. Opico	Fabricación toallas de algodón, Industria Textilera	Planta de tratamiento biológico de aireación extendida
3	La Libertad	PLANTA MONTECRISTO	Cantón Sta. Lucía bloque A cantón Santa Lucía Opico		Planta de tratamiento en American Park.
4	La Libertad	Kimberly Clark	Km. 32 1/2 Carretera a San Juan Opico	Producción de papel para uso sanitario	Planta de tratamiento secundario
5	La Libertad	Summa Industrial S.A. de C.V.	Km. 27 Carretera S.S. - Sonsonate. Colón.	Refinación de aceites. Fábrica de Jabón Industria.	Aguas negras a Fosa Séptica (2) tratamiento de aguas de proceso. Regula PH, lodos activados, filtración tratamiento primario
6	La Libertad	PLANTA LAMATEPEC	Km. 36 1/2 Autopista Santa Ana - S.S. – Bloque E American Park Opico	Industria maquilera. Industria	Aguas negras Planta de tratamiento en American Park.
7	La Libertad	MAQUILERA MEGATEX	Cantón Sta. Lucía bloque F American Park	Industria maquilera prenda de vestir femenina.	Aguas negras Planta de tratamiento en American Park.
8	La Libertad	TEXTILES LOURDES	Edificio A American Park Opico	Industria maquilera, corte de tela. Industria	Aguas negras Planta de tratamiento en American Park.
9	La Libertad	JASPER AMERICAN PARK	American Park Edificio E Ctón. Sta. Lucia C. Arce. Km. 36 1/2 S.S. – Santa Ana	Maquila. Industria	Planta de Tratamiento de Aguas Negras de toda la zona franca, Lodos Activados
10	La Libertad	EXPORT SALVA FREE ZONE	Cantón Las Moras Opico	Maquila Industria Seca. Maquila	Planta de tratamiento p/aguas negras lodos activados
11	La Libertad	LICORES DE CENTRO AMERICA S.A.	Km 27 Carretera A Sonsonate. Colon 350 M Al Sur a Talnique	Mezclado y Envasado de Bebidas Alcohólicas Industria	Vertidos Líquidos Industriales y Lavados a Tratamiento Aguas Negras a Fosa Séptica
12	La Libertad	INVERSIONES BONAVENTURE S.A. DE C.V	Km 25 Carretera S.S. Sonsonate desvió 20 M Al Sur, Colon	Maquila de Panty Medias. Industria	Planta de Tratamiento de Aguas Negras
13	Santa Ana	BAN-BAN S.A. DE C.V.	6a calle poniente entre av. José Matías delgado y Fray Felipe de Jesús Moraga norte no. 39. Santa Ana	Pastelería Producción de Pan. Industria	Predigestion Enzimatica Sist. Sedimentación de Sólidos y Trampas de Grasas. Aguas Negras.
14	San Miguel	CORDELERIA SALVAMEX	Km 130 1/2 Carretera Panamericana, San Miguel	Fabricación de Sacos de Henequén. Industria	Pretratamiento , Tratamiento Biológico Unidad de Filtros Aguas Negras a Fosa Séptica

2.1.6.3. Tratamientos de aguas residuales utilizados en la Industria y Agroindustrias, PROARCA/PCI.

Las empresas industriales y agroindustriales complementarias inventariadas son catorce, a continuación se presenta un listado de todas estas empresas detallando principalmente el tipo de tratamiento de agua residual existente.

Tabla 2. 25 Listado complementario de Industrias y Agroindustrias.

Fuente: MARN, 2008, p.38.

	NOMBRE	UBICACIÓN	ACTIVIDAD	TRATAMIENTO
1	PTAR Sello de Oro	Km 2,5 Carretera a Jayaque, La Libertad	Industria Avícola	SD
2	PTAR Criaves	Boulevard Pinsa #5, Ciudad Merliot, S.S.	Industria Avícola	SD
3	PTAR EMBOSALVA	Km. 20 1/2 carretera a Quezaltepeque, Cantón Canela Quemada.	Embotelladora de Bebidas	SD
4	PTAR Indus. HILASAL	KM. 32 Carretera a Santa Ana, San Juan Opico.	Industria Textil	SD
5	PTAR Pollo Indio	Boulevard del Ejército Nacional Km 7 ½	Industria Avícola	SD
6	PTAR Fabrica YKK	Km. 31.5 Carretera a Santa Ana, San Juan Opico, La Libertad	Producción de Cremalleras	SD
7	PTAR DURAFLEX	Km. 34 Carretera a San Juan Opico, La Libertad.	Empresa Textilera dedicada a la Fabricación de Telas	SD
8	PTAR Planta de Producción AMANCO	Blvd. del Ejército Nac. Km. 3 y calle a La Chacra, San Salvador	Materiales de Construcción y Ferretería	SD
9	PTAR Beneficio Ataspaco	Quezaltepeque	Beneficio de Café	Tratamiento Anaeróbico, Reactor Anaeróbico, Tanque de NaOH.
10	PTAR Bon Appetit	Carretera a Sonsonate Km.27.5, Ateos	Industria Alimenticia	
11	PTAR Zona Franca Internacional	La Paz	Industria	Desanador, Tanque Sedimentador Primario, Filtros, Sedimentador Secundario, Tanque Digestor de Lodos, Patios de Secado
12	PTAR Zona Franca El Pedregal	La Paz	Industria	Lodos Activos
13	PTAR AEROMAN	San Luis Talpa	Industria	Planta Compacta
14	PTAR Zona Franca La Concordia	Usulután	Industria	Tanque Introff, Filtro Percolador

2.2. Fotocatálisis Solar

De entre todas las TAOs aquellas que son capaces de aprovechar la radiación solar, como la fotocatálisis, eliminan la desventaja que tienen estos procesos del consumo de energía mediante lámparas, ya que estas últimas son sustituidas por el sol, energía sin costo y disponible en la región de El Salvador. Estos procesos son la Fotocatálisis Homogénea (con Foto-Fenton) y la Fotocatálisis Heterogénea (con TiO_2). La descontaminación de aguas contaminadas mediante fotocatálisis solar es en la actualidad una de las más exitosas aplicaciones de la fotoquímica solar [Bahnemann et al., 1993, 1994a y 1994b; Bauer, 1994 y 1999; Blanco y Malato, 2001; Bockelmann et al., 1995; Curcó et al., 1997; Freudenhammer et al., 1997; Goslich et al., 1997b; Jiménez et al., 1997 y 1999; Herrmann et al., 1998 y 1999d; Malato et al., 1999^a y 2002b; Marques et al., 1996; Minero, 1997; Zhang et al., 2001]. Esto no es solo debido a que es una excepcional demostración de la aplicación de la energía solar a la conservación medioambiental, sino que, al contrario de la mayoría de los procesos fotoquímicos, su versatilidad permite que sea empleada con mezclas complejas de contaminantes.

Se define la fotocatálisis solar como la aceleración de una foto reacción química mediante la presencia de un catalizador [Mills y Le Hunte, 1997]. Tanto la luz como el catalizador son elementos necesarios. El término fotocatálisis incluye un proceso según el cual se produce una alteración fotoquímica de alguna especie química como resultado de la absorción de radiación por otra especie fotosensible, que en este caso se trata del catalizador.

El concepto de fotocatálisis heterogénea es simple: el uso de un sólido semiconductor (por ejemplo el TiO_2), que es estable bajo irradiación para estimular una reacción en la interfase sólido/líquido o sólido/gas. En el caso de la fotocatálisis homogénea el catalizador está disuelto en el agua que contiene los contaminantes a tratar, también disueltos, por lo que todos los elementos que intervienen en el proceso se encuentran en la misma fase. Por definición, en ambos casos, el catalizador debe poder ser reutilizado después de actuar en el sistema de oxidación-reducción sin sufrir cambios significativos.

En general la degradación de la mayoría de contaminantes es muy similar con ambos procesos fotocatalíticos (TiO_2 y Foto-Fenton), variando solamente el tiempo necesario de exposición a la iluminación en función de la distinta resistencia de cada sustancia a la degradación.

Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental [Ollis, 1991; Blanco y col., 1996.]; el proceso, constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible.

En este capítulo se pretende describir sobre los procesos fotocatalíticos tanto aquellos que se tienen lugar en sistemas homogéneos como los que tienen lugar en sistemas heterogéneos, incluyendo el mecanismo de reacción fotocatalítica y los procesos primarios de destrucción de los contaminantes orgánicos; así como también definir las bases sobre la selección del dióxido de titanio (TiO_2), como fotocatalizador, ya que es necesario aclarar y justificar su uso en la construcción del reactor fotocatalítico.

Por esa razón se mencionan las características de los catalizadores más comunes, el uso de TiO_2 soportado en un sustrato, ya que se pretende utilizarlo en un reactor de placas, los métodos de producción y depósito de películas, y se describen los criterios para elegir el sustrato de depósito. Es también importante conocer el mecanismo de activación de dicho fotocatalizador y los factores que intervienen en la actividad fotocatalítica para determinar las condiciones de operación más convenientes al momento de operar el reactor fotocatalítico, así como también prever los posibles fenómenos que pueden producirse durante el proceso fotocatalítico. La Fotocatálisis Heterogénea, como una Técnica de Oxidación Avanzada (TAO) se posiciona entre las técnicas de tratamiento terciario para aguas residuales de origen industrial, donde los contaminantes orgánicos son difícil de tratar convencionalmente, esto le suma la importancia suficiente como para estudiar todos los elementos necesarios que dejan claro los fenómenos que conciernen a la fotocatálisis.

En este capítulo además se presentan los elementos básicos necesarios para la aplicación en la investigación, como los conocimientos básicos sobre radiación solar, las diferentes configuraciones de reactores químicos para fotocatálisis y las variables que pueden afectar el proceso fotocatalítico.

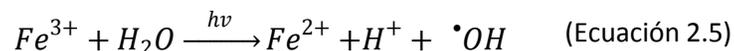
2.2.1. Generalidades de la Fotocatálisis Homogénea, Foto-Fenton.

En el caso de los procesos fotocatalíticos en fase homogénea (ver reacciones 2.1, 2.2 y 2.3), la interacción de especies capaces de absorber fotones (complejos de metales de transición, colorantes orgánicos, etc.), un sustrato o reactivo (por ejemplo: el contaminante) y luz pueden también conducir a la modificación química del sustrato. La especie capaz de absorber fotones (C) es activada a través de la luz a un estado de

excitación (C^*). La interacción posterior con el reactivo (R) lleva a este a un estado excitado (R^*) que acelera el proceso hasta la obtención de los productos finales (P).



El reactivo de Fenton (descrito por H. J. H. Fenton a finales del siglo XIX) [Fenton, 1884] consiste en una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno e iones ferrosos que proporciona una importante fuente de radicales hidroxilo (ver reacción 2.4). Bajo condiciones ácidas (pH 2-4), este reactivo es un poderoso oxidante de compuestos orgánicos. [Ruppert et al., 1993; Safarzadeh-Amiri et al., 1996; Sun et al., 1993a; Venkatadri et al., 1993]. Por otra parte, las velocidades de degradación de compuestos orgánicos aumentan significativamente al complementar el proceso con radiación UV/visible [Bauer et al., 1999; Hoigné et al., 1976; Huston et al., 1999; Parra et al., 2000; Pignatello, 1992; Ruppert et al., 1994], llamándose entonces proceso o método foto-Fenton. En este caso el proceso se convierte en catalítico ya que el ión Fe^{2+} oxidado a Fe^{3+} en la reacción de Fenton (ver reacción 2.4) se reduce de nuevo a Fe^{2+} por acción de la radiación (ver reacción 2.5), con lo que se tiene ya un proceso fotocatalítico. Ambas reacciones generan radicales hidroxilo.



El hecho de que esta reacción genera radicales hidroxilos ha sido probado químicamente [Lunak et al., 1994]. Se observó también que el ión férrico acelera la fotodescomposición del peróxido de hidrógeno ya que la fotólisis directa de soluciones ácidas de H_2O_2 da radicales $\cdot OH$ como fotoproducto primario (ver reacción 2.6) junto con pequeñas cantidades de radicales $\cdot HOO$ (ver reacción 2.7).



Por otro lado, las reacciones 2.4 y 2.5 describen los procesos reales de una manera muy simple. Abajo puede verse la figura 2.1 que representa el esquema del ciclo catalítico de esta reacción.

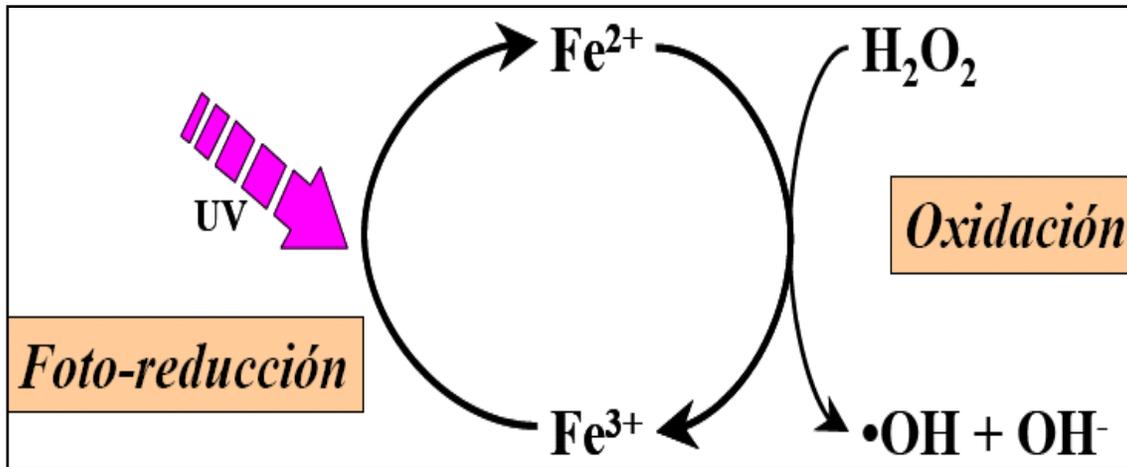
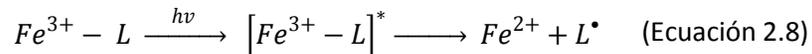


Figura 2. 1 Esquema del ciclo catalítico de la reacción de Foto-Fenton.

Fuente: Cáceres 2002, página 53.

Una descripción más detallada involucra a varios complejos de hierro (los posibles ligandos L son OH⁻, H₂O, HO₂⁻, HSO₃⁻/SO₃²⁻, Cl⁻, carboxilatos...) que, cuando están excitadas, exhiben transiciones de transferencia de carga ligando-metal, como se describe en la reacción 2.8, alcanzando la producción de los deseados radicales.



La principal ventaja del proceso Foto-Fenton con respecto al TiO₂ es su mayor sensibilidad a la luz de hasta una longitud de onda de 580 nm, lo que podría suponer más aprovechamiento de la energía solar que con el proceso mediante TiO₂. Además en la fotocatalisis homogénea existe la ventaja de que el contacto entre el contaminante y el agente oxidante es mejor [Bauer et al., 1999]. Las principales desventajas son el bajo pH requerido (menor que 3, para evitar la precipitación de hidróxidos de hierro) y la necesidad de separar el hierro después de concluida la reacción.

Ha sido demostrado que mediante Foto-Fenton se pueden destruir fenoles, fenoles clorados y plaguicidas en medio acuoso, así como reducir la demanda química de oxígeno (DQO) en diferentes aguas residuales. Este método se ha ensayado satisfactoriamente para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con contaminantes fenólicos, colorantes, ácidos carboxílicos, compuestos aromáticos nitrogenados y para la degradación de plaguicidas disueltos en agua (Cáceres 2002, página 53).

2.2.2. Generalidades de la Fotocatálisis heterogénea

Existen una enorme cantidad de alternativas de tratamiento de aguas residuales, sin embargo la elección de una técnica específica entre otras no menos efectivas, está en función de las características de los materiales y reactivos a utilizar (costos, disponibilidad) ventajas y desventajas de aplicación, pero sobre todo las características del agua residual que se pretende tratar. La carga contaminante del agua residual y su naturaleza fisicoquímica es una variable que juega un papel muy importante en la elección de la tecnología de tratamiento. La figura 2.2 muestra una clasificación de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de contaminantes en agua, entre ellas los procesos de fotocatalisis. En la actualidad, la degradación fotocatalítica de la práctica mayoría de contaminantes orgánicos que aparecen normalmente disueltos en agua ha sido extensamente estudiada. La lista incluye, entre otros muchos, detergentes, pesticidas y compuestos complejos de residuos industriales con alta carga de materia orgánica (Blake, 1994; 1999).

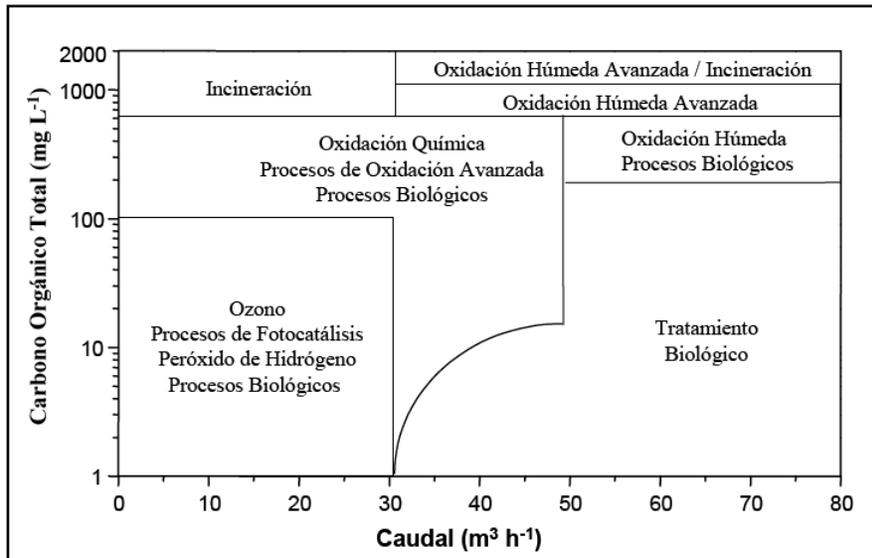


Figura 2. 2 Diagrama de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de agua, en función de la carga orgánica existente y del volumen a tratar.

Fuente: Domènech y col., 2004, p. 5.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha).

En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor. [Domènech y col., 2004, p. 22].

En la sección 2.3 se presenta el primer caso, que es el más general y el de mayor aplicación en fotocatalísis.

2.2.3. Mecanismo de reacción en la fotocatalísis heterogénea por excitación directa del semiconductor.

Así como en la catálisis heterogénea clásica, el proceso fotocatalítico global puede dividirse en 4 pasos independientes como se muestra en la figura 2.3:

1. Transferencia del reactivo de la fase fluida a la superficie del catalizador.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos.
3. Reacción en la fase adsorbida bajo irradiación.
4. Desorción de los productos.

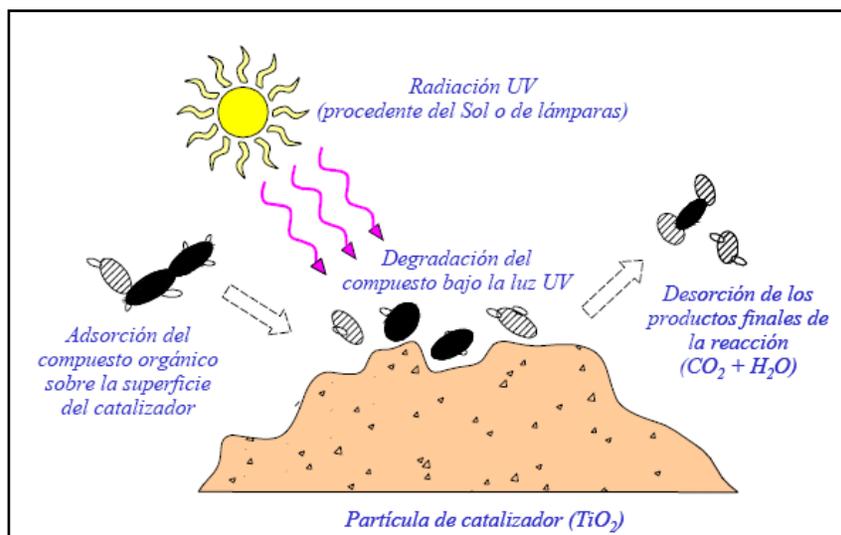


Figura 2. 3 Proceso de fotocatalísis heterogénea sobre una superficie de dióxido de titanio.

Fuente: Cáceres, 2002, pág. 47.

La reacción fotocatalítica ocurre en la fase adsorbida (paso 3). La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación. En este caso la activación (que es normalmente térmica) es sustituida por una activación fotónica.

La figura 2.4 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d) [Mills y Le Hunte, 1997]. Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente).

El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A (por ejemplo, O_2 y materia orgánica).

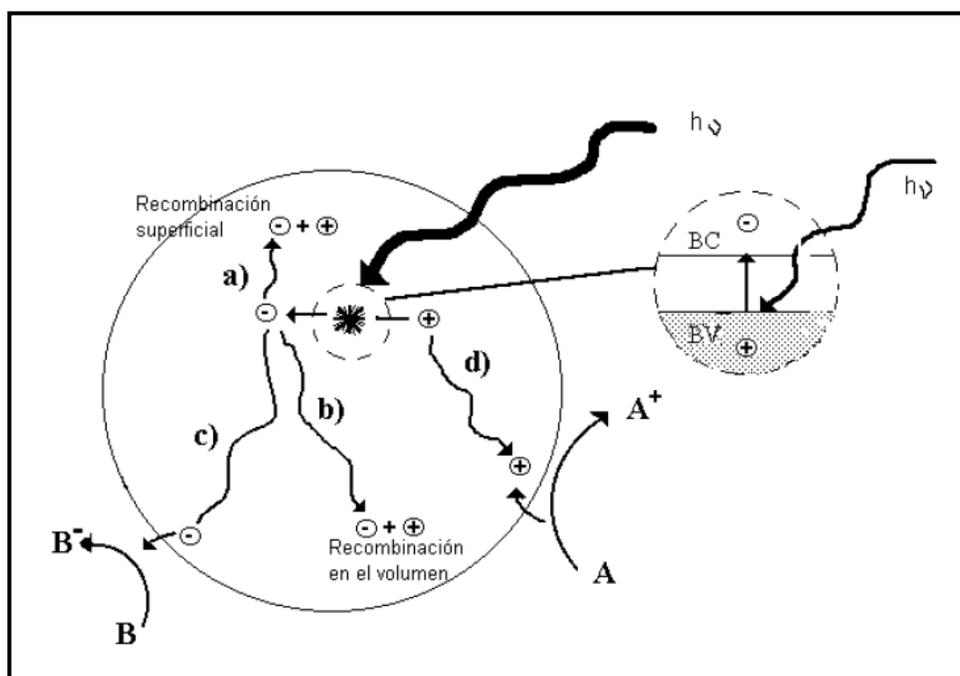


Figura 2. 4 Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.

Fuente: Domènech y col., 2004, p. 23.

La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas. En la figura 2.5 se representan los procesos termodinámicamente posibles que ocurren en la interfaz: los huecos fotogenerados dan lugar a la reacción de oxidación

$\text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2$, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar al proceso $\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1$.

Los semiconductores más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3,5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0,5 a -1,5 V) [Morrison, 1980]. Así pues, en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula de semiconductor y bajo iluminación, ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor

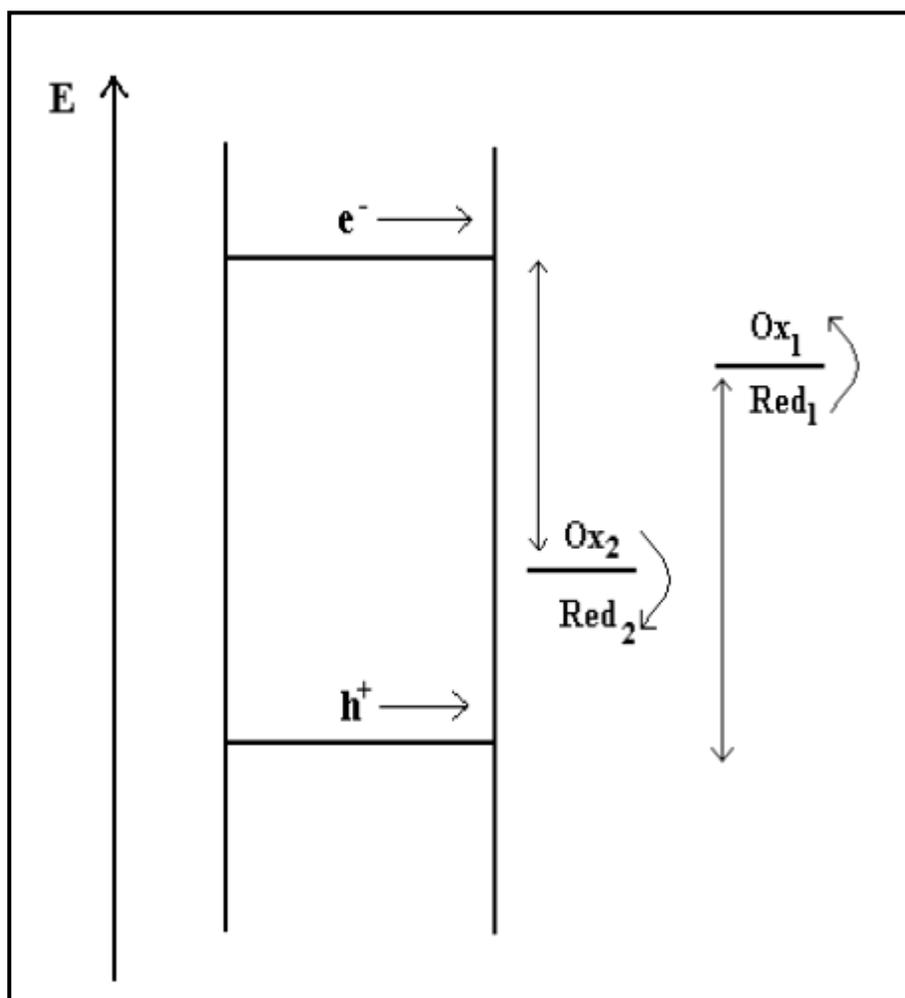


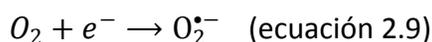
Figura 2. 5 Procesos redox en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.

Fuente: Domènech y col., 2004, p. 24.

Si bien el rendimiento cuántico (número de eventos producidos por fotón absorbido) suele ser bajo en términos de conversión química, los rendimientos obtenidos, en términos de conversión en función del tiempo, aprovechando luz solar o iluminación con lámparas son adecuadamente elevados en muchos casos [Hoffmann, 1995.].

Los huecos, después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con el agua o los iones OH⁻ adsorbidos, generando radicales HO• y/o otros radicales. La fotocatalisis comparte pues con las otras TAOs la característica de involucrar radicales hidroxilo en el mecanismo de reacción.

Normalmente, en aplicaciones ambientales, los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo en ambientes aeróbicos, con lo cual el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de electrones, como se observa en la ecuación 2.9:



Si las aguas contienen iones metálicos nobles o pesados, los electrones de la banda de conducción pueden reducirlos a un estado de oxidación más bajo (ver reacción 2.10), e incluso precipitarlos como metales sobre el semiconductor:

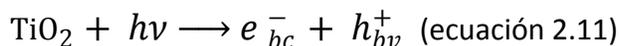


La factibilidad del proceso depende críticamente de la estabilidad del semiconductor, y ello limita severamente las opciones de elección de los materiales. [Domènech y col., 2004, p. 22-25].

2.2.4. Procesos primarios del mecanismo de destrucción de contaminantes orgánicos con TiO₂ como catalizador.

Anteriormente se han descrito brevemente los procesos primarios que comprenden la generación del par hueco-electrón y su posterior captura, recombinación o participación en las reacciones de transferencia de carga interfacial [Hoffmann y col., 1995]. En lo que sigue se ejemplificará el tema con el dióxido de titanio, aunque los conceptos a ser desarrollados son aplicables a otros semiconductores.

Mediante la absorción de un fotón de longitud de onda menor que $h\nu/E_g$, donde E_g es la energía del *bandgap*, un electrón de la banda de valencia (BV) es promovido a la banda de conducción (BC), como se observa en la ecuación 2.11, generándose consecuentemente un hueco en la primera [Serpone y col., 1999]:



Las especies fotogeneradas pueden participar en reacciones redox con diversas especies químicas, ya que el hueco en la banda de valencia es fuertemente oxidante y el electrón en la banda de conducción es moderadamente reductor (ver figura 2.6).

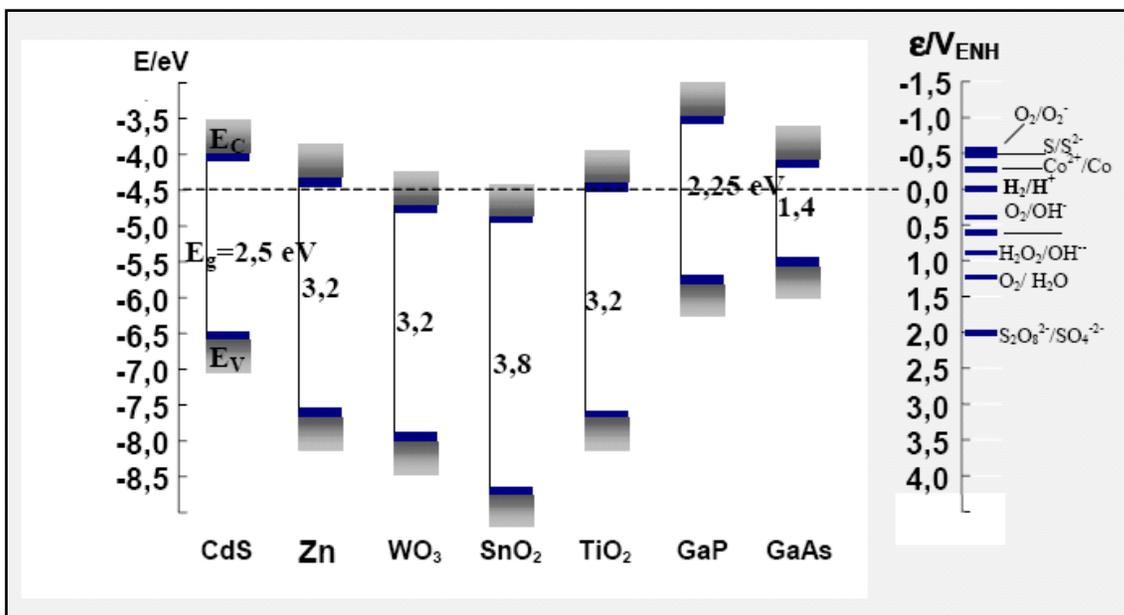
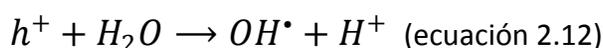


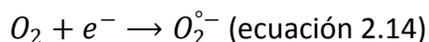
Figura 2. 6 Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia y de algunas cuplas redox.

Fuente: Hoffmann y col., 1995.

En los sistemas acuosos los constituyentes más importantes son el agua, el oxígeno molecular y otras especies disueltas, eventualmente contaminantes a ser removidos del sistema. Los huecos pueden reaccionar con las especies adsorbidas, pero normalmente son capturados por el agua o grupos OH• superficiales formando radicales hidroxilo, normalmente retenidos en la superficie del catalizador [Hoffmann y col., 1995], como se observa en las ecuaciones 2.12 y 2.13:



Estos radicales son altamente reactivos frente a la mayoría de las moléculas orgánicas y muchas especies inorgánicas. En el primer caso, a través de reacciones de abstracción de hidrógeno o de adición a dobles ligaduras o a anillos aromáticos, promueven la oxidación de sustratos mediante la formación de radicales libres que reaccionan fácilmente con el oxígeno disuelto, fragmentándose hasta alcanzar eventualmente la mineralización completa. De esta manera los compuestos orgánicos pueden oxidarse con formación de dióxido de carbono, agua y ácidos inorgánicos. Entre tanto, los electrones en la banda de conducción, libre o atrapada en la superficie, reducen al O₂ adsorbido para formar radical superóxido(ver reacción 2.14):



En esta forma se reduce la probabilidad de recombinación del par hueco-electrón. Además, el radical superóxido puede reaccionar con diversas especies o generar radicales hidroxilo, como se verá más adelante. Alternativamente, los electrones pueden reaccionar con especies oxidantes presentes en el sistema.

Los procesos mencionados constituyen una primera aproximación al problema. El estudio de la dinámica de los mismos ha recibido considerable atención en los últimos años con el advenimiento de las técnicas de láser resueltas en el tiempo [Zhang, 2000.]. Básicamente, éstas involucran la excitación del semiconductor mediante un pulso de muy corta duración (nanosegundos a femtosegundos) seguida de la observación de las especies transitorias generadas por técnicas de absorción o fluorescencia.

Los primeros estudios acerca de la dinámica de las especies fotogeneradas estuvieron limitados a sistemas ópticamente transparentes, en general suspensiones de semiconductor obtenidas por la hidrólisis controlada de precursores inorgánicos u orgánicos, ejemplificados en el caso del dióxido de titanio por el TiCl_4 y el isopropóxido de titanio respectivamente [Rothenberger y col., 1985; Serpone y col., 1995; Skinner y col., 1995; Cavalieri y col., 1998].

La extensión de las investigaciones a coloides policristalinos, utilizando soles de baja dispersión óptica o técnicas de reflectancia difusa, ha revelado que la estructura del catalizador es un factor determinante de la dinámica de los procesos de recombinación y captura [Warman y col., 1991; Lepore y col., 1993; Colombo y col., 1995]. En efecto, la morfología del catalizador afecta el número y la profundidad de las trampas superficiales y por lo tanto la persistencia de las especies capturadas y su reactividad en los procesos de transferencia de carga interfaciales, como se discutirá más adelante [Kormann y col., 1988; Martin y col., 1994; Sclafani y col., 1990; Grela y col., 1999].

Dada la gran diferencia entre las energías de las bandas de valencia y de conducción (band gap, aproximadamente 3 eV) el dióxido de titanio es activo sólo en el ultravioleta. La respuesta espectral puede ampliarse dopando el semiconductor con iones metálicos o recubriéndolo con colorantes que absorben radiación de menor energía [Hodak y col., 1996]. En este último caso, la absorción de radiación promueve a la molécula fotosensibilizadora a un estado excitado que es a la vez mejor donador y mejor aceptor de electrones que el estado fundamental [Grätzel y col., 1993].

Generalmente se produce una cesión de electrones desde el estado singlete del colorante a la banda de conducción del semiconductor. La eficiencia de este proceso depende del tipo de adsorción o de la forma de unión química de la molécula de colorante sobre el

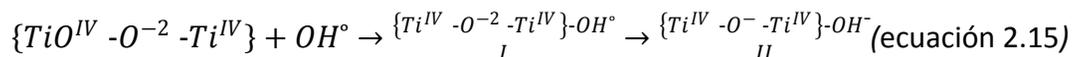
semiconductor, ya que la transferencia de carga a la banda de conducción debe alcanzarse durante el tiempo de vida del estado excitado [Zang y col., 2000]. La sensibilización de TiO₂ y otros semiconductores se desarrolló fundamentalmente con la meta tecnológica de convertir luz solar en energía eléctrica en celdas fotoelectroquímicas [Fox y col., 1993], pero su utilización ha trascendido esta área y tiene también relevancia en fotocatalisis [Hodak y col., 1996]. Ambas aplicaciones aprovechan para distintos fines el electrón generado en la banda de conducción por fotoexcitación del colorante: para cerrar el circuito de una celda fotoelectroquímica o para ser transferido a un aceptor en solución [Hagfeldt y col., 1995; Kamat, 1993].

2.2.5. Naturaleza del radical hidroxilo.

Numerosos estudios asumen que en la fotocatalisis hay roles de competencia para los radicales OH° fotogenerados, lo mismo que para el hueco atrapado. Por ejemplo, se ha sugerido que en soluciones acuosas diluidas, el fenol es oxidado preferentemente mediante una reacción homogénea con radicales hidroxilos, mientras que en soluciones concentradas, la oxidación es iniciada por un atrape del hueco.

Un incremento en la velocidad de descomposición del fenol en la presencia de CN⁻ sugiere que el ataque del radical OH° es la manera favorita de ataque en soluciones diluidas. El CN⁻, es convertido a cianógeno por una oxidación directa del hueco y asumiendo que el fenol no compite con el CN⁻ por el hueco.

La reacción del radical OH° con una partícula de TiO₂ ha sido probada mediante radiólisis de pulso. Dado que un hueco libre fotogenerado, después de su llegada a la superficie de TiO₂, reacciona con agua o grupos OH⁻ para crear, inicialmente, un radical OH° adsorbido, proceso que ocurre sobre una partícula pequeña en un intervalo de unos pocos picosegundos, no ha sido posible, en estas condiciones (ver ecuación 2.15), poder distinguir entre un hueco atrapado y un radical OH° adsorbido. Es por ello que se sugieren las estructuras:



No es posible hacer distinción entre las estructuras I y II de la ecuación anterior.

La captura del radical OH° en la superficie de TiO₂ ocurre con una velocidad aproximada de 6.0x10¹¹M⁻¹s⁻¹ y no se ve afectada por el O₂. Mediante el colapso de dos huecos atrapados en la misma partícula se logra producir un intermediario peróxido dándose la formación de un radical complejo TiO₂- OH° el cual decae con una cinética de primer orden.

En la oxidación del SCN^- a $(\text{SCN})_2^-$, la fotooxidación en la superficie ocurre principalmente mediante la captura de huecos, aunque un hueco atrapado en la superficie es espectroscópicamente indistinguible. Han sido obtenidos los radicales hidroxilos mediante la irradiación de suspensiones acuosas de TiO_2 y en la presencia de atrapadores de spin tales como el N-óxido de 5,5-dimetil-1-pirrolidina.

Tanto la detección por la resonancia del spin electrónico de un spin atrapado por un aducto OH como la cinética indirecta evidencian el punto para sugerir que sobre TiO_2 iluminado en contacto con agua se da la formación del radical hidroxilo. El espectro de otros intermediarios, formados en la superficie de un semiconductor iluminado a partir de adsorbatos orgánicos o inorgánicos y después de la captura del hueco, pueden ser detectados por espectroscopía de reflectancia difusa.

Sin embargo, el tiempo resuelto por espectroscopía de reflectancia difusa, determinado sobre polvos de TiO_2 irradiados en contacto con sustratos fuertemente adsorbidos, fue empleado para designar los transientes observados como intermediarios con un único electrón oxidado (formados por el atrape del hueco) más que para un aducto del radical hidroxilo.

Es notable que un radical OH° enlazado en la superficie sea químicamente equivalente a un hueco atrapado en la superficie, por lo que muchos investigadores utilizan estos términos de manera intercambiable. Los experimentos de reflectancia difusa, solamente muestran que la superficie activada presume estar constituida por radicales hidroxilos enlazados a dicha superficie, ya que muchos semiconductores retienen un agua de hidratación asociada en la superficie aun cuando han sido dispersados en medios no acuosos. La detección de los transientes simplemente oxidados indica que los OH° enlazados a la superficie solo pueden actuar como atrapadores de huecos, en vez de difundirse meramente a la solución e iniciar hidroxilaciones secundarias. Es probable en otras palabras, que el principal evento de la captura de carga es la formación de un grupo OH° en la superficie, el cual puede iniciar las oxidaciones químicas primarias de los sustratos enlazados en la superficie antes de difundirse en el cuerpo de la solución.

Un intermediario enlazado a la superficie también implica diferencias en los tiempos de vida de los transientes redox, observados en fotocatalisis heterogénea, aun cuando se originen del mismo intermediario formado por radiólisis de pulso en soluciones homogéneas. Además, el HCO_3^- , un conocido aprovechador de radicales hidroxilos, no tiene efecto alguno en la velocidad de degradación fotocatalítica del 3-clorofenol, lo que

implica que alguna reacción mediatizada por radicales hidroxilo deberá ocurrir en la superficie del fotocatalizador en lugar de una difusión libre dentro de la fase homogénea.

Se ha hecho alusión también a un reactante adsorbido en la superficie para explicar la dependencia no lineal que exhibe el rendimiento del producto de oxidación como una función del flujo de fotones. Por otro lado, la segunda oxidación del alcohol mediante electrodos semiconductores irradiados (doblado de corriente) requiere de un intermediario sencillo oxidado que permanezca asociado con la superficie del electrodo por un periodo lo suficientemente largo.

Si un radical hidroxilo se difundiera libremente, y este fuera el único oxidante en fotocatalisis, lo que se podría esperar es que la adición de un precursor redox activo, como ejemplo, el peróxido de hidrógeno, incremente uniformemente la eficiencia fotocatalítica de una conversión oxidativa dada. También podría esperarse la formación de una concentración más alta de peróxido de hidrógeno durante la fotocatalisis que pudiera aumentar proporcionalmente la velocidad de degradación oxidativa. Por ejemplo, el H_2O_2 puede ser competitivamente reducido por un electrón de la banda de conducción (o por un reactivo formado mediante el atrape del electrón) para dar un radical hidroxilo y un ion hidróxido. De hecho, no obstante, el efecto de agregar cantidades de peróxido de hidrógeno en la oxidación fotocatalizada de cloroetilenos y de los hidratos clorados no muestra evidencia de un aumento a concentraciones debajo de 10^{-4} y arriba de 10^{-1} M. Y se observa un efecto negativo en la fotocatalisis para la degradación del ácido cloroacético, la atrazina, o de los solventes clorados, como también cuando se cambia el fotocatalizador a ZnO. Sin embargo se observó un aumento creciente en la descomposición fotocatalítica del fenol al adicionar peróxido de hidrógeno, lo mismo que en los derivados organofosforados, y las dioxinas. Es posible que el peróxido de hidrógeno o el radical hidroperoxi puedan, efectivamente, funcionar como un aprovechador del radical hidroxilo.

El rol de los grupos OH° presentes en polvos de TiO_2 , pueden también probarse químicamente bloqueándolos al unirlos a óxidos de silicón. Con esta modificación de superficie, la actividad fotocatalítica del TiO_2 cargado con Pt se ve disminuida, lo cual se ha evidenciado por un descenso en la velocidad de evolución del H_2 a partir de una solución acuosa de metanol. [Hernández, 1999, p. 48-54].

2.2.6. Catalizadores.

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo, TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , etc. Estos materiales son económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el TiO_2 , el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A). [Domènech y col., 2004, p. 23].

En el caso de la Fotocatálisis heterogénea, existen referencias de aplicaciones con múltiples semiconductores como Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 y TiO_2 . Sin embargo, el más ampliamente utilizado en Fotocatálisis Heterogénea es el dióxido de titanio, ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosas y no es costoso, habiéndose evaluado diferentes estructuras del mismo. [Bumpus y col., 1999; Garcés y col., 2003, 2004; Gómez y col., 2000; Lazlo, 2000; Peñuela y col., 1998, 1999; Vidal y col., 2002]

Al utilizar la Fotocatálisis Heterogénea para el tratamiento de aguas residuales de origen textil, se tienen vastas demostraciones de su efectividad sobre la degradación y mineralización de colorantes, degradación de Cromo VI y oxidación de fenoles entre toda la carga orgánica total que componen la mezcla de agua residual. El uso de un fotocatalizador está en función de las características del agua residual que se va a tratar fotocatalíticamente.

En esta sección se describen las características de los catalizadores y sobre todo al dióxido de titanio, como catalizador soportado, sus características, formas de utilización, métodos de depósito, y sustratos más utilizados para el soporte.

Criterios para la selección de un material base para fotocatalizadores.

- Potencial redox de la banda de conducción suficientemente positivo como para hacer factible la mineralización de la materia orgánica (superior a 2 V vs ENH).

- Activación con radiación que caiga dentro del intervalo luz visible-UV cercano, para poder aprovechar la luz solar.
 - Resistencia a la fotocorrosión.
 - Baja toxicidad (necesario pues siempre existe un cierto grado de fotocorrosión).
 - Catálisis de la reacción de reducción de oxígeno
- [Candal, R., Bilmes, S.A., 2004, p. 101].

2.2.6.1. Características de los catalizadores

Los fenómenos catalíticos son muchos y a veces complicados, por lo que se necesita mucha precisión en sus definiciones generales tanto en catálisis homogénea como heterogénea.

Diferentes catalizadores pueden formar, con las mismas sustancias iniciales, complejos activados de estructuras diferentes. La diferencia en la configuración del complejo activado puede cambiar la dirección del proceso formando así diferentes productos.

El efecto de los catalizadores sobre una reacción catalítica, puede ser mayor o menor que la velocidad de una reacción no catalítica, esto significa que el catalizador que forma parte de la composición del complejo activado puede aumentar (catálisis positiva) o disminuir (catálisis negativa) la velocidad de reacción. El concepto de cuerpo sólido, como parte esencial está ligado íntimamente a la catálisis heterogénea. Todos estos procesos suceden en la superficie del catalizador, es aquí donde los eventos de la adsorción están íntimamente ligados.

En un proceso heterogéneo se puede observar:

- Transporte de la sustancia reaccionante a la superficie del catalizador (difusión)
- Adsorción
- Reacción en la superficie del catalizador
- Desorción de los productos de la reacción para dejar libre la superficie del catalizador.

Cualquiera de estas cuatro etapas puede resultar la más lenta, limitando por lo tanto la velocidad del proceso catalítico. Por ello es tan importante conocer sobre las características de los catalizadores que se utilizan en los procesos fotocatalíticos.

En los procesos heterogéneos, es particularmente importante en la primera etapa lograr el desplazamiento de la sustancia del seno del líquido a la superficie del sólido. Por lo

tanto se asevera que la velocidad del proceso está determinada por la difusión de las sustancias reaccionantes hacia las zonas activas del sistema. [Hernández, 1999, p. 15-16] Las particularidades básicas que se descubren en el estudio de los catalizadores son [Hernández, 1999, p. 17]:

- ***Afinidad de las sustancias reaccionantes con el catalizador***

El catalizador presenta afinidad química con una o varias de las sustancias que se encuentran en un sistema determinado. En algunos casos puede observarse una destrucción de la red cristalina del catalizador, al interactuar con algunas sustancias que se encuentran en el seno de la reacción. También se han observado casos de oxidación o reducción de un catalizador metálico que se encuentra en un momento determinado en contacto con el oxígeno. Esto conlleva a la formación de compuestos intermediarios que se descomponen sin dificultad en productos finales regenerando el catalizador.

- ***Selectividad del catalizador***

Para las mismas sustancias iniciales, catalizadores diferentes son capaces de originar distintos procesos, formando variados productos finales. En cada caso particular pueden ser distintas las causas de la acción selectiva del catalizador, la explicación a este fenómeno se determina con base en las propiedades adsorbentes del catalizador y su estructura.

- ***Invariabilidad del catalizador***

La invariabilidad consiste en la constancia en cuanto a su cantidad y composición química tanto antes como después de la reacción. Sin embargo el estado físico del catalizador que forma parte del complejo activado, puede cambiar. En algunos casos, después de contactos prolongados las capas superficiales del cuerpo sólido (del catalizador heterogéneo) sufren algunos cambios.

2.2.7. TiO_2 como catalizador inmovilizado

El uso de TiO_2 en polvo implica la necesidad de incorporar una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación. Este problema es particularmente crítico en la purificación de gases, donde la utilización del catalizador en polvo es impracticable. La etapa de separación puede eliminarse utilizando TiO_2 soportado sobre sustratos fijos. Si bien este procedimiento trae aparejado algunos problemas, que se mencionan a continuación, sus ventajas son evidentes, entre ellas la eliminación de las etapas de separación y recuperación del TiO_2 .

Cuando se diseña un proceso basado en el uso de fotocatalizadores inmovilizados deben considerarse los siguientes aspectos:

- i. El área superficial expuesta a la solución, que es mucho más baja que en el caso de suspensiones, debe garantizar velocidades razonables.
- ii. El soporte debe ser indiferente al medio de reacción.
- iii. Debe conseguirse una muy buena adherencia del TiO_2 al soporte; esta condición es crítica en el caso de la purificación de aguas, porque la abrasión provocada por el agua en circulación es importante.
- iv. Como el soporte juega un papel importante tanto en la estabilidad de la microestructura y estructura cristalina del TiO_2 como en los mecanismos de reacción, debe garantizarse que su interacción con el catalizador sea benéfica, o por lo menos que produzca una disminución mínima de la actividad del catalizador.
- v. La estabilidad de la película de catalizador debe ser adecuada como para mantener su actividad aun después de procesar volúmenes importantes de fluido contaminado; en particular, debe asegurarse que no tienen lugar fenómenos prematuros de envejecimiento y/o envenenamiento del catalizador. [Candal, R., Rodriguez, J., y col., 2004, p. 149-151].

Se puede presentar a los distintos materiales soportados en dos grandes grupos:

- Fotocatalizadores en forma de recubrimientos, capas o películas.
- Fotocatalizadores dispersos en el volumen del soporte.

A continuación se describen estos grupos y cabe recordar que en este trabajo se ha utilizado el fotocatalizador TiO_2 en forma de película soportado sobre vidrio cristalino, por lo tanto se presenta más detalladamente el primer grupo.

2.2.8. Fotocatalizador en forma de película.

Los catalizadores en forma de películas son los que se encuentran depositados sobre una superficie, se pueden soportar a esta por medio de una sustancia química inerte, en otros casos, el catalizador es sintetizado conjuntamente con el sustrato para dar formación a la película.

2.2.8.1. Preparación de películas

Las películas de TiO_2 sobre sustratos inertes se usan como Fotocatalizadores apropiados para el tratamiento de gases y aguas, y para fotoelectrocátalisis. Dependiendo de la aplicación y del tipo de sustrato, se utilizan distintos métodos para preparar las películas. Los métodos se pueden clasificar en dos grandes grupos, los que usan suspensiones en fase líquida (acuosa o alcohólica), y los que usan una fase vapor para el transporte de

material a depositar. En esta sección se describirán los métodos que usan suspensión en fase líquida únicamente.

2.2.8.1.1. Métodos que utilizan suspensiones en fase líquida

Existen dos vías principales para fijar TiO_2 sobre distintos tipos de sustratos, que utilizan medios líquidos [Pozzo y col., 1997]:

a. Suspensiones de TiO_2 prefabricado (STPF)

Esta ruta está basada en la preparación de suspensiones de TiO_2 particulado en un dispersante adecuado, utilizando TiO_2 previamente sintetizado. La suspensión se pone en contacto con el sustrato utilizando algunos de los métodos discutidos más adelante. Se forma así una película compuesta por partículas adheridas a la superficie; se evapora entonces el solvente y se seca la película para eliminar los restos de solvente. Habitualmente, se repite la operación para disminuir imperfecciones. Finalmente la película se fija con un tratamiento térmico adecuado que conduzca a la sinterización de las partículas entre ellas y con el sustrato; la temperatura depende fuertemente del sustrato. En muchos casos, especialmente cuando el dispersante es agua, se utilizan agentes ligantes tales como alcohol polivinílico o polietilenglicol [Barbé y col., 1997; Burnside y col., 1998], para mejorar la adherencia de las partículas entre sí y con el sustrato.

Durante el tratamiento térmico, los ligantes se eliminan completamente por oxidación. El proceso por el cual se fijan las partículas al sustrato no está totalmente esclarecido. Muy probablemente estén involucradas interacciones electrostáticas entre partículas y superficies cargadas [Haastriek, 1996], aunque no pueden descartarse interacciones covalentes cuando la adhesión es extremadamente fuerte (por ejemplo con el vidrio).

b. Suspensiones Preparadas por Método Sol-Gel.

En este caso las partículas de TiO_2 se generan en el mismo medio dispersante. Como precursores se utilizan principalmente alcóxidos de titanio o, en menor medida, TiCl_4 .

El proceso de formación de las películas involucra los siguientes pasos:

- i) Hidrólisis del precursor con formación de grupos OH terminales.
- ii) Condensación por formación de uniones $\equiv\text{Ti-O-Ti}\equiv$ con pérdida de agua.
- iii) Condensación cruzada con formación de polímeros o partículas submicrométricas.
- iv) Gelificación con formación de una estructura tridimensional, v) deshidratación y densificación por calentamiento.

Existen dos alternativas para el proceso de hidrólisis:

- i) Hidrólisis controlada en medio alcohólico con cantidades estequiométricas o sub-estequiométricas de agua, que da lugar a la formación de polímeros inorgánicos [Yoldas, 1986; Xu, 1994];
- ii) Hidrólisis con un exceso de agua seguida de peptización en medio ácido o básico, que da lugar a partículas submicrométricas. [Xu, Q., y Anderson, M.A., 1991; Bischoff, 1995; Saadoun, 2000; Calvo, 2001; Chemseddine, 1999; Chi-Wang, 1999; Barbé, 1997; Burnside, 1998].

El tamaño de partícula y las características de las películas depende de las condiciones de síntesis del sol. Los soles poliméricos producen películas más compactas debido a la interpenetración de las unidades poliméricas durante la gelificación y secado. A partir de soles particulados se obtienen películas cuya porosidad depende del grado de agregación de las partículas del sol. Cuanto mayor es la repulsión entre las partículas, menor es la agregación, y durante el secado se empaquetan en forma compacta, generando películas microporosas; cuando hay poca repulsión entre las partículas, el empaquetamiento en las películas es menos compacto y son más porosas [Brinker & Scherer, 1990].

En lo que respecta a la actividad fotocatalítica de las películas preparadas con uno u otro método, se han informado resultados algo contradictorios; probablemente porque no siempre los experimentos se realizaron en las mismas condiciones y/o porque no se consideraron efectos de limitación de transporte de masa [Pozzo y col., 1997].

En general se acepta que deben conseguirse áreas superficiales lo mayor posible y que la fase más fotoactiva es la anatasa. Sin embargo, tanto el área superficial como la fase presente luego del tratamiento térmico, dependen fuertemente del sustrato.

2.2.8.2. Métodos de depósito de películas al sustrato

Para aplicar la suspensión o el sol sobre el sustrato, existen varios métodos que permiten hacerlo en forma controlada, es decir, regulando el espesor de la película a través del ajuste de variables bien definidas, típicas de cada método. [Candal, R, Rodriguez, J. y col., 2004, p. 152].

Rodríguez y colaboradores describen que se ha llegado a depositar películas basadas en nanopartículas de TiO_2 con incrementos en áreas superficiales de ~ 300 veces en películas de $3 \mu\text{m}$ y un factor de rugosidad de hasta 1.100 para el caso de películas de entre 7 y $12 \mu\text{m}$ de espesor. Los métodos usuales de fijación son el dip-coating, spin-coating y sus variantes. [2005, p. 139-142].

2.2.8.2.1. Dip-coating

Se sumerge el sustrato en el sol, se lo mantiene inmerso durante un tiempo, y luego se lo extrae a velocidad controlada. La figura 2.7 muestra los procesos que tienen lugar cuando comienza a retirarse un sustrato no poroso. Se forma una capa de líquido asociada a la superficie que, cuando emerge de la superficie del baño, se separa en dos corrientes: una que sigue al sustrato y otra que vuelve al baño.

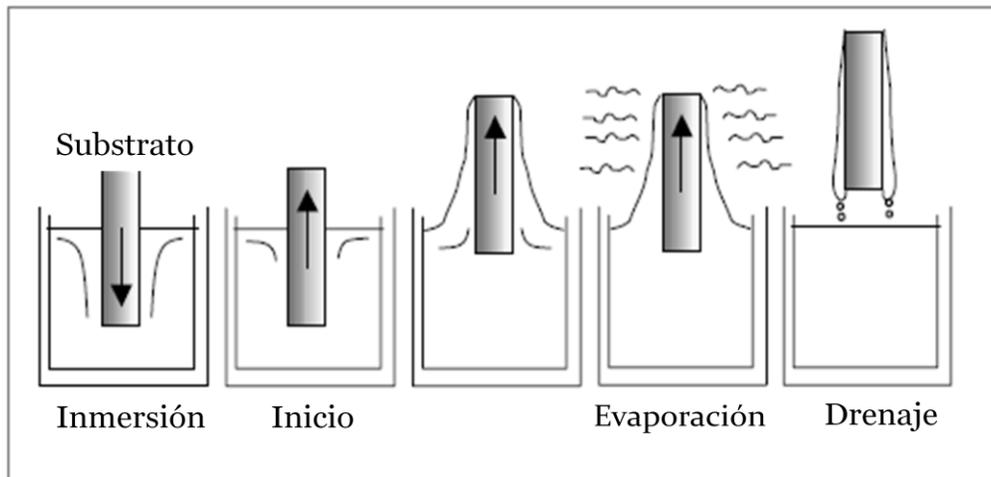


Figura 2. 7 Etapas del proceso de dip-coating

Fuente: Rodríguez y col., 2005, p. 140.

El espesor de la película depende de la altura a la cual se dividen las dos corrientes; esta altura depende a su vez del balance de por lo menos tres fuerzas, la viscosa de arrastre, la de gravedad y la debida a la tensión superficial en el menisco cóncavo.

Cuando la velocidad con la que se retira el sustrato U y la viscosidad del líquido η son suficientemente grandes como para hacer despreciables el efecto de la tensión superficial, el espesor h resulta de la fuerza viscosa de arrastre del líquido de densidad ρ y del drenaje producido por la fuerza de gravedad g , como se muestra en la ecuación 2.16:

$$h = c \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (\text{ecuación 2.16})$$

Donde:

h : espesor de la película.

$c = 0,8$ para líquidos newtonianos.

η = viscosidad del líquido

U = velocidad con que se retira el sustrato

ρ = densidad del líquido

g = fuerza de gravedad

En los procesos sol-gel, η y U no son en general suficientemente grandes, y debe considerarse el efecto de la tensión superficial, que adelgaza la película al incorporar la componente vertical de la tensión superficial γ , paralela a la de gravedad, como se observa en la ecuación 2.17:

$$h = 0.94 \left(\frac{\eta U}{\gamma}\right)^{2/3} \left(\frac{\eta U}{\rho g}\right)^{1/2} = 0.94 (\eta U) \gamma^{-1/6} (\rho g)^{1/2} \quad (\text{ecuación 2.17})$$

La ecuación (2.17) es útil para analizar la influencia de los distintos parámetros sobre el espesor de la película, aunque sus condiciones de validez son muy restrictivas.

Un resultado importante es que cuanto mayor es la velocidad de extracción U , mayor es el espesor de la película h . Estas películas no tienen un espesor constante, sino que el mismo es mayor en la región extraída del baño al final. La incorporación de agentes tensoactivos adecuados a la suspensión permite evitar esta falta de homogeneidad.

Cuando se realiza el depósito sobre sustratos porosos, el depósito lleva por nombre **slip-coating**. El líquido ingresa al soporte por capilaridad, y las partículas suspendidas van generando una capa de gel sobre las superficies con las que entra en contacto. La diferencia de presión por capilaridad, entre los poros del soporte y el líquido, es proporcional al ángulo de contacto entre el líquido y la interfaz sólida.

La velocidad inicial de formación de las películas depende del tamaño de los poros del soporte. Cuando el líquido fluye, las partículas se siguen depositando sobre la capa de gel, y tanto el espesor como la resistencia al flujo van aumentando con el tiempo. Se puede reducir el espesor de las películas aumentando la viscosidad de la solución.

2.2.8.2.2. Spin-coating

El proceso consiste en colocar un exceso de la solución a depositar sobre el sustrato en reposo adherido a una plataforma giratoria; se aplica una velocidad angular al sustrato y el líquido fluye radialmente hacia fuera. Luego, el líquido que llega al borde se elimina en forma de gotas; a medida que el film se adelgaza, la velocidad de eliminación del exceso de líquido disminuye porque cuanto más delgada es la película mayor es su resistencia a fluir, y porque aumenta la concentración de partículas no volátiles, aumentando la viscosidad. Finalmente se completa el proceso de evaporación del solvente, dando lugar a la formación de la película (figura 2.8).

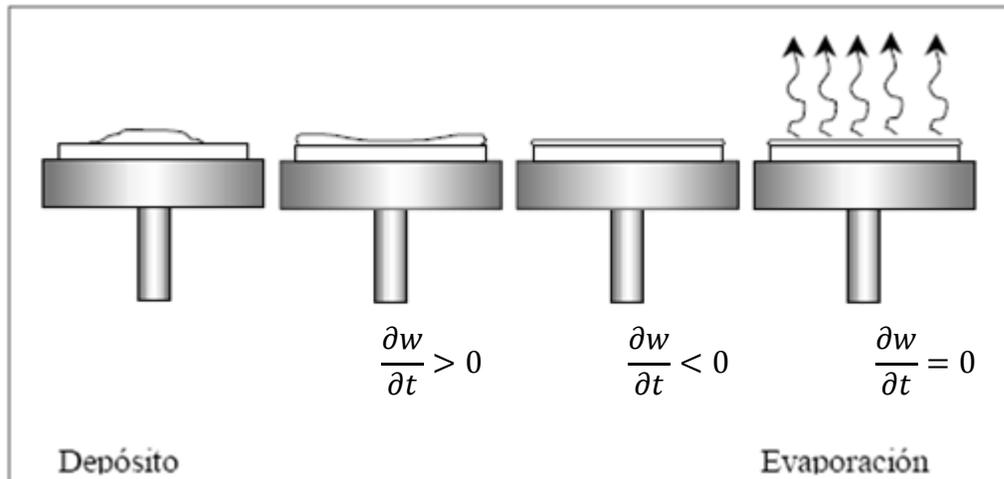


Figura 2. 8 Etapas del proceso de spin-coating

Fuente: Rodríguez y col., 2005, p. 141.

En los procesos dip-coating y spin-coating, es necesario un tratamiento térmico para evaporar el solvente que contiene al fotocatalizador. Asimismo, la adición de polietilenglicol a la solución evita aglomerados e incrementan la porosidad en las películas.

A diferencia del dip-coating, el spin-coating produce películas que tienden a uniformizar su espesor durante el spin-off, mientras la viscosidad no dependa de la fuerza de deslizamiento y sea homogénea sobre todo el sustrato. La uniformidad del espesor resulta del balance de las dos fuerzas principales opuestas: la centrífuga, y el rozamiento viscoso. Durante el spin-up, la fuerza centrífuga sobrepasa a la fuerza de gravedad y el rápido adelgazamiento de la película aplasta a todas las fuerzas inerciales distintas a la centrífuga. El espesor de una película inicialmente uniforme durante el spin-off se describe por la ecuación (2.18), donde h_0 es el espesor inicial, t es el tiempo y ω la velocidad angular; η y ρ se suponen constantes. Las películas que no son inicialmente uniformes, tienden a alcanzar este espesor uniforme a tiempos mayores.

$$h(t) = \frac{h_0}{(1 + 4\eta\omega^2 h_0^2 t / 3\rho)^{1/2}} \quad (\text{ecuación 2.18})$$

Cuando la película se hizo muy delgada y viscosa, el espesor sigue disminuyendo, pero controlado ahora por la evaporación. La rotación del sustrato con velocidad constante hace que la evaporación del solvente, y por ende el espesor, sea muy uniforme.

2.2.9. Fotocatalizador disperso en el volumen del soporte (sustrato).

En este caso, se hacen mezclas del fotocatalizador soportado sobre el sustrato en polvo, siguiendo generalmente uno de los métodos arriba explicados y un aglutinante como por ejemplo la urea formaldehído o carboximetilcelulosa. Por un proceso de extrusado y deshidratado se obtienen monolitos listos para su uso. Se encuentra en la literatura aplicaciones fotocatalíticas de monolitos preparados sobre la base del TiO_2 con sepiolita, un conocido silicato. También se ha usado carbón activado como soporte pastillado del catalizador, haciendo uso de su gran área superficial, que puede llegar a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$.

Asimismo, se han informado que materiales compuestos de TiO_2 con polímeros, utilizando dimetilsiloxano, han dado resultados promisorios en la descontaminación de fenol. Para el diseño de estos materiales se debe tener en cuenta que la actividad fotocatalítica sólo se lleva a cabo en las zonas iluminadas, por lo que su geometría debe ser adecuada a la iluminación disponible.

El proceso fotocatalítico ha sido usado también para depositar metales en la superficie del fotocatalizador. En este caso se colocan soluciones de sales de plata o cobre (conocidos por su efecto bactericida) en la superficie del fotocatalizador, los cuales luego de la irradiación UV son reducidos a sus estados de valencia cero y depositados en su forma metálica. [Rodríguez y col., 2005, p. 145-146].

2.2.10. Selección de sustratos.

Se han utilizado una importante variedad de materiales como sustratos para soportar TiO_2 . Indudablemente los soportes más estudiados se basan en el SiO_2 , tanto en la forma de vidrios de distinta clase como directamente sílice fundida o cuarzo [Pozzo y col., 1997]. La selección de estos materiales radica en su costo y en su transparencia a la luz. Debe destacarse que el vidrio de borosilicato es transparente a la radiación UV cercana, por lo que puede usarse en el trabajo con TiO_2 tanto como soporte como para armar ventanas. Otros materiales que se usaron como soportes incluyen metales (acero inoxidable, aluminio, titanio) [Ha, H.Y. & Anderson, M.A., 1996], cerámicos (principalmente azulejos y baldosas para aplicaciones como “superficies autolimpiables” [Watanabe y col., 2000; Nakajima y col., 2000]), zeolitas [Xu & Langford, 1995] y plásticos [Tenakone, 1995]. A continuación discutiremos algunos de los sustratos más comunes y sus aplicaciones.

2.2.10.1. Vidrio, sílice fundida y cuarzo.

El vidrio es indudablemente el soporte más utilizado para el TiO_2 . El éxito de estos recubrimientos se basa en la gran adherencia entre el TiO_2 y el vidrio (tanto en el vidrio blando como en el vidrio tipo Pyrex o borosilicato). Esta adherencia se atribuye a algún tipo de sinterizado entre las partículas del catalizador y el vidrio durante el tratamiento térmico [Zeltner y col., 1993]. Debe notarse que el tratamiento térmico está limitado por la temperatura de ablandamiento del vidrio, que en el caso del vidrio de borosilicato es próxima a los 500 °C; si se utiliza cuarzo, el calentamiento puede llevarse hasta los 1100 °C.

Los primeros reactores prototípicos se construyeron simplemente recubriendo la pared interna de tubos de vidrio con TiO_2 por cualquiera de los métodos que se describen anteriormente. Estos reactores se usaron para estudiar fotocatalisis en fase gaseosa y en solución acuosa.

Con vistas a aplicaciones prácticas se utilizan otros tipos de soporte de vidrio, según el sistema a tratar. En el caso del tratamiento de gases, es muy importante contar con gran área superficial y evitar las caídas de carga dentro del reactor. Esto se consigue, por ejemplo, utilizando anillos de vidrio [Sirisuk y col., 1999] o fibra de vidrio [Zentox Corporation, 2000] recubiertas con TiO_2 . En ambos casos, la luz puede propagarse a través del sustrato, mejorando su aprovechamiento. Estos materiales se usan con éxito en dispositivos comerciales para la purificación de aire [Zorn y col., 2000]. También se utilizaron este tipo de soportes para el tratamiento de aguas, aunque no se conocen hasta el momento aplicaciones comerciales. En estos casos es muy importante el efecto abrasivo del agua, que remueve el recubrimiento de TiO_2 con el tiempo de uso. También suele observarse un efecto de envenenamiento del catalizador por acumulación de subproductos de oxidación; indudablemente este efecto también se presenta cuando se utiliza TiO_2 particulado, pero en estos casos es más notable, tal vez debido a la menor área expuesta del catalizador.

Las fibras ópticas resultan un soporte muy interesante para el TiO_2 . Este caso es diferente a los anteriores porque la luz se propaga por el interior de la fibra. La refracción radial de la luz en la interfaz fibra/ TiO_2 genera la activación del catalizador a medida que se propaga por la fibra. Estos sistemas permitirían realizar tratamiento de aguas en sitios de difícil iluminación, convirtiéndose en un reactor *in situ*.

Un punto crucial es la optimización del espesor y la microestructura de la película, de forma tal que la luz sea absorbida parcialmente por el TiO_2 , pero no tanto como para que

se absorba completamente en una distancia corta, y los portadores de carga puedan llegar a la interfaz TiO_2 /fluido. Miller y colaboradores realizaron un interesante estudio sobre la propagación de la luz en cuarzo recubierto con TiO_2 [Miller y col., 1999].

Hoffmann y colaboradores [Peill, 1995, 29 & 30] y Anderson y colaboradores [Gaspen & Miller, 1999] estudiaron la aplicación de este sistema en la purificación de agua. Uno de los problemas más graves es la adhesión del TiO_2 a las fibras ópticas; este problema fue resuelto parcialmente en el grupo de Anderson, utilizando un sistema de dos capas de TiO_2 aplicadas por sol-gel. La primera, se adhiere fuertemente a la fibra por tratamiento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}$ y la segunda se adhiere sobre la primera por calentamiento a solo $300\text{ }^\circ\text{C}$. De esta forma se consigue buena adhesión sin perder área superficial ni actividad del catalizador (predomina la fase anatasa). Heller y colaboradores utilizaron esferas huecas de vidrio recubiertas de TiO_2 para la eliminación fotocatalítica solar de manchas de petróleo. De esta forma se mantiene el catalizador a flote, evitando que el petróleo absorba toda la radiación UV necesaria para activar su destrucción [Rosemberg, 1992; Schwitzgebel, 1995].

La excelente reseña de Pozzo y colaboradores provee más referencias sobre otros sustratos que se probaron para el tratamiento de aguas, como la arena y el gel de sílice [Pozzo y col., 1997]. El vidrio conductor, consistente en una película de SnO_2 dopada con indio (III) o con fluoruro, se utiliza mucho como sustrato en aplicaciones fotoelectroquímicas. La temperatura máxima de calentamiento, para evitar la degradación del recubrimiento conductor, es próxima a los $600\text{ }^\circ\text{C}$.

2.2.10.2. Metales (acero inoxidable, aluminio y titanio).

Los metales comunes tales como el aluminio, el acero y el latón, son soportes atractivos para el TiO_2 debido a su bajo costo, y la versatilidad que presentan para armar reactores resistentes, livianos y de formas muy variadas.

Entre los metales más estudiados se encuentran el acero, el titanio y el aluminio. El TiO_2 depositado sobre acero tiene actividad fotocatalítica, aunque menor que la de depósitos sobre vidrio o vidrio conductor. Ha [Ha & Anderson, 1996], propone que la formación de una película de óxido de hierro por tratamiento térmico en atmósfera de aire, mejora la adhesión del TiO_2 al sustrato. Los sustratos metálicos permiten en principio la construcción de fotoelectrodos para reactores fotoelectrocatalíticos; sin embargo, la oxidación del sustrato puede constituirse en un problema serio. En el caso del acero, no pudo evitarse hasta el momento la oxidación del metal durante los procesos fotoelectrocatalíticos; el problema se origina en el carácter microporoso de las películas, que no evita el contacto del sustrato con la solución a tratar.

Existen pocos estudios sobre la utilización de aluminio como sustrato. En aplicaciones fotocatalíticas en fase acuosa, Candal y colaboradores [1998] informaron que en el caso de películas preparadas por sol-gel la actividad fotocatalítica del material es buena, aunque la estabilidad es muy pobre (en medios con fuerza iónica 0,1 M). La película se desprende después de tratamientos prolongados, como consecuencia de la corrosión del sustrato. La aplicación de potenciales positivos acelera notablemente el deterioro del material.

El titanio resulta un buen soporte para aplicaciones fotoelectrocatalíticas, por tratarse de un metal válvula, resistente a la corrosión electroquímica. Por técnica sol-gel se prepararon fotoelectrodos de Ti/TiO₂ con buena estabilidad y actividad fotocatalítica y fotoelectrocatalítica, utilizando temperaturas de tratamiento térmico de 300 °C. Las películas de TiO₂ preparadas por oxidación térmica del sustrato a 300 °C no presentan actividad fotocatalítica ni fotoelectrocatalítica; sólo un tratamiento a 500 °C durante 5 horas produce una masa de TiO₂ adecuada para lograr actividad fotoelectrocatalítica.

2.2.11. Interacción sustrato TiO₂.

La interacción entre el sustrato y la película se pone de manifiesto a través de cambios en la estructura electrónica y cristalina del TiO₂. Estos cambios afectan la actividad catalítica del TiO₂. La temperatura de transición anatasa-rutilo aumenta considerablemente cuando el TiO₂ está soportado sobre vidrio, vidrio conductor [Kim y col., 1995] o acero. La interacción entre el sustrato y la película proviene de, al menos, dos fenómenos identificados. Por un lado, la formación de uniones químicas entre el sustrato y el TiO₂ modifican las propiedades electrónicas de la región interna de la película de TiO₂. Lassaletta y colaboradores [1995] postulan que la formación de uniones Si-O-Ti en TiO₂ soportado sobre cuarzo, hace disminuir la carga positiva sobre el Ti(IV) como consecuencia del mayor grado de covalencia de la unión, y adquiere un entorno tetraédrico; estos efectos producen una disminución en la movilidad de los electrones y un aumento en la energía de banda prohibida.

Por otro lado, la migración de iones desde el sustrato hacia la película, durante el tratamiento térmico, también afecta las propiedades del TiO₂. Cuando se usan sustratos de vidrio blando el Na⁺ migra hacia la película [Paz & Heller, 1997]. Lo mismo ocurre con el hierro y el cromo cuando se usa acero como sustrato [Blanco y col., 2000]. Las especies extrañas presentes en la película pueden actuar como centros de recombinación, disminuyendo la actividad fotocatalítica del TiO₂.

2.2.12. Métodos de depósito recomendados de acuerdo al sustrato

En la Tabla 2.26 se resumen algunos métodos de depósito recomendados de acuerdo al sustrato [Fujishima, A. y col., 1999].

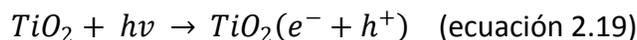
Tabla 2. 26 Métodos de depósito recomendados de acuerdo al sustrato

Fuente: Fujishima, A. y col., 1999

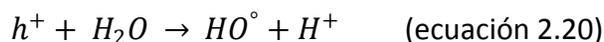
Substrato	Agente de depósito	Método de depósito
Acero, aluminio, concreto, resina, papel, fibra textil, vidrio cristalino	Polvo de titanio con una resina que proteja al sustrato y sujete al sustrato el catalizador	Grabado Dip Coating Spray
Vidrio	Agente de cubrimiento basado en una síntesis sol-gel	Dip Coating Screen printing Spin Coating
Cerámico	Sol de titania en una suspensión acuosa	Screen printing Spray Dip Coating

2.2.13. Mecanismo de activación del Dióxido de Titanio como fotocatalizador

Al irradiar TiO_2 en forma de anatasa a una longitud de onda inferior a 400 nm, se genera un exceso de electrones (e^-) en la banda de conducción y huecos positivos (h^+) en la banda de valencia (ver ecuación 2.19), [Garcés y col., 2004; Malato y col., 2001; Li y col., 2001; Bekbolet y col., 1996; Franco y col., 2001].



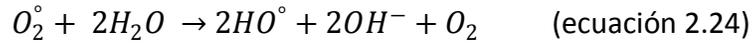
En la superficie del TiO_2 los huecos reaccionan tanto con H_2O absorbida como con grupos OH^- para formar radicales hidroxilo (HO°), como se muestra en las ecuaciones 2.20 y 2.21:



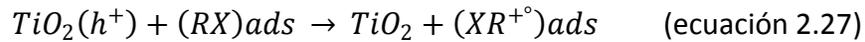
Los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido y peróxido de hidrógeno, como se muestra en las ecuaciones 2.22 y 2.23:



Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilos así como se observa en las ecuaciones de la 2.24-2.26:



El radical hidroxilo (HO) generado provoca la completa mineralización de muchas sustancias orgánicas, como se muestra en la ecuación 2.27. Dependiendo del equilibrio de adsorción/desorción para un contaminante dado, la oxidación fotocatalítica de un sustrato orgánico adsorbido podría iniciar la eficiencia de su degradación oxidativa:



2.2.14. Factores que modifican la actividad catalítica.

Según Hernández, (1999) para hacer una valoración comparativa de la actividad de los catalizadores, es factor determinante la velocidad de reacción que se da en la superficie del cuerpo sólido.

Ahora, con respecto a los factores que afectan directamente al catalizador, y su actividad catalítica, además de las consabidas variables como la temperatura, concentración, presión, naturaleza química, pH, entre otras, es posible mencionar aquellas inherentes solo al catalizador [p. 16]:

- **Adición de catalizadores**

Para dar una mayor selectividad al catalizador, elevar su estabilidad térmica y su resistencia mecánica, lo mismo que para aumentar su actividad, frecuentemente se hace uso de los catalizadores pero no como sustancias puras, sino como sistemas complejos de varios componentes. Entre los tipos más comunes se encuentran los mixtos, los sobreportadores y los promotores.

Generalmente un catalizador mixto es una mezcla de dos o más óxidos. La composición de estos puede cambiar, estando su actividad, muy frecuentemente, en función de la

composición. En algunos casos, el contenido de oxígeno de un catalizador es menor que el establecido por la estequiometría de la reacción. Los catalizadores forman una especie de transición de las aleaciones metálicas que se emplean como tales.

- **Envenenamiento de catalizadores**

Algunas sustancias presentes en el sistema, aunque estas se encuentran en pequeñas cantidades, son capaces de disminuir y extinguir completamente la acción del catalizador. Estas sustancias se clasifican como venenos catalíticos. Entre algunos venenos se encuentran los compuestos de azufre, halógenos libres, monóxido de carbono, mercurio y alguna de sus sales, compuestos de fósforo, arsénico y otros. El envenenamiento se produce mediante la adsorción del veneno por el catalizador. Este envenenamiento produce un bloqueo de las partes activas del catalizador, ya que la adsorción puede ser reversible e irreversible, los envenenamientos también se distinguen bajo esas mismas clasificaciones.

- **Promoción de catalizadores**

A menudo un catalizador aumenta su actividad catalítica, cuando se encuentra en contacto con una sustancia que por sí misma no posee propiedades catalíticas. Tales sustancias se denominan promotores y el fenómeno donde estos se ven involucrados se conoce como promoción. En la catálisis heterogénea el catalizador actuará solamente por su superficie, y en ningún momento ésta se verá vinculada a la masa total del catalizador.

2.3. Radiación Solar

El tema de radiación solar es de especial interés cuando se pretende construir un fotorreactor sin costos energéticos elevados. En todo proceso fotocatalítico esto es un factor importante, tanto de forma general como en su componente UV que es la que más nos interesa aprovechar en el reactor. A partir del conocimiento de la naturaleza y las características de la radiación solar se pueden extraer importantes conclusiones de utilidad para una mejor comprensión y valoración de los procesos fotocatalíticos solares.

Toda la energía que proviene del Sol, del que la Tierra recibe una potencia de 1.7×10^{14} kW, supone 1.5×10^{18} kWh cada año (ver figura 2.9). Aproximadamente 28 000 veces la consumida en el mundo en este mismo periodo. La radiación solar que alcanza la superficie terrestre, sin ser absorbida o desviada, se denomina *radiación directa*, la que alcanza la superficie de la Tierra pero que ha sido desviada es la *radiación difusa* y la suma de ambas es la *radiación global*. En general la componente directa de la radiación global es mínima en días nublados y la componente difusa es máxima, produciéndose la situación contraria en días claros.

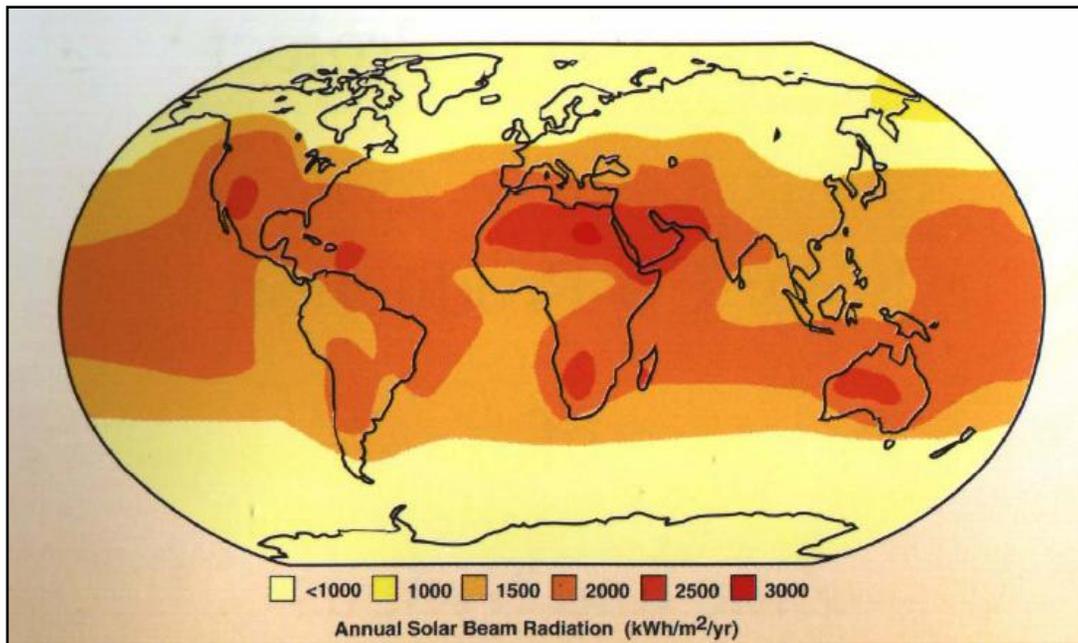


Figura 2. 9 Distribución mundial de la Irradiación solar kWh m⁻²año⁻¹

Fuente: Cáceres, 2002, página 56

La figura 2.10 muestra el espectro estándar de la radiación solar directa que incide en la superficie terrestre en un día claro. Se aprecia claramente la escasa proporción del espectro solar que puede utilizarse en los procesos de fotocátalisis pero, como fuente de energía barata y abundante, aun se considera viable e interesante su utilización [Wilskins F.W et al., 1994]. La radiación ultravioleta solar es, por tanto, una parte muy pequeña del espectro solar. Las medidas realizadas demuestran que la parte UV del espectro solar representa entre un 3.5% y un 8% del total [Riordan et al., 1990], aunque esta relación suele variar para un emplazamiento determinado y según se trate de días nublados o claros.

El porcentaje de radiación UV global (directa + difusa), con respecto a la global total, suele aumentar al disminuir la transmisividad de la atmósfera, debido esto fundamentalmente a nubes, pero también a aerosoles y polvo [Mehos et al., 1992]. De hecho, la relación porcentual media entre la radiación UV y total en días nublados es hasta dos puntos mayor que los valores de días claros, para cada emplazamiento determinado. Esto puede suponer que el proceso de fotocátalisis tenga un rendimiento aceptable incluso con la presencia de nubes.

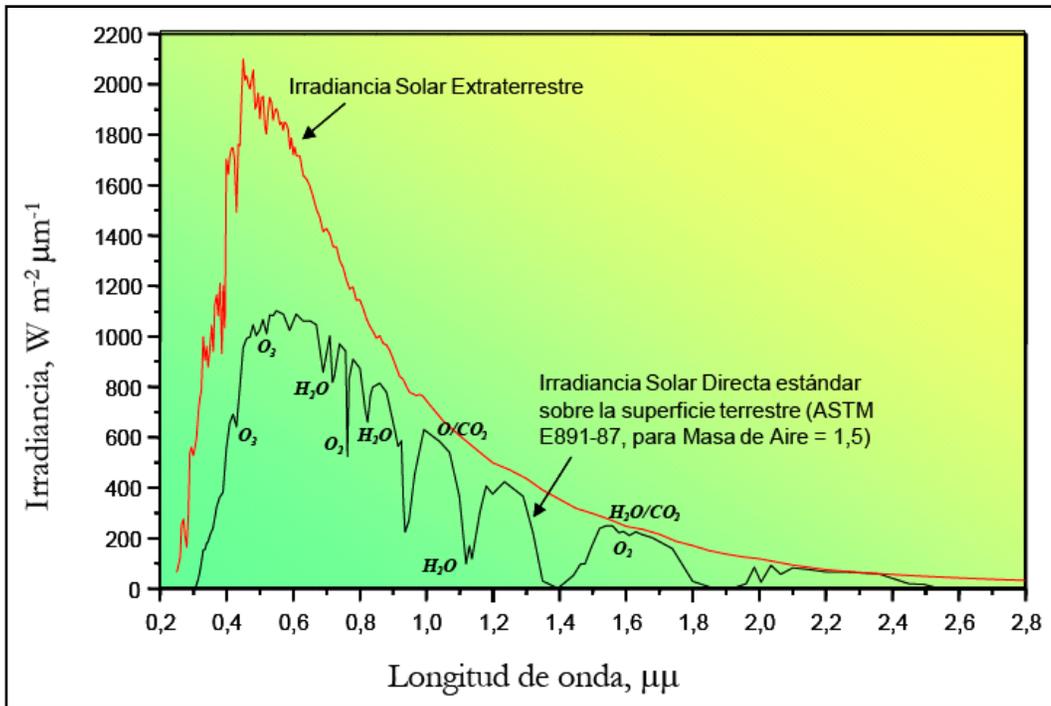


Figura 2. 10 Espectros terrestre [ASTM, 1987a y 1987b] y extraterrestre [Thekaekara, 1973] de la irradiación solar directa. La absorción de la radiación por parte de diversas sustancias de la atmósfera reduce la radiación sobre la superficie terrestre en determinadas longitudes de onda.

Fuente: Cáceres, 2002, página 57

La radiación UV puede dividirse en diferentes intervalos espectrales según el criterio utilizado. Desde un punto de vista astrofísico, la radiación solar UV puede ser cercana (380 a 300 nm), media (300 a 200 nm), lejana (200 a 100 nm) y extrema (100 a 40 nm). Desde un punto de vista fotobiológico, la radiación UV se divide en tipo A (rango de 400 a 315 nm), tipo B (rango de 315 a 290 nm) y tipo C (radiación de longitud de onda menor de 290 nm).

Debido a la absorción que efectúa la capa de ozono conjuntamente con otros elementos como el O, N, O₂ y N₂, cuando la radiación solar alcanza la estratósfera, la atmósfera terrestre absorbe toda la radiación por debajo de 200 nm. Posteriormente la atmósfera absorbe fuertemente radiación entre 200 y 300 nm y mucho mas débilmente entre 300 y 335 nm. Debido a ello, la radiación UV existente sobre la superficie terrestre es fundamentalmente de tipo A con una componente muy pequeña del tipo B y nada del C.

Del total de la energía asociada a la radiación solar, considerando el espectro estándar normalizado a 1000 W/m², el 7.82% de dicha radiación es debido a radiación UV (longitud de onda ≤ 400 nm); el 47.33% corresponde a la luz visible y el 44.58% restante es debido a la radiación infrarroja (longitud de onda ≥ 700 nm) [Hulstrom et al., 1985]. En la figura

2.10 se muestra dicho espectro estándar de la radiación solar directa sobre la superficie terrestre (a nivel del mar y en un día claro), conjuntamente con el espectro de la radiación solar existente fuera de la atmósfera terrestre, cuya forma viene a constituir una envolvente del anterior. La absorción que tiene lugar a determinadas longitudes de onda modifica dicho espectro extraterrestre.

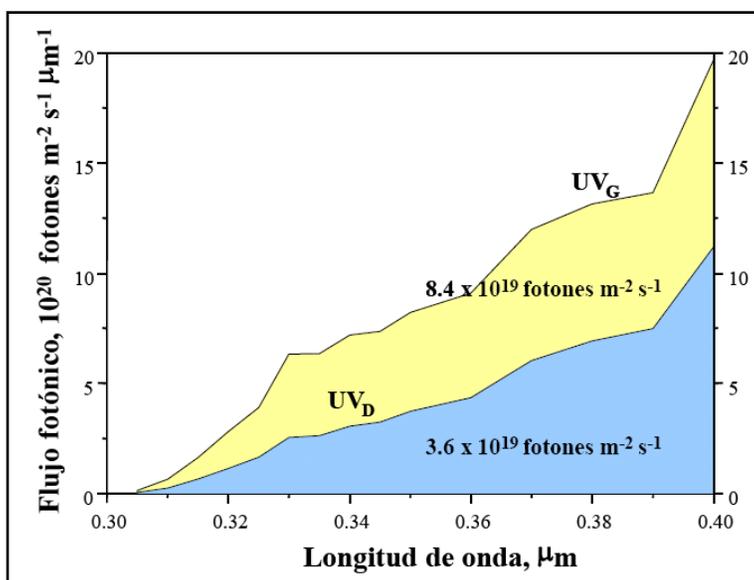


Figura 2. 11 Espectro UV en la superficie terrestre (estándar ASTM)

Fuente: Cáceres, 2002, página 58

Los dos espectros de la figura 2.11 corresponden al mismo espectro presentado en la figura 3.2 para la franja UV del espectro solar [ASTM, 1987a y 1987b]. El menor de los espectros corresponde a la UV directa y su valor alcanza los 22 W m^{-2} entre 300 y 400 nm; el mayor corresponde a la UV global y su valor es de 46 W m^{-2} . Estos dos valores dan una idea de la energía UV procedente del Sol y disponible para reacciones fotocatalíticas con TiO_2 y Foto-Fenton, que como se puede apreciar en la figura 2.12, su actividad únicamente permite aprovechar una parte de este espectro UV.

No obstante los valores descritos de radiación UV varían de un emplazamiento a otro y, por supuesto, a lo largo del día y entre diferentes épocas del año, por lo que será necesario conocer estos datos en cada lugar y en tiempo real.

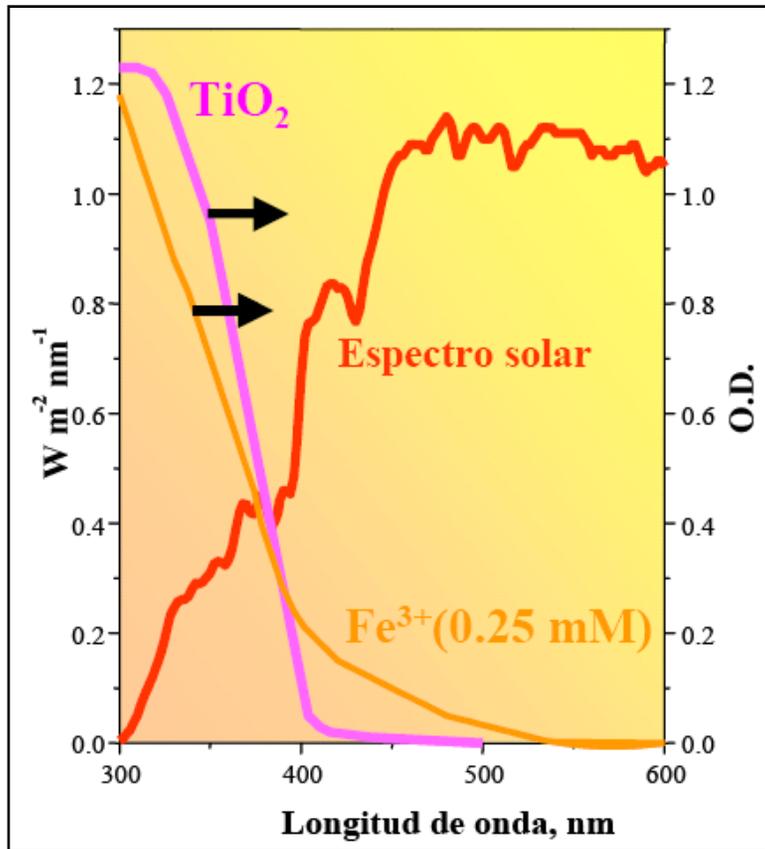


Figura 2. 12 Espectro de la irradiancia solar comparado con los espectros de absorción de una solución de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.25 mM Fe) y una suspensión de TiO_2 (50 mg/L). O.D.: Densidad óptica de muestras de 1 cm de espesor.

Fuente: Cáceres, 2002, página 55

2.4. Reactores Para Fotocatálisis Solar.

En los reactores fotocatalíticos de este tipo, los materiales específicos necesarios, tienen mucho en común con los usados en las aplicaciones térmicas. Como resultado, los reactores fotocatalíticos han seguido los diseños de los colectores térmicos, como son los colectores cilindro-parabólicos (PTC) y los colectores sin concentración.

Las divergencias entre las aplicaciones térmicas y las fotocatalíticas se deben a que en los diseños para reactores fotocatalíticos el fluido debe estar expuesto a la radiación solar UV y, por lo tanto, el material que compone el receptor debe ser transparente a la radiación UV; la temperatura no representa un papel significativo en los procesos fotocatalíticos, así que el aislamiento térmico no es necesario.

Las primeras plantas piloto con reactores para descontaminación solar fueron desarrolladas al final de la década de los años 80 por los Laboratorios Nacionales Sandia en EEUU., donde PTCs para aplicaciones térmicas fueron modificados simplemente reemplazando el tubo receptor por un tubo de Pyrex a lo largo del cual fluía el agua contaminada [Anderson et al., 1991]. Desde entonces, diferentes conceptos con una amplia variedad de diseños han sido propuestos y desarrollados en todo el mundo, en un continuo esfuerzo por aumentar el rendimiento y reducir los costos de los sistemas de descontaminación de aguas residuales.

Una de las cuestiones más importantes en el diseño de reactores es la decisión entre sistemas de colectores con o sin concentración. [Fernandez-Ibáñez et al., 1999]. Los sistemas de concentración tienen la ventaja de tener un área de reactor-tubos menor, lo que puede significar un circuito menor y con mayor facilidad para confinar, controlar y manipular el agua a tratar. La alternativa de utilizar reactores con una alta calidad en la transmisividad de la radiación UV y mecanismos de soporte o fijación del catalizador también parecen lógicos desde el punto de vista económico e ingenieril, si son utilizados los sistemas de colectores con concentración.

En la figura 2.13 se puede observar un colector cilíndrico solo adaptado para el fenómeno de fotocatalisis.



Figura 2. 13 Colector cilindro-parabólico adaptado para fotocatalisis solar

Fuente: Maldonado, 2000, pagina 52.

No obstante, los colectores con concentración tienen tres importantes desventajas frente a los sistemas sin concentración. La primera es que no pueden concentrar (y, por tanto,

aprovechar) la radiación solar difusa, esto no es importante para aplicaciones térmicas, porque la radiación difusa es una pequeña fracción de la radiación solar total. Sin embargo, la descontaminación fotocatalítica solar con TiO_2 como catalizador utiliza solo la fracción UV del espectro solar, y ya que esta radiación no es absorbida por el vapor de agua, un 50% o incluso más puede ser radiación difusa para una $\text{MA} = 1.5$ [Romero et al., 1999]. Como los colectores solares sin concentración pueden aprovechar ambas componentes de la radiación UV (directa y difusa), su eficiencia puede llegar a ser muy alta. La segunda desventaja es su complejidad, costo y necesidades de mantenimiento. La tercera desventaja se fundamenta en las experiencias llevadas a cabo por diferentes grupos de investigación [Al-Sayyed et al., 1991; Blake et al., 1991; Egerton et al., 1979; Okamoto et al., 1985; Ollis, 1991b; Trillas et al., 1994]. Durante estas experiencias, han detectado como la relación entre las velocidades de las reacciones fotocatalíticas (r) y la intensidad de irradiación incidente en los fotorreactores (I) varía al aumentar esta última (ver figura 2.14). Esta transición no se produce a una intensidad determinada, ya que diferentes autores obtienen resultados distintos, puesto que las condiciones experimentales influyen de manera importante [Malato, 1999]. No obstante, la forma que adquieren los gráficos, cuando se representa la velocidad de reacción en función de la intensidad de irradiación incidente, es muy parecida en todos los casos a la que aparece en la figura 2.14. Varios autores [Egerton et al., 1979; Kormann et al., 1991; Turchi et al., 1990] responsabilizan de la transición $r=k(I^{1.0})$ a $r=k(I^{0.5})$ al exceso de especies fotogeneradas (e^- , h^+ y $\cdot\text{OH}$). A intensidades de irradiación aun mayores se produce la transición de $r=k(I^{0.5})$ a $r=k(I^0)$.

En este momento, la reacción fotocatalítica abandona su dependencia con la intensidad de irradiación recibida, para depender únicamente de la transferencia de masa en el seno de la reacción, estabilizándose la velocidad de reacción por mucho que aumente la intensidad de irradiación. Este efecto puede deberse a diferentes causas, como pueden ser, las limitaciones que tiene el catalizador iluminado en cuanto a la producción de huecos (h^+), la falta de concentración suficiente de captadores de electrones, o de moléculas orgánicas en las proximidades de la superficie del catalizador y/o excesiva cantidad de productos de reacción ocupando centros activos del catalizador. La consecuencia de estas desventajas es la tendencia actual a escala mundial del uso de aguas.

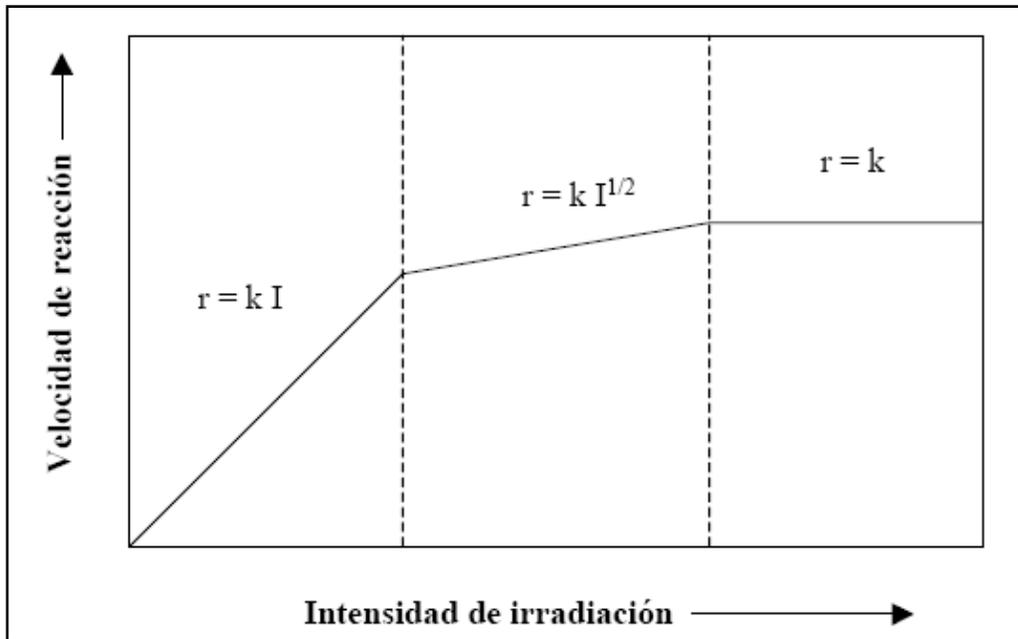


Figura 2. 14 Relación entre la velocidad de reacción fotocatalítica y la intensidad de irradiación recibida en el fotorreactor.

Fuente: Cáceres, 2002, página 64

2.5. Tipos de reactores fotocatalíticos.

2.5.1. Reactores con recirculación

Se utilizan reactores con recirculación cuando la reacción que se lleva a cabo es autocatalítica, o cuando es necesario mantener una operación casi isotérmica o para promover cierta selectividad.

En el caso de reacciones fotocatalíticas es necesario reactores con recirculación, para completar la mineralización de los contaminantes que requieren más de un solo paso por el reactor para alcanzar este nivel de transformación.

El tanque de reciclo tiene por principal objetivo permitir la separación de volátiles y gases resultantes de la oxidación, principalmente dióxido de carbono, a la vez que proporciona una adecuada flexibilidad operativa utilizando un inventario mínimo de recirculación. De esta forma es posible someter al efluente a múltiples pasos por el reactor intensificado según sea la naturaleza menos refractaria del contaminante presente en el mismo.

2.5.1.1. Reactor de recirculación de geometría rectangular

Este reactor se utiliza para sistemas fotocatalíticos de tratamiento de aguas que contienen sales de hierro y agua oxigenada en reacciones Foto-Fenton, para destruir contaminantes orgánicos en altas concentraciones (≥ 100 partes por millón).

2.5.1.2. Reactores con recirculación y sistema de aireación.

Este tipo de reactor fotocatalítico, incluye la combinación de dos procesos: aireación y fotorreacción para la degradación. El sistema de aireación es del tipo eyector-difusor, a base de boquillas con diferentes conicidad, donde puede determinarse los diferentes perfiles de presión con respecto a la longitud de las boquillas. El sistema de aireación se acopla al reactor fotocatalítico que se compone de una distribución de 20 lámparas de luz UV en arreglo triangular colocadas en dos secciones y cuatro pasos, donde la reacción ocurre a condiciones atmosféricas.

El sistema de aireación tipo eyector-difusor permite asegurar la saturación de aire de la mezcla de reacción así como la disminución de los procesos difusivos por medio del tamaño de burbuja a través del difusor utilizando la misma energía de recirculación. La integración del sistema de aireación con el fotorreactor asegura una completa degradación de los compuestos aromáticos.

En las figuras 2.15 y 2.16 se presentan la construcción del reactor con su equipo de bombeo y medidor de nivel.

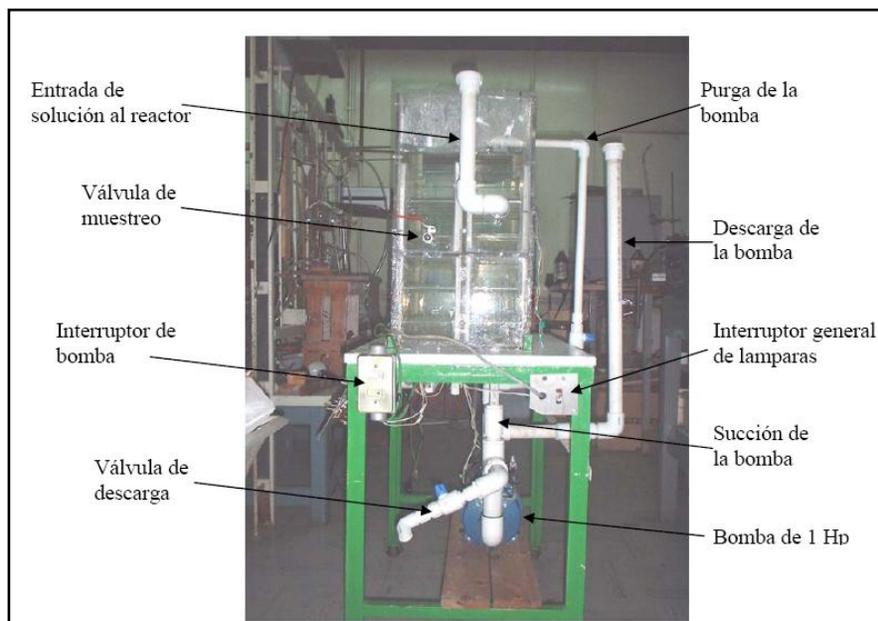


Figura 2. 15 Implementación del sistema de bombeo en el reactor y regulador de nivel.

Fuente: Galicia, 2005, página 40

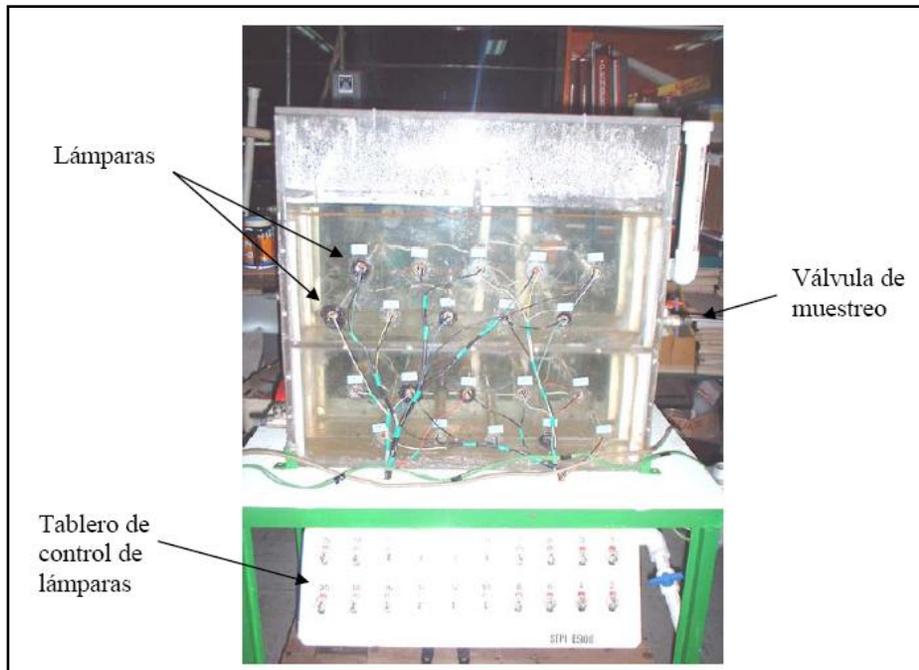


Figura 2. 16 Esquema de construcción del reactor

Fuente: Galicia, 2005, página 39.

2.5.2. Reactor de mezcla completa (CSTR).

Un tipo de reactor de uso común en procesos industriales es un tanque con agitación que opera continuamente, que se conoce como *reactor de tanque con agitación continua* o *reactor de retromezclado*. Opera en estado estacionario y de modo que no existan gradientes de concentración ni temperatura debido a que su contenido debe ser lo más uniforme posible, se asume que la corriente de alimentación alcanza instantáneamente las propiedades de la mezcla reaccionante, se modela sin variaciones espaciales en la concentración, temperatura o velocidad de reacción en cualquier punto del reactor y a la salida del mismo.

Los reactores de tanque agitado pueden operar en discontinuo o en continuo. En un reactor discontinuo, los reactivos son introducidos al comienzo de la reacción y, después de que la temperatura y la presión alcancen un determinado nivel, se deja transcurrir la reacción durante el tiempo necesario para alcanzar el grado de transformación deseado. En un reactor discontinuo la composición de la mezcla reaccionante, y a veces la temperatura, varía a lo largo del tiempo. Se trata de un modo de operación típicamente estacionario.

En la figura 2.17 se muestra un esquema de un reactor continuo de tanque agitado en el que los elementos principales son: el sistema de agitación, la tubería de alimentación de reactivos y la tubería de descarga de productos, la fuente de radiación, así como el elemento calefactor (hot plate) o refrigerante.

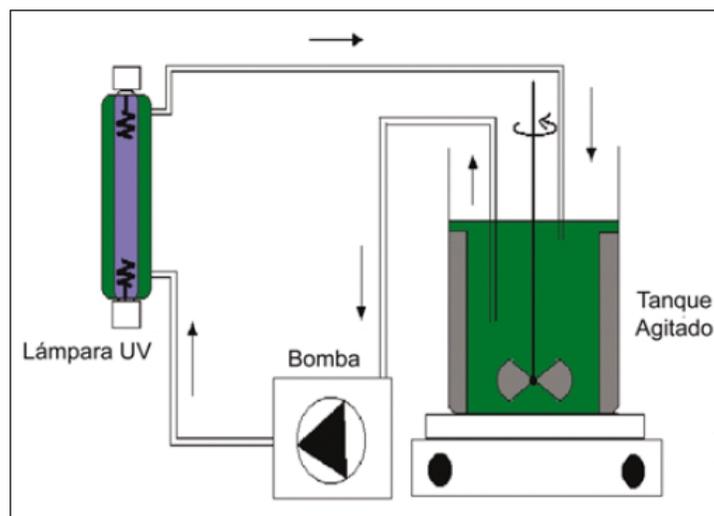


Figura 2. 17 Esquema de un reactor continuo de tanque agitado.

Fuente: Gallego et al., 2006, página 3.

2.5.3. Reactor anular con sistema de canastas (ASBR).

Este reactor fue diseñado y probado en Chemical Reactor Engineering Center (CREC) de la Universidad de Western Ontario. El reactor fue patentado recientemente y utiliza una lámpara UV de 15 W o luz solar y opera en forma muy simple, está basado en la optimización de los siguientes factores: dinámica del fluido, carga del fotocatalizador en una tela de fibra de vidrio, e iluminación del fotocatalizador. Para realizar este propósito es necesario instalar los siguientes componentes:

- **Sistema de canastas:** son canastas de placa metálica perforada que sostienen tela de vidrio previamente impregnada con óxido de titanio con el objeto de proveer un contacto controlado del agua contaminada con el fotocatalizador iluminado, a tela de vidrio fue sujeta a la placa perforada seleccionada. Este diseño permite dirigir el patrón de flujo de agua.
- **Geometría de reactor anular:** esta geometría provee una iluminación uniforme de la tela de vidrio. La luz ilumina directamente una parte de la tela y la parte de atrás es iluminada por los rayos que penetran el vidrio y por la luz dispersada en el reactor.

2.5.4. Reactor anular con doble iluminación.

Este sistema está formado por una suspensión de TiO_2 dentro de un reactor anular el cual es iluminado internamente usando luz ultravioleta y externamente por medio de luz directa o dispersa. Este sistema se ha utilizado para separar plomo de soluciones acuosas.

2.5.5. Reactores con colectores solares cilindro-parabólicos (PTCs)

Originalmente, los fotorreactores solares para descontaminación de aguas fueron diseñados para su uso en focos lineales de concentradores cilindro parabólicos. Los PTCs son de dos tipos:

- Cilindro-parabólicos con seguimiento en un eje.
- Cilindro-parabólicos con seguimiento en dos ejes (ver figura 2.18)

Como se han explicado anteriormente los primeros fueron desarrollados en los laboratorios Nacionales Sandia (EE.UU., 1998) [Pacheco et al., 1990] y los segundos en la Plataforma Solar de Almería (España, 1990) [Blanco et al., 1990]. Ambos se operaron en grandes plantas piloto (cientos de metros cuadrados de superficie colectora) y pueden considerarse las primeras etapas en la industrialización de los procesos fotocatalíticos.



Figura 2. 18 Colector cilindro-parabólico con seguimiento en dos ejes instalado en la Plataforma Solar de Almería.

Fuente: Maldonado, 2000, pagina 56.

Aunque los PTCs de seguimiento en un eje han demostrado ser los más convenientes (económicamente) para las aplicaciones térmicas, la utilización de PTCs con seguimientos en dos ejes, se han demostrado muy eficientes para el conocimiento exacto de la radiación que llega en cada momento al fotorreactor [Minero et al., 1996a; Curcó et al., 1996], y permiten evaluar correctamente todos los demás parámetros relacionados con la fotocatalisis solar.

Esta exactitud, ha permitido la comparación con multitud de trabajos realizados con fotorreactores de laboratorio, donde el cálculo de la radiación incidente es mucho más sencillo, al trabajar con fuentes de radiación constante, y con sistemas muchos menores. También se ha podido reducir el número de variables a ensayar, al poder utilizar los conocimientos ya desarrollados por otros autores. Los componentes básicos de un PTC para aplicaciones fotocatalíticas son: el concentrador reflectante, el tubo absorbedor (fotorreactor), el sistema de seguimiento y la estructura de soporte. De ellos de los dos últimos no ofrecen particularidad alguna en fotocatalisis, con respecto a las aplicaciones térmicas para los que fueron originalmente diseñados.

2.6. Reactores con colectores solares sin concentración (o colectores de un sol de concentración).

Los colectores solares sin concentración (razón de concentración ($RC = 1$) son, en principio, más baratos que los PTCs y no tienen partes móviles o mecanismos de seguimiento solar. No concentran la radiación de manera que su eficiencia no se ve reducida por factores asociados a la reflexión, concentración y seguimiento solar. Los costes de manufactura son más baratos porque sus componentes son más simples, lo que significa un fácil y reducido mantenimiento.

Además, los colectores sin concentración están soportados por estructuras más fáciles y baratas de instalar y la superficie requerida para su instalación es más reducida, porque al ser estáticos, las sombras que proyectan son menores que las que proyectan los colectores con seguimiento solar para la misma superficie de colector. Como consecuencia de un intenso esfuerzo, en los últimos años, en el diseño de colectores estáticos pequeños, un amplio número de reactores solares sin concentración han sido desarrollados para aplicaciones fotocatalíticas y pueden ser clasificados como sigue:

2.6.1. Reactor de Placa plana o cascada.

Están formados por una placa (o varias placas) inclinada hacia el sol por la que el agua a tratar fluye (ver figura 2.19 y figura 2.20). El catalizador se fija a la superficie de la placa. Los métodos de deposición del catalizador, se pueden ver en el Capítulo 2. Suelen estar abiertos a la atmosfera, por lo que no pueden ser utilizados para tratar aguas con componentes volátiles [Bockelman et al., 1995; Goslich et al., 1997a].



Figura 2. 19 Instalación experimental de un colector de placa plana utilizado por el ISFH (Institut für Solarenergieforschung GmbH, Hannover, Alemania) en las instalaciones de la PSA.

Fuente: Maldonado, 2000, pagina 58.



a)



b)

Figura 2. 20 Reactor fotocatalítico de placa inclinada, a) vista anterior b) vista posterior

Fuente: Litter, s.f. página 27.

2.6.2. Reactor de Placa plana hueca.

Consiste en dos placas unidas, el líquido a tratar circula entre ellas, ver figura 2.21 [Cassano et al., 2000; Dillert et al., 1999].

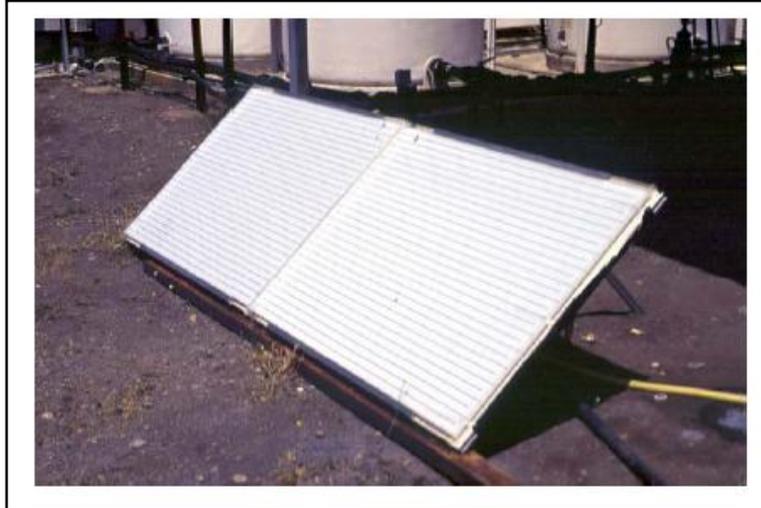


Figura 2. 21 Instalación experimental de un colector de placa plana hueca.

Fuente: Maldonado, 2000, pagina 58.

2.6.3. Reactores Tubulares.

Esta clase de colectores consiste en gran cantidad de pequeños tubos conectados en paralelo (ver figura 2.22) y funcionan con flujos mas altos que los de placa plana, aunque el funcionamiento es básicamente el mismo [Pacheco et al., 1993].



Figura 2. 22 Instalación de un colector tubular.

Fuente: Maldonado, 2000, pagina 59.

2.6.4. Reactor de Balsa superficial

Estos colectores son una interesante variedad (figura 2.23), especialmente para la industria de tratamiento de aguas de desecho, ya que son de fácil construcción “in situ” [Giménez et al., 1999].



Figura 2. 23 Instalación experimental de un colector tipo balsa superficial en la Plataforma Solar de Almería.

Fuente: Maldonado, 2000, pagina 59.

2.7. Colectores cilindro parabólicos compuestos (CPCs).

Antes de introducir los colectores tipo CPC, debido a sus especiales características, se muestra interesante exponer en la Tabla 2.27 las principales ventajas e inconvenientes de los colectores PTCs y colectores sin concentración:

Tabla 2. 27 Ventajas e inconvenientes de los colectores PTCs frente a colectores sin concentración

Fuente: Maldonado, 2000, p. 68.

Observación	Colectores PTC	Colectores sin concentración
Ventajas	Flujo turbulento (favorece la transferencia de materia). Ausencia de vaporización de compuestos volátiles.	Aprovechamiento de la radiación directa y difusa. No se produce sobrecalentamiento del agua a tratar. Bajo costo Alta eficiencia óptica y cuántica
Inconvenientes	Sólo aprovechan la radiación directa Alto costo Baja eficiencia óptica Baja eficiencia cuántica Sobrecalentamiento del agua a tratar	Flujo laminar (baja transferencia de materia) Vaporización de compuestos volátiles

Los colectores CPCs son una interesante mezcla entre los PTCs y los sistemas sin concentración y suponen una de las mejores opciones para las aplicaciones fotocatalíticas solares. Proporcionan las mejores ópticas para los sistemas de baja concentración. Son colectores estáticos con una superficie reflectante enfocada hacia un fotorreactor cilíndrico (ver figura 2.24) y pueden ser diseñados con una razón de concentración de $RC = 1$, consiguiendo las ventajas de los PTCs y colectores sin concentración.

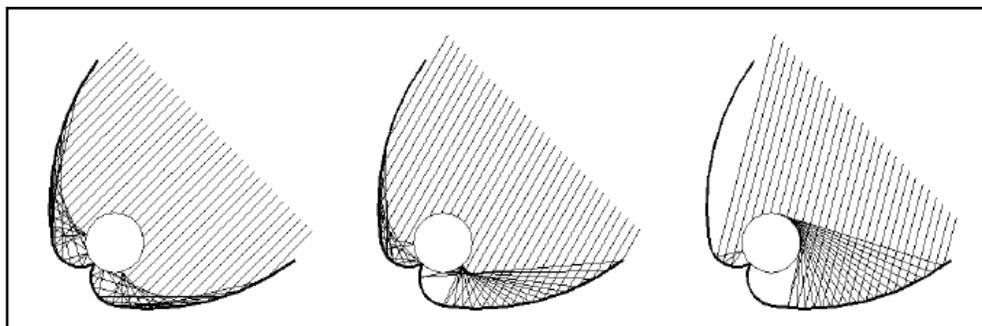


Figura 2. 24 Radiación solar reflejada en un colector CPC.

Fuente: Maldonado, 2000, página 61.

Gracias al diseño de su superficie reflectante, casi toda la radiación que llega al área de apertura del colector (no sólo la directa, también la difusa) puede ser recogida y estar disponible para el proceso fotocatalítico en el reactor. La radiación UV reflejada por el CPC es distribuida alrededor de la parte trasera del tubo fotorreactor y como resultado la mayoría de la circunferencia del tubo fotorreactor es iluminada. Debido a la relación entre la superficie del tubo fotorreactor y del colector, ningún punto del tubo recibe mucho más de 1 Sol de radiación UV ($RC = 1$). Como resultado, la radiación UV incidente en el reactor es muy similar a la de los fotorreactores basados en colectores de placa plana. La eficiencia máxima anual se consigue con un ángulo de inclinación del colector sobre la horizontal semejante a la latitud del lugar de emplazamiento [Malato, 1999].

Además como en un PTC, el agua es más fácilmente conducida y distribuida que en los diseños de los colectores sin concentración. A diferencia de las instalaciones de PTCs, no se necesitan equipos de refrigeración (que aumentan el costo de la instalación) porque existe un sobrecalentamiento del agua. Es importante resaltar que al tratarse de colectores sin concentración la relación entre la velocidad de la reacción y la intensidad de irradiación incidente en el fotorreactor no varía al aumentar esta última. Todos estos factores contribuyen al excelente comportamiento de los colectores CPCs en las aplicaciones fotocatalíticas solares. En la figura 2.25 se detalla un CPC con la configuración de los tubos de los reactores.



Figura 2. 25 Detalle de un colector CPC donde se observa la configuración de los tubos reactores.

Fuente: Maldonado, 2000, pagina 62.

2.8. Reactor fotocatalítico solar en cascada.

El reactor plano en cascada que utiliza el principio de la fotocatalisis solar, se compone de una estructura que soporta al fotocatalizador en forma de película permitiendo una irradiación máxima del fotocatalizador y a la vez resuelve el problema principal de la necesidad de separación de las partículas de dióxido de titanio del efluente, antes de ser reutilizado. Por lo tanto muchos estudios y han demostrado que este paso puede evitarse y es posible cubrir muchas superficies con dióxido de titanio para el proceso de fotocatalisis, entre ellas están: el acero inoxidable, cuarzo, vidrio pyrex, papel, fibra de vidrio, monolito y otros como el vidrio cristalino. Esto puede lograrse mediante las diferentes técnicas de deposición que se mencionan en el capítulo 2.

Este tipo de reactor es utilizado por la eficiencia y ventajas que presenta frente a aquellos reactores que funcionan con TiO_2 suspendido en el sustrato y frente a aquellos que son diseñados para usar lámparas UV, ya que energéticamente son más eficientes. La desventaja que poseen estos reactores radica en la disponibilidad de días soleados, cielos despejados y una buena ubicación geográfica.

Se han realizado experimentos con titania depositada sobre un soporte de fibra preparada por la empresa AHLSTROM PAPER y utilizando un reactor “en cascada”. Los ensayos han estado relacionados con: actividad, durabilidad, reactivación, limpieza, regeneración y frecuencia de reemplazo del catalizador.

En la figura 2.26 se muestra un reactor utilizado en ensayos con dióxido de titanio fijado sobre soporte desarrollado por la empresa AHLSTROM PAPER.



Figura 2. 26 Fotoreactor “en cascada” utilizado para ensayar titania depositada sobre un soporte de fibra preparada por la empresa AHLSTROM PAPER

Fuente: Nguyen Dinh An et al., 2001.

2.9. Aplicaciones de los reactores fotocatalíticos.

En esta sección se presentan algunos estudios de las aplicaciones de los reactores fotocatalíticos, para la degradación de sustancias peligrosas como los plaguicidas que son ampliamente usados en el país. Además se tienen estudios sobre los desechos generados en la industria textil y celulosa, de los cuales en el país se carece de información sobre su disposición final y control de la calidad de aguas de vertido. Además incluye una lista de estudios sobre el tratamiento de la generación de desechos convencionales y radiactivos de baja radiactividad, cuya industria está incursionando en el país.

Una aplicación bastante interesante es la desinfección de agua, tecnología que puede llegar a tener un alto grado éxito de aplicabilidad, siendo una alternativa muy útil e indispensable para aumentar la disponibilidad del agua con calidad para beber, ya que esta tecnología es capaz de destruir diferentes tipos de microorganismos que están presentes en el agua no potable y que son perjudiciales para la salud.

2.9.1. Degradación de Plaguicidas.

La gestión de desechos líquidos a partir de usos de plaguicidas en nuestro país carece de alternativas de tratamiento, en los estudios planteados en la Tabla 2.28 se puede encontrar diferentes aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea sobre diversos tipos de plaguicidas.

Tabla 2. 28 Trabajos publicados sobre tratamiento de plaguicidas mediante fotocatalisis con TiO₂.

Fuente: CYTEC, s.f., p. 274-281,284.

PLAGUICIDA	TRABAJOS
Acrinatrín	S. Malato, J. Blanco, A. R. Fernández-Alba y A. Agüera, <i>Chemosphere</i> , 40, 403-409 (2000a).
Alaclor	S. Chiron, A. R. Fernández-Alba, y A. Rodríguez, <i>Trends in Analytical Chemistry</i> , 16(9), 518-525 (1997). L. Muszkat, L. Bir y L. Feigelson, <i>J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry</i> , 87, 85-88 (1995).
Aldicarb	R. Parreño, A. Morales-Rubio y M. De la Guardia, <i>J. Flow Inj. Anal.</i> , 11(1), 79-93 (1994).
Asulam	K. Tanaka, K. Abe, C. Y. Sheng y T. Hisanaga, <i>Environ. Sci. Technol.</i> , 26(12), 2534-2536 (1992).
Atrazina	L. Muszkat, L. Bir y L. Feigelson, <i>J. Photochem. Photobiol. A. Chem.</i> , 65, 409-417 (1992). L. Muszkat, L. Bir y L. Feigelson, <i>J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry</i> , 87, 85-88 (1995). I.R. Bellobono, B. Barni y F. Gianturco, <i>Journal of Membrane Science</i> , 102, 139-147 (1995). E. Pelizzetti, C. Minero, y E. Pramauro Photocatalytic Process for Destruction of Organic Water Contaminants,. <i>Chem. Reactor Tech. for Environ Safe Reactors and Products</i> , Kluwer Ac. Publ.,Netherlands, 577-608 (1993). I. Texier, C. Giannotti, S. Malato, C. Richter y J. Delaire, <i>J. Phys. IV France</i> 9, 3, 289-294 (1999a). Texier, C. Gianotti, S. Malato, C. Richter, J. Ouazzani y J. Delaire; <i>J. Chimie Physics</i> , 96, 430-436 (1999b).
Azinfos-metil	C. Dominguez, J. García , M. A. Pedraz, A. Torres y M. A. Galán, <i>Catalysis Today</i> , 40, 85-101 (1998).
Bendiocarb	K. Hasegawa, T. Kanbara y S. Kagaya, <i>Denki Kagaku</i> , 66(6), 625-634 (1998).
Bentazon	S. Chiron, A. R. Fernández-Alba, y A. Rodríguez, <i>Trends in Analytical Chemistry</i> , 16(9), 518-525 (1997). M. Herrmann, <i>Catal. Sci. Serv.</i> , 1 (Environ. Catal.), 171-194 (1999c). E. Pelizzetti, C. Minero, y E. Pramauro Photocatalytic Process for Destruction of Organic Water Contaminants,. <i>Chem. Reactor Tech. for Environ Safe Reactors and Products</i> , Kluwer Ac. Publ., Netherlands, 577-608 (1993). A. E. Kinkennon, D. B. Green y B. Hutchinson, <i>Chemosphere</i> , 31(7), 3663-3671 (1995). E. Pelizzetti, V. Maurino, C. Minero, O. Zerbini y E. Borgarello, <i>Chemosphere</i> , 18(7-8), 1437-1445 (1989).
Benzofuran	J.M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, S. Malato, y J. Blanco, <i>Appl. Catal. B: Environ.</i> , 17, 15-23 (1998).
Benzopyran	L. Muszkat, L. Bir y L. Feigelson, <i>J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry</i> , 87, 85-88 (1995).
BHT	L. Muszkat, L. Bir y L. Feigelson, <i>J. Photochem. Photobiol. A. Chem.</i> , 65, 409-417 (1992).
Bromacil	L. Muszkat, L. Bir y L. Feigelson, <i>J. Photochem. Photobiol. A. Chem.</i> , 65, 409-417 (1992).

Tabla 2.28 (Continuación) Trabajos publicados sobre tratamiento de plaguicidas mediante fotocatalisis con TiO₂.

Fuente: CYTEC, s.f., p. 274-281,284.

PLAGUICIDA	TRABAJOS
Bromoxynil	L. Muszkat, L. Bir y L. Feigelson, J. Photochem. Photobiol. A. Chem., 65, 409-417 (1992). . Texier, C. Giannotti, S. Malato, C. Richter y J. Delaire, J. Phys. IV France 9, 3, 289-294 (1999a). I. Texier, C. Gianotti, S. Malato, C. Richter, J. Ouazzani y J. Delaire; J. Chimie Physics, 96, 430-436 (1999b).
Butilato	F. Mogyoródi, A. Vidal, M. Romero y B. Sánchez, B. Photolytic and Photocatalytic Degradation of Thiocarbamate Pesticides in Water. ISES Solar World Cong. Budapest, Hungary (1993). A. Vidal, Degradación Fotocatalítica Contaminantes en Agua: Catalizadores Soportados Sobre Matrices. IER-CIEMAT. Proy. M8H01. Diciembre (1991).
Carbaril	A. Bianco Prevot, E. Pramauro, M. de la Guardia, Chemosphere, 39(3), 493-502 (1999a).
Carbetamida	H. Brun, J. P. Percherancier y B. Pouyet Environ. Technol., 16, 395-400 (1995). J. P. Percherancier, R. Chapelon y B. Pouyet, J. Photochem. Photobiol., A: Chem., 87, 261-266 (1995).
Carbofurano	M. Mansour, E. A. Feicht, A. Behechti y I. Scheunert, Chemosphere, 35(½), 39-50 (1997). K. Tennakone, C. T. K. Tilakaratne y I. R. M. Kottegoda, Wat. Res. 31(8),1909-1912 (1997).
Cianobenzoato	L. Muszkat, L. Bir y L. Feigelson, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 87, 85-88 (1995).
Cicloato	F. Mogyoródi, A. Vidal, M. Romero y B. Sánchez, B. Photolytic and Photocatalytic Degradation of Thiocarbamate Pesticides in Water. ISES Solar World Cong. Budapest, Hungary (1993). A. Vidal, Degradación Fotocatalítica Contaminantes en Agua: Catalizadores Soportados Sobre Matrices. IER-CIEMAT. Proy. M8H01. Diciembre (1991)
Cloroxinil	L. Muszkat, L. Bir y L. Feigelson, J. Photochem. Photobiol. A. Chem., 65, 409-417 (1992).
Clorpirifos	J. R. Chiarenzelly, R. J. Scudato, D. E. Rafferty, M. L. Wunderlich, R. N. Roberts, J. J. Pagano y M.Yates, Chemosphere, 30(1), 173-185 (1995).
Clorsulfuron	V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti y M. Vincenti, Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Engin. Aspects, 151, 329-338 (1999).
2,4-D	S. Chiron, A. R. Fernández-Alba, y A. Rodríguez, Trends in Analytical Chemistry, 16(9), 518-525 (1997). J. M. Herrmann, Catal. Sci. Serv., 1 (Environ. Catal.), 171-194 (1999c). [72] S. T. Martin, A. T. Lee y M. R. Hoffmann, Environ. Sci. Technol., 29, 2567-2573 (1995). J.M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, S. Malato, y J. Blanco, Appl. Catal. B: Environ., 17, 15-23 (1998). C. D'Oliveira, Ch. Guillard, C. Maillard y P. Pichat J. Environ. Sci. Health, A28(4), 941-962 (1993a). M. C. Lu, G. D. Roam, J. N. Chem y C. P. Huang, Chem. Eng. Comm. 139, 1-13 (1995). M.C. Lu y J. N. Chen, Wat. Sci. Technol., 36(2-3), 117-122 (1997). T.S. Müller, Z. Sun, G. Kumar, K. Itoh y M. Murabayashi, Chemosphere, 26(9), 2043-2055 (1998). P. Pichat, J. C. D'Oliveira, J. F. Maffre y D. Mas, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Elsevier Sci. Publish. B.V., 683-688 (1993a). P. Pichat, C. Guillard, C. Maillard, L. Amalric y J. C. D'Oliveira, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air.) Elsevier Sci. Publish. B.V., 207-223 (1993b). M. Trillas, J. Peral y X. Domènech, Applied Catalysis B: Environmental, 5, 377-387 (1995)

Tabla 2.28 (Continuación) Trabajos publicados sobre tratamiento de plaguicidas mediante fotocatalisis con TiO₂.

Fuente: CYTEC, s.f., p. 274-281,284.

PLAGUICIDA	TRABAJOS
DBS	Domínguez y colaboradores, 1998.
DCB	L. Muszkat, L. Bir y L. Feigelson, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 65, 409-417 (1992).
DCDD	Pelizzetti y colaboradores, 1988. S. Chiron, A. R. Fernández-Alba, y A. Rodríguez, Trends in Analytical Chemistry, 16(9), 518-525 (1997). J. M. Herrmann, Catal. Sci. Serv., 1 (Environ. Catal.), 171-194 (1999c). E. Pelizzetti, C. Minero, y E. Pramauro Photocatalytic Process for Destruction of Organic Water Contaminants,. Chem. Reactor Tech. for Environ Safe Reactors and Products, Kluwer Ac. Publ., Netherlands, 577-608 (1993). E. Pelizzetti, M. Barbeni, E. Pramauro, N. Serpone, E. Borgarello, M. A. Jamieson y H. Hidaka, La Chimica e L'Industria, 67(11), 623-625 (1985). F. Sabin, T. Türk y A. Vogler, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 63, 99-106 (1992).
DDT	R. Borello, C. Minero, E. Pramauro, E. Pelizzetti, N. Serpone y H. Hidaka, Env. Tox. and Chem., 4, 997-1002 (1989). M. Chhazed y N. Thacker, Indian J. Environ. Health, 39(3), 222-229 (1997).
DEMP	K. E. O'Shea, et al., J. of Photochem. Photobio. A: Chem., 107, 221-226 (1997a)
DEP	K. Tanaka, K. Abe, C. Y. Sheng y T. Hisanaga, Environ. Sci. Technol., 26(12), 2534-2536 (1992). T. Hisanaga, K. Harada y K. Tanaka Wat. Res., 24(11), 1415-1417 (1990). M. Muneer, J. Theurich y D. Bahnemann, Electrochemical Society Proceeding, 98(5), 174-187 (1998).
Diazinon	K. Hasegawa, T. Kanbara y S. Kagaya, Denki Kagaku, 66(6), 625-634 (1998). M.K.S. Mak y T. Hung, Toxic. Environ. Chem., 36, 155-168 (1992). R. Doong y W. Chang, J. Photochem. Photobiol., A: Chem., 107, 239-244 (1997). M. Mansour, E. A. Feicht, A. Behecti y I. Scheunert, Chemosphere, 35(½), 39-50 (1997).
Dicloran	Chiarenzelli y colaboradores, 1995
Dicloroanilina	L. Muszkat, L. Bir y L. Feigelson, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 87, 85-88 (1995).
Diclorofenol	Texier, C. Giannotti, S. Malato, C. Richter y J. Delaire, J. Phys. IV France 9, 3, 289-294 (1999a). I. Texier, C. Gianotti, S. Malato, C. Richter, J. Ouazzani y J. Delaire; J. Chimie Physics, 96, 430-436 (1999b) C. D'Oliveira, C. Minero, E. Pelizzetti y P. Pichat, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 72, 261-267 (1993b).
Dicloropiridina	G. Kyriacou, K. Tzoanas y I. Poulius, J. Environ. Sci. Health, A32(4), 963-977. (1997).
Diclorvos	K. Hasegawa, T. Kanbara y S. Kagaya, Denki Kagaku, 66(6), 625-634 (1998). S. F. Chen, Z. Mengyue y T. Yaowu, J. Microchem., 54, 54-58 (1996). S. F. Chen, L. Xin, Z. Jianhong, W. Liucheng y Z. Mengyue, J. Environ. Sci., 9(3), 278-282 (1997). [65] M. C. Lu, G. D. Roam, J. N. Chen y C.P. Huang C.P. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 76, 103-110. (1993). M.K.S. Mak y S. T. Hung, Environ. Sci. Technol. 14, 265-269 (1993). T. Hisanaga, K. Harada y K. Tanaka Wat. Res., 24(11), 1415-1417 (1990). M. C. Lu, G. D. Roam, J. N. Chem y C. P. Huang, Chem. Eng. Comm. 139, 1-13 (1995).

Tabla 2. 29 (Continuación) Trabajos publicados sobre tratamiento de plaguicidas mediante fotocatalisis con TiO₂.

Fuente: CYTEC, s.f., p. 274-281,284.

PLAGUICIDA	TRABAJOS
Dicofol	S. Chiron, A. R. Fernández-Alba, y A. Rodríguez, Trends in Analytical Chemistry, 16(9), 518-525 (1997).
Diquat	A. E. Kinkennon, D. B. Green y B. Hutchinson, Chemosphere, 31(7), 3663-3671 (1995).
Dimetoato	Dominguez y colaboradores 1998.
Diuron	A. E. Kinkennon, D. B. Green y B. Hutchinson, Chemosphere, 31(7), 3663-3671 (1995). M. Muneer, J. Theurich y D. Bahnmann, Electrochemical Society Proceeding, 98(5), 174-187 (1998).
DMMP	K. E. O'Shea, et al., J. of Photochem. Photobio. A: Chem., 107, 221-226 (1997a).
3,4-DPA	H. M. K. K. Pathirana y R. A. Maithreepala, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 102, 273-277 (1997).
EPTC	F. Mogyoródi, A. Vidal, M. Romero y B. Sánchez, B. Photolytic and Photocatalytic Degradation of Thiocarbamate Pesticides in Water. ISES Solar World Cong. Budapest, Hungary (1993). A. Vidal, Degradación Fotocatalítica Contaminantes en Agua: Catalizadores Soportados Sobre Matrices. IER-CIEMAT. Proy. M8H01. Diciembre (1991).
Fenitrotion	S. Chiron, A. R. Fernández-Alba, y A. Rodríguez, Trends in Analytical Chemistry, 16(9), 518-525 (1997). K. Tanaka, K. Abe, C. Y. Sheng y T. Hisanaga, Environ. Sci. Technol., 26(12), 2534-2536 (1992). J. M. Herrmann, Catal. Sci. Serv., 1 (Environ. Catal.), 171-194 (1999c). K. Hasegawa, T. Kanbara y S. Kagaya, Denki Kagaku, 66(6), 625-634 (1998).
Fenobucarb	K. Hasegawa, T. Kanbara y S. Kagaya, Denki Kagaku, 66(6), 625-634 (1998).
Fenuron	Richard et. Al, 1996.
Imidacloprid	S. Chiron, A. R. Fernández-Alba, y A. Rodríguez, Trends in Analytical Chemistry, 16(9), 518-525 (1997). I. Texier, C. Giannotti, S. Malato, C. Richter y J. Delaire, J. Phys. IV France 9, 3, 289-294 (1999a). I. Texier, C. Gianotti, S. Malato, C. Richter, J. Ouazzani y J. Delaire; J. Chimie Physics, 96, 430-436 (1999b) A. Agüera, E. Almansa, S. Malato, I. Maldonado y A. Fernandez-Alba, Analuses, 26, 245-251 (1998). P. Fernández-Ibáñez, S. Malato y F. J. De Las Nieves, Catalysis Today, 54, 195-204, 1999
Iprobenfos	K. Hasegawa, T. Kanbara y S. Kagaya, Denki Kagaku, 66(6), 625-634 (1998).
Isoprotilane	K. Hasegawa, T. Kanbara y S. Kagaya, Denki Kagaku, 66(6), 625-634 (1998).
Isoproturon	M. Mansour, E. A. Feicht, A. Behechti y I. Scheunert, Chemosphere, 35(½), 39-50 (1997).
Lindano	S. Chiron, A. R. Fernández-Alba, y A. Rodríguez, Trends in Analytical Chemistry, 16(9), 518-525 (1997). J. M. Herrmann, Catal. Sci. Serv., 1 (Environ. Catal.), 171-194 (1999c). S. Malato, J. Blanco, C. Richter y M. Vincent, Solar Energy, 56(5), 401-410 (1996). A. Vidal, Degradación Fotocatalítica de Lindano en Agua con Radiación Solar. 3º Congreso Intern. De Química de la ANQUE. Tenerife, España, Diciembre, 1994. S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Milow y M. I. Maldonado, 38(5), 1145 (1999b).

Tabla 2.28 (Continuación) Trabajos publicados sobre tratamiento de plaguicidas mediante fotocatalisis con TiO₂.

Fuente: CYTEC, s.f., p. 274-281,284.

PLAGUICIDA	TRABAJOS
Malation	L. Muszkat, L. Bir y L. Feigelson, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 87, 85-88 (1995). M.K.S. Mak y T. Hung, Toxic. Environ. Chem., 36, 155-168 (1992). M.K.S. Mak y S. T. Hung, Environ. Sci. Technol. 14, 265-269 (1993). R. Doong y W. Chang, J. Photochem. Photobiol., A: Chem., 107, 239-244 (1997).
Manuron	J. M. Herrmann, Catal. Sci. Serv., 1 (Environ. Catal.), 171-194 (1999c).
MCC	K. Tanaka, S. M. Robledo, T. Hisanaga, R. Ali, Z. Ramli y W. A. Baka, J. Mol. Catal. A: Chem., 144, 425-430 (1999).
Metamidofos	T. Hisanaga, K. Harada y K. Tanaka Wat. Res., 24(11), 1415-1417 (1990). R. Doong y W. Chang, J. Photochem. Photobiol., A: Chem., 107, 239-244 (1997). S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Milow y M. I. Maldonado, Chemosphere, 38(5), 1145-1156 (1999b).
Metamitron	M. Mansour, E. A. Feicht, A. Behechti y I. Scheunert, Chemosphere, 35(½), 39-50 (1997).
Metolaclor	S. Chiron, A. R. Fernández-Alba, y A. Rodríguez, Trends in Analytical Chemistry, 16(9), 518-525 (1997).
Metobromuron	L. Muszkat, L. Bir y L. Feigelson, J. Photochem. Photobiol. A. Chem., 65, 409-417 (1992).
MIPC	K. Tanaka, S. M. Robledo, T. Hisanaga, R. Ali, Z. Ramli y W. A. Baka, J. Mol. Catal. A: Chem., 144, 425-430 (1999).
MMPU	L. Muszkat, L. Bir y L. Feigelson, J. Photochem. Photobiol. A. Chem., 65, 409-417 (1992).
Molinato	F. Mogyoródi, A. Vidal, M. Romero y B. Sánchez, B. Photolytic and Photocatalytic Degradation of Thiocarbamate Pesticides in Water. ISES Solar World Cong. Budapest, Hungary (1993). A. Vidal, Degradación Fotocatalítica Contaminantes en Agua: Catalizadores Soportados Sobre Matrices. IER-CIEMAT. Proy. M8H01. Diciembre (1991).
Monocrotofos	S. F. Chen, Z. Mengyue y T. Yaowu, J. Microchem., 54, 54-58 (1996).
Monuron	V. Augugliaro, G. Marci, L. Palmisano, E. Pramauro y A. Bianco-Prevot, Res. Chem. Inter., 19(9), 839-853. (1993). [127] E. Pramauro, M. Vincenti, V. Augugliaro y L. Palmisano, Environ. Sci. Technol., 27, 1790-1795 (1993).
MPMC	K. Tanaka, S. M. Robledo, T. Hisanaga, R. Ali, Z. Ramli y W. A. Baka, J. Mol. Catal. A: Chem., 144,425-430 (1999).
MTMC	K. Tanaka, S. M. Robledo, T. Hisanaga, R. Ali, Z. Ramli y W. A. Baka, J. Mol. Catal. A: Chem., 144, 425-430 (1999).
O-Cloroanilina	Daoxin y clolaboradores,1995.
Oxamilo	I. Texier, C. Giannotti, S. Malato, C. Richter y J. Delaire, J. Phys. IV France 9, 3, 289-294 (1999a). S. Malato, J. Blanco, C. Richter, P. Fernández y M. I. Maldonado, Solar En. Mat. Solar Cells, 64, 1-14 (2000b).
Paraquat	E. Moctezuma, E. Leyva, E. Monreal, N. Villegas y D. Infante, Chemosphere, 39(3), 511-517 (1999).
Paration	S. Chiron, A. R. Fernández-Alba, y A. Rodríguez, Trends in Analytical Chemistry, 16(9), 518-525 (1997). J. M. Herrmann, Catal. Sci. Serv., 1 (Environ. Catal.), 171-194 (1999c) S. F. Chen, Z. Mengyue y T. Yaowu, J. Microchem., 54, 54-58 (1996).

Tabla 2.28 (Continuación) Trabajos publicados sobre tratamiento de plaguicidas mediante fotocatalisis con TiO₂.

Fuente: CYTEC, s.f., p. 274-281,284.

PLAGUICIDA	TRABAJOS
Paration-metil	S. Chiron, A. R. Fernández-Alba, y A. Rodríguez, Trends in Analytical Chemistry, 16(9), 518-525 (1997). S. Chiron, A. R. Fernández-Alba, A. Rodríguez, y E. García Calvo, Wat. Res. 34(2), 366-377 (2000).
PCDD	E. Pelizzetti, M. Barbeni, E. Pramauro, N. Serpone, E. Borgarello, M. A. Jamieson y H. Hidaka, La Chimica e L'Industria, 67(11), 623-625 (1985). M. Barbeni, E. Pramauro y E. Pelizzetti, Chemosphere, 15(9), 1913-1916 (1986).
PCDF	E. Pelizzetti, M. Barbeni, E. Pramauro, N. Serpone, E. Borgarello, M. A. Jamieson y H. Hidaka, La Chimica e L'Industria, 67(11), 623-625 (1985). M. Barbeni, E. Pramauro y E. Pelizzetti, Chemosphere, 15(9), 1913-1916 (1986).
Pendimetalin	P. N. Moza, K. Hustert, S. Pal y P. Sukul, Chemosphere, 25(11), 1675-1682 (1992). M. Mansour, E. A. Feicht, A. Behechti y I. Scheunert, Chemosphere, 35(½), 39-50 (1997).
Pentaclorofenol	W. F. Jardim, S. G. Morales, M. Morales, y K. Takiyama, Wat. Res., 31(7), 1728-1732 (1997). D. F. Ollis, E. Pelizzetti, y N. Serpone, Environ. Sci. Technol., 25 (9), 1523-1528 (1991a). J. M. Tseng y C. P. Huang Wat. Sci. Tech., 23, 377-387 (1991). M. Barbeni, E. Pramauro, E. Pelizzetti, E. Borgarello, M. Grätzel y N. Serpone, Nouveau J. de Chim., 8,547-550 (1984). S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Braun y M. I. Maldonado, Appl. Catal. B: Environ., 17, 347-356 (1998). S. Malato, Solar Photocatalytic Decomposition of Pentachlorophenol Dissolved in Water". Colección Documentos CIEMAT. CIEMAT, Madrid, España (1999) S. T. Martin, A. T. Lee y M. R. Hoffmann, Environ. Sci. Technol., 29, 2567-2573 (1995). C. Minero, E. Pelizzetti, S. Malato, y J. Blanco, Chemosphere, 26(12), 2103-2119 (1993). C. Minero, E. Pelizzetti, S. Malato y J. Blanco, Sol. En., 56(5), 421-428 (1996a). E. Pelizzetti, M. Barbeni, E. Pramauro, N. Serpone, E. Borgarello, M. A. Jamieson y H. Hidaka, La Chimica e L'Industria, 67(11), 623-625 (1985). F. Sabin, T. Türk y A. Vogler, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 63, 99-106 (1992). N. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, E. Pelizzetti y H. Hidaka, J. Photochem. Photobiol. A: Chem.,
Permetrin	H. Hidaka, H. Jou, K. Nohara y J. Zhao, Chemosphere, 25(11), 1589-1597 (1992a). H. Hidaka, K. Nohara, J. Zhao, N. Serpone y E. Pelizzetti, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 64, 247-254 (1992b) J. R. Chiarenzelly, R. J. Scudato, D. E. Rafferty, M. L. Wunderlich, R. N. Roberts, J. J. Pagano y M. Yates, Chemosphere, 30(1), 173-185 (1995).
Phorate	S. F. Chen, Z. Mengyue y T. Yaowu, J. Microchem., 54, 54-58 (1996). R. Doong y W. Chang, J. Photochem. Photobiol., A: Chem., 107, 239-244 (1997).
Pirimetaniil	A. Agüera, E. Almansa, A. Tejedor, A. R. Fernández-Alba, S. Malato y M. I. Maldonado, Env. Sci. Technol., 34(8), 15, 1563-1571 (2000).
Pirimifos-metil	J. M. Herrmann, C. Guillard, M. Arguello, A. Agüera, A. Tejedor, S. López y A. R. Fernández-Alba, Catal. Today., 54, 353-367 (1999b).
Etc.	

2.9.2. Tratamiento de Residuos Convencionales Y Radiactivos de Baja Actividad de La Industria Nuclear.

La industria Nuclear como tal, es una industria que requiere la aplicación de muchas y variadas tecnologías, para su desarrollo, la fotocatalisis heterogénea puede ser la alternativa que contribuya a la disminución del impacto ambiental de esta industria sobre el medio ambiente. En la Tabla 2.29 se presentan trabajos publicados sobre el tratamiento de estos residuos.

Tabla 2. 30 Trabajos publicados sobre tratamiento de Residuos Convencionales Y Radiactivos De Baja Actividad De La Industria Nuclear. Mediante fotocatalisis con TiO₂.

Fuente: CYTEC, s.f., p. 299.

RESIDUOS	TRABAJOS
Líquidos residuales de la descontaminación de centrales nucleares son fluidos compuestos por sustancias como :pH, EDTA, ácido cítrico, ácido oxálico	Miguel A. Blesa, Mauricio Chocrón, Marta I. Litter, Martín Paoella y Pablo Repetto

2.9.3. Tratamiento de Residuos Líquidos de La Industria de Celulosa Y Textil.

Las mayores y más importantes aplicaciones de la fotocatalisis solar a estas industrias, son la degradación de la carga orgánica proveniente de las diferentes etapas de procesamiento de ambas industrias y específicamente la degradación de colorantes en la industria textil y celulosa. En la Tabla 2.30 se presentan trabajos publicados sobre el tratamiento de estos residuos.

Tabla 2. 31 Trabajos publicados sobre tratamiento de Residuos Líquidos De La Industria De Celulosa Y Textil mediante fotocatalisis con TiO₂.

Fuente: CYTEC, s.f., p.291, 292.

SUSTANCIA O COMPUESTO A TRATAR	TRABAJOS
Lignina Kraft	K. Kobayakawa, Y. Sato, S. Nakamura y A Fujishima, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 3433 (1989).
Licor negro Kraft	P. Peralta-Zamora, S. Gomes de Moraes, R. Pellegrini, M. Freire, J. Reyes, H.D. Mansilla y N. Durán, Chemosphere, 36, 2119 (1998).

Tabla 2. 30 (Continuación) Trabajos publicados sobre tratamiento de Residuos Líquidos De La Industria De Celulosa Y Textil mediante fotocátalisis con TiO₂.

Fuente: CYTEC, s.f., p.291, 292

SUSTANCIA O COMPUESTO A TRATAR	TRABAJOS
Licor negro Kraft	M.C. Yeber, J. Rodríguez, J. Freer, N. Durán y H.D. Mansilla, <i>Chemosphere</i> , 41, 1193 (2000). M.C. Yeber, J. Freer, M. Martínez y H.D. Mansilla, <i>Chemosphere</i> , 41, 1257 (2000).
ECF de celulosa y de 6-Clorovanillina	K.H. Gregor, <i>Melliand</i> , 79, E 176 (1998).
Para tratar 4 efluentes que contenían mezclas de colorantes tipo ácido, complejo metálico y disperso.	C. Galindo, P. Jacques y A. Kalt, <i>J. Photochem. Photobiol. A:</i> , 130, 35 (2000).
degradación del colorante naranja ácido 53 [35]	F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti y N. Serpone, <i>Appl. Catal. B: Environ.</i> , 15, 147 (1998).
Soluciones de eosina	Y. Wang, <i>Wat. Res.</i> , 34, 990 (2000).
Degradación de ocho colorantes comerciales de diferentes tipos: reactivo, directo, ácido y catiónico	L. Lucarelli, V. Nadtochenko y J. Kiwi, <i>Langmuir</i> , 16, 1102 (2000).
Colorante Orange II	F. Kiriakidou, D.I. Condarides y X.E. Verykios, <i>Catal. Today</i> , 54, 119 (1999).
Naranja ácido-7	M.C. Yeber, J. Rodríguez, J. Freer, N. Durán y H.D. Mansilla, <i>Chemosphere</i> , 41, 1193 (2000). M.C. Yeber, J. Freer, M. Martínez y H.D. Mansilla, <i>Chemosphere</i> , 41, 1257 (2000).

2.9.4. Desinfección de Agua.

La desinfección de agua, es una aplicación efectiva y segura de la fotocátalisis solar, la cual es ampliamente utilizada en otros países, donde los costos de producción de agua para beber se ven disminuidos al utilizar una tecnología de bajo costo como esta. La destrucción de microorganismos como *Escherichia coli*, y demás coliformes fecales, aumenta su campo de aplicación sobre las aguas superficiales del país, que están en su mayoría disponibles pero contaminadas con dichos elementos, y que pudieran convertirse en una fuente de agua segura y con calidad para consumo humano. En la Tabla 2.31 se presentan trabajos publicados sobre el tratamiento de estos residuos.

Tabla 2. 32 Trabajos publicados sobre tratamiento De Desinfección De Agua mediante fotocátalisis con TiO₂.

Fuente: CYTEC, s.f., p.309-313.

BACTERIAS	TRABAJOS
Lactobacillus acidophilus, Fecal Coliforms, Streptococcus mutans, Streptococcus rattus, Streptococcus cricetus, Streptococcus sobrinus AHT, Deinococcus radiophilus Serratia marcescens	T.K. Goswami, S.K. Hingorani, H. Greist, D.Y. Goswami y S.S. Block, J. Adv. Oxid. Technol., 4, 185-188 (1999).
levaduras, como Saccharomyces cerevisiae; algas, como Chlorella vulgaris, y virus como MS2 fago ,B. fragilis bacteriofago y Poliovirus 1, Escherichia Coli.	N. Laot, N. Narkis, I. Neenan, D. Bilanovic y R. Armon, J. Adv. Oxid. Technol. 4, 97-102 (1999).
esterilizaron suspensiones de Lactobacillus acidophilus (gran positiva), Saccharomyces cerevisiae (levadura) y Escherichia coli (gram negativa), todas en el rango de concentración de 10 ³ células/MI .	T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima y H. Wake, FEMS Microbiol. Lett., 29, 211-214 (1985)
aguas recicladas descloradas o aguas superficiales a las que se agregó un cultivo puro de Escherichia coli	J.C. Ireland, P. Klostermann, Y.W. Rice y R.M. Clark, Applied and Environmental Microbiology, 59, 1668-1670 (1993).

2.10. Tratamiento fotocatalítico solar de aguas residuales en la industria química

El tratamiento fotocatalítico de vertidos líquidos en la industria salvadoreña, no es reconocido ni implementado como una etapa terciaria de tratamiento de desechos de sustancias químicas degradables y reducibles por esta técnica. Sin embargo se presenta a continuación , una síntesis de las posibles aplicaciones, que han sido estudiadas, en la industria de Curtiembres (porque generan aguas de desecho conteniendo Cromo VI) y la industria textil (porque generan aguas de desecho coloreadas conteniendo compuestos fenólicos y otras mas), además se evidencia una posible aplicación en una diversidad de industrias donde se utiliza el Azul de Metileno en los procesos industriales y los laboratorios de ensayos químicos y clínicos.

Se debe hacer notar que las aplicaciones antes mencionadas están sujetas a la investigación del fenómeno en los diferentes sustratos de agua residual para tratamiento y en la viabilidad técnica y financiera que se permita alcanzar.

2.10.1. Reducción fotocatalítica de Cromo VI a Cromo III

Debido a las actividades industriales, como la producción de acero, minería, cemento y curtido de pieles, se encuentran altos niveles de cromo en suelo y agua [Armienta-Hernández y Rodríguez, 1995]. El uso de lodos de aguas negras o de fertilizantes con diferentes concentraciones del catión, en algunas prácticas agronómicas, son otros de los factores contribuyentes a la contaminación ambiental por el metal [Acevedo-Aguilar et al., 2006]. El Cromo se encuentra presente en agua y suelo principalmente en dos formas de oxidación: Cr (III) o Cr (VI), aunque también puede encontrarse como óxido de cromo, sulfato de cromo, trióxido de cromo, ácido crómico y dicromato [Zouboulis et al., 1995]. En presencia de la materia orgánica, el Cr (VI) presente en aguas y suelos es reducido a Cr (III); sin embargo, las altas concentraciones del ión en estado hexavalente pueden sobrepasar esta capacidad de reducción, lo que impediría su adecuada eliminación [Cervantes et al., 2001].

Pese a que el cromo es un elemento esencial para hombres y animales, niveles elevados de este metal en agua de ríos y 0.10 ppm en agua potable resultan tóxicos en estos seres vivos. Particularmente, el Cr (VI) tiene efectos carcinogénicos en animales y muta génicos en humanos y bacterias [Cervantes et al., 2001]. En las aguas residuales, el Cr (VI), se encuentra en solución como CrO_4^{2-} [Cotton y Wilkinson, 1980], el cual puede removérsele por reducción, por precipitación química, por adsorción y por intercambio iónico [Cervantes et al., 2001].

El proceso más utilizado es la adición de un agente reductor que convierta el Cr (VI) a Cr (III) y posteriormente se le precipita con soluciones básicas a $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Campos et al., 1995). Recientemente, se ha estudiado el uso de metodologías alternativas, como la reducción de Cr (VI) a Cr (III) por los agentes *Pseudomonas* sp. (Maclean y Beveridge, 2001), *Pseudomonas putida* (Park et al., 2000), *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Allegretti et al., 2006), *Candida maltosa* (Ramirez-Ramirez et al., 2004), *Penicillium* sp. y *Aspergillus* sp. (Acevedo-Aguilar et al., 2006), que son hongos, bacterias y levaduras y la bioadsorción del mismo por biomásas fúngicas como: *Cryptococcus neoformans* y *Helmintosporium* sp. (Acosta et al., 2004), *Aspergillus Níger* (Kapoor et al., 1999; Park et al., 2005), *Rhizopus arrhizus* (Sag y Aktay, 2002) y *Mucor hiemalis* (Tewari et al., 2005). (Acosta, 69-74, 2008).

Con lo que respecta a las técnicas fotocatalíticas una ventaja adicional de los procesos de fotocatalisis heterogénea es la presencia de electrones con elevado poder reductor (los electrones fotogenerados en la banda de conducción del semiconductor) que pueden ser explotados para eliminar especies reducibles, tales como metales pesados en disolución.

Los metales pesados son generalmente tóxicos y pueden ser eliminados de los efluentes industriales. [Herrman y col., 1986; Herrman y col., 1988; Borgarello y col., 1986; Serpone

y col., 1987] mediante deposición en la superficie del fotocatalizador después de haber sido reducidos de acuerdo con la ecuación 2.28:

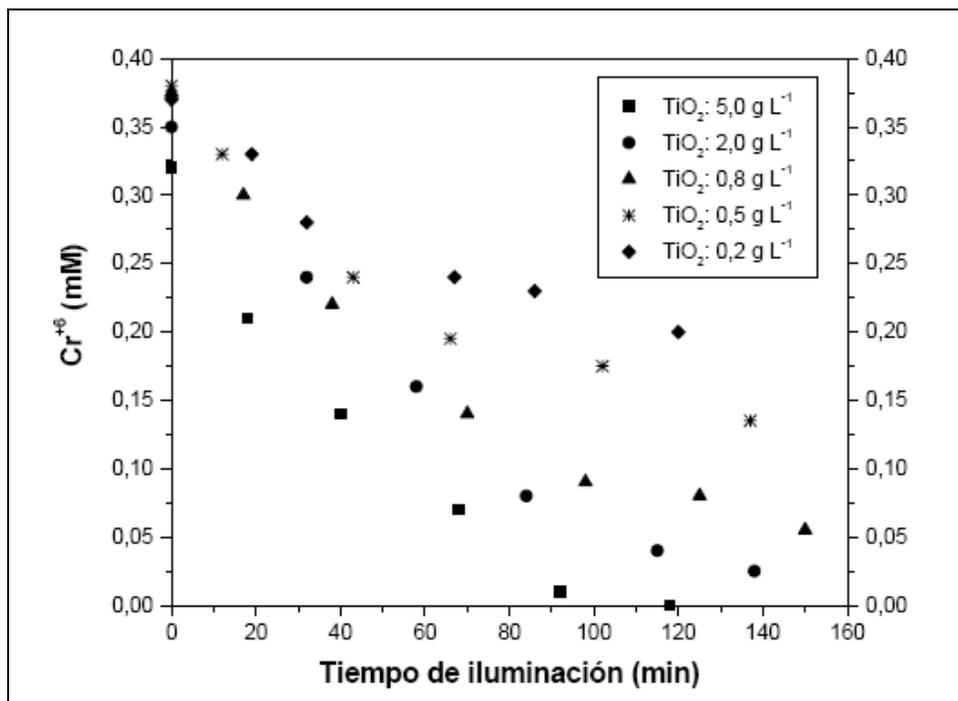
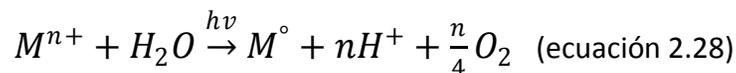


Figura 2. 27 Reducción fotocatalítica de Cr⁺⁶ (0.96 mM) a Cr⁺³ para diferentes concentraciones de TiO₂

Fuente: [Marques y col., 1996]

El siguiente orden de reactividad ha sido establecido bajo condiciones experimentales idénticas: Ag>Pd>Au>Pt>>Rh>>Ir>>Cu=Ni=Fe=0 para AgNO₃, PdCl₂, AuCl₃, H₂PtCl₆, Na₂PtCl₆, RhCl₃, H₂IrCl₆, Cu (NO₃)₂, Ni (NO₃)₂ y Fe (NO₃)₃. La deposición suele ocurrir mediante la formación de pequeños cristales dispersos cuyo tamaño depende de la naturaleza del metal. Conforme aumenta la “foto-deposición”, las partículas metálicas forman agregados que llegan a alcanzar tamaños de varios cientos de nm (Herrmann y col., 1988), resultando incluso mayores que las partículas de TiO₂.

Los niveles de eliminación alcanzables con esta técnica que pueden llegar a ser menores que los límites que a menudo se alcanzan a determinar mediante la Absorción Atómica (<0.01 mg L⁻¹). Este método se puede utilizar tanto para retirar metales pesados del agua como para recuperar metales nobles disueltos en ella, aunque no siempre se puede recuperar el metal puro. En estos casos, muy a menudo el metal se recupera en forma de óxido, como en el caso del PbO₂ y Ti₂O₃ [Tanaka y col., 1986] o U₃O₈ [Amadelli y col.,

1991]. El mercurio debido a su potencial redox favorable si puede ser recuperado en su forma metálica [Tahiri y col., 1996].

La reducción fotocatalítica de Cr (VI) es muy sensible al pH, siendo más eficiente por debajo de pH 2 y dejando el producto de reducción, Cr (III) en solución a este pH. Alrededor de pH 5 el Cr (III) forma un precipitado estable. El Cr (VI) es extremadamente tóxico, mientras que el Cr (III) lo es en mucha menor medida (dos órdenes de magnitud).

Es importante recordar que tanto la oxidación y la reducción deben ocurrir simultáneamente para mantener la actividad del proceso, por lo que es posible utilizar la presencia de orgánicos como reductores para la reducción de metales y, al mismo tiempo, los metales como oxidantes para la oxidación de orgánicos. En general, cuanto más alta es la concentración de orgánicos, más rápida es la velocidad de reducción de metales. De forma similar, un aumento en la concentración de metales, puede aumentar la velocidad de oxidación de los orgánicos.

En el caso de Cr (VI), la velocidad de reducción es muy sensible a la naturaleza del orgánico que se destruye simultáneamente. Se ha demostrado la posibilidad de reducir 480 mg L⁻¹ de Cr (VI) a Cr (III) de forma simultánea a la oxidación de 490 mg L⁻¹ de fenol [Cervera y col., 1993]. Generalmente, cuanto más fácilmente oxidable es el compuesto orgánico, mayor es la velocidad de reducción fotocatalítica, esto significa que diferentes aguas residuales pueden exhibir dramáticamente diferentes velocidades de tratamiento, dependiendo de su composición química específica. (ver figura 2.27.) [Marques y col., 1996].

2.10.2. Degradación fotocatalítica de colorantes.

Los procesos textiles industriales generalmente constan de varias etapas donde se emplean grandes cantidades de agua de buena calidad. Estas industrias utilizan más de treinta mil compuestos diferentes, de los cuales más de diez mil son colorantes. Como consecuencia los colorantes, conjuntamente con otros compuestos como detergentes, agentes quelantes, reguladores de pH, densificadores, etc., son habitualmente en las aguas residuales de estas industrias [Tomanelli, 1997], apareciendo en una gran variedad de concentraciones.

De acuerdo a las limitaciones impuestas por las legislaciones en otros países como España, las aguas residuales son tratadas mediante procesos físico-químicos [Ciardelli y Brighetti, 1999] o, mas habitualmente, mediante tratamiento biológico mediante fangos activados [Banat y col., 1996] antes de ser vertidas en el medioambiente. El tratamiento de los colorantes, sin embargo, supone un problema grave e estos casos.

Entre los colorantes, los azoicos son los más comunes (60-70) % y, además, resultan difícilmente oxidables mediante procesos aeróbicos debido, entre otras razones, a que su solubilidad en agua es baja (usualmente esta resulta ser inversamente proporcional a la complejidad de la molécula).

Para disminuir las necesidades de consumo de agua, el reuso de la misma se está imponiendo en las industrias textiles. Sin embargo, como consecuencia de los elevados requisitos de la calidad del agua necesaria para los procesos de coloración, los métodos de tratamiento son también altamente exigentes para poder proceder posteriormente a su reutilización. Entre los distintos métodos de purificación existentes, aquellos basados en la oxidación están entre los más prometedores. [Vandevivere y col., 1998].

Los procedimientos oxidativos resultan muy efectivos en la destrucción de los grupos cromóforos, ya que hacen desaparecer el color que es el parámetro fundamental para permitir el reuso del agua. Sin embargo, la eliminación total (mineralización) del colorante no es a menudo alcanzable utilizando los procedimientos habituales de oxidación.

La fotocatalisis ha sido empleada con éxito para decolorar y mineralizar colorantes azoicos [Gonçalves y col., 1999; Kiriakidou y col., 1999; Chun y Yizhong, 1999; Wang, 2000]. Este es el caso indicado en la figuras 2.28 y 2.29 donde se presenta el tratamiento fotocatalítico de dos colorantes azoicos habituales: naranja de metilo (MeO), $C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$ y Naranja II (OII), $C_{16}H_{11}N_2SO_4Na$ respectivamente.

Estos dos colorantes, cuyas estructuras también aparecen en la figura 2.28 y 2.29, se caracterizan por contener un grupo sulfónico, que es responsable de su elevada solubilidad en agua.

La eliminación de MeO y otros colorantes azoicos se ha llevado a cabo también mediante ozono [Chen, 2000] y el OII ha sido tratado también mediante foto-Fenton [Bandara y col., 1996].

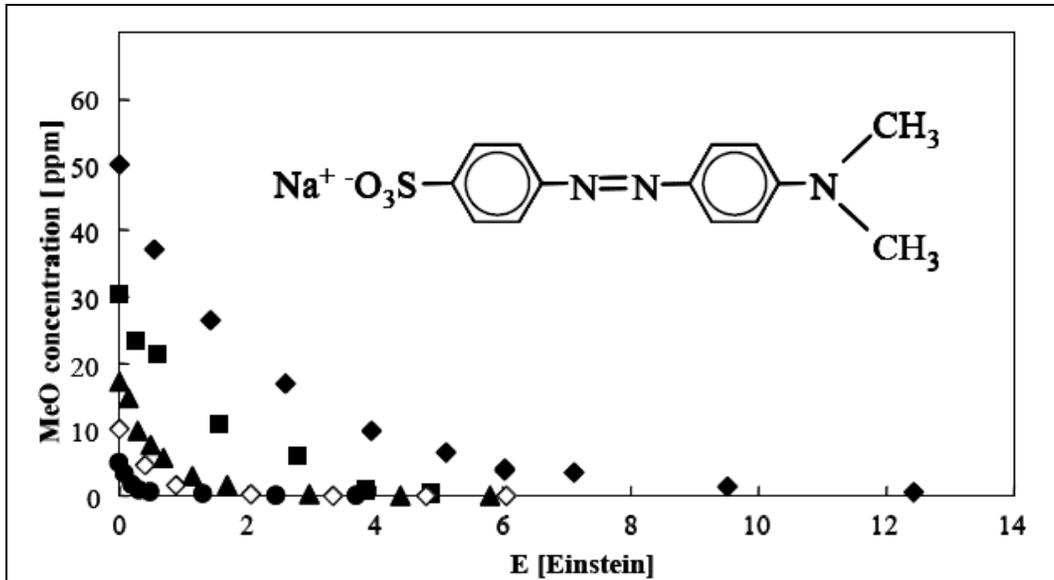


Figura 2. 28 Degradación fotocatalítica de Naranja de Metilo en suspensiones de 200 mg L⁻¹.

Fuente: Gonçálves y col., 1999

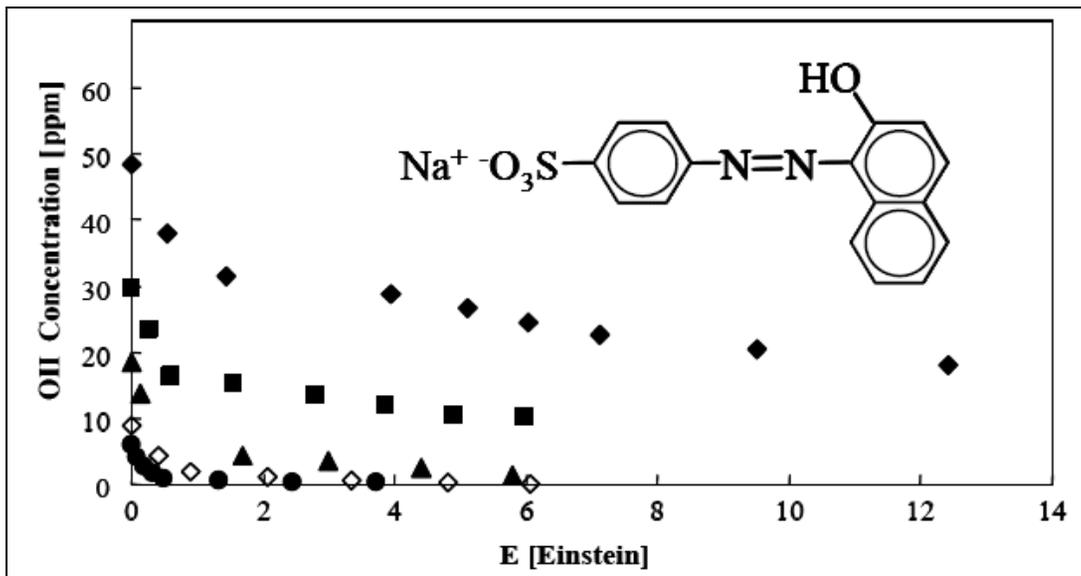


Figura 2. 29 Degradación fotocatalítica de Naranja II en suspensiones de 200 mg L⁻¹.

Fuente: Gonçálves y col., 1999

2.10.3. Degradación del Azul de Metileno.

Actualmente se tiene la evidencia que se han llevado a cabo diversos experimentos sistemáticos para probar la reactividad y eficiencia de sistemas de tratamiento fotocatalítico utilizando el colorante Azul de Metileno. Este compuesto tiene

características que lo hacen un buen compuesto modelo, ya que puede seguirse fácilmente su cambio de concentración por la desaparición del color azul por espectrofotometría y tiene buena resistencia a la degradación por luz solar en ausencia de un fotocatalizador. A continuación en la presente sección se describen las generalidades del Azul de Metileno, los amplios usos que tiene en las diferentes industrias que existen y basándose en ello, la importancia y relevancia que posee la implementación de un sistema de tratamiento de residuos líquidos donde está presente este compuesto químico.

2.10.3.1. Generalidades del Azul de Metileno.

El azul de metileno, cuyo nombre científico es Cloruro de Metilionina, es un compuesto químico heterocíclico aromático con fórmula molecular: $C_{16}H_{18}ClN_3S$, como se muestra en la figura 2.30 También puede observarse el modelo espacial en su estado oxidado en la figura 2.31:

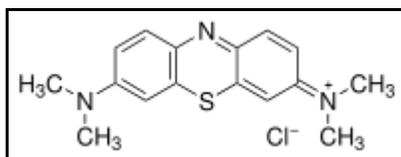


Figura 2. 30 Formula Molecular del Azul de Metileno

Fuente: [Acher, A. J., 1984]

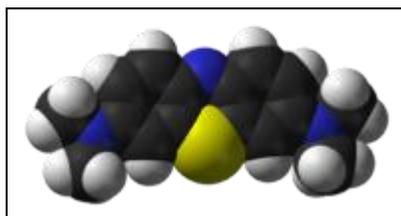


Figura 2. 31 Modelo espacial del Azul de Metileno en su estado oxidado.

Fuente: [Acher, A. J., 1984]

Propiedades físicas del azul de metileno

Esta sustancia tiene forma de cristales o polvo cristalino y presenta un color verde oscuro, con brillo bronceado. Es inodoro y estable al aire. Sus soluciones en agua o en alcohol son de color azul profundo.

Es fácilmente soluble en el agua y en cloroformo; también es moderadamente soluble en alcohol. En la Tabla 2.32 se presentan los Datos Técnicos del Azul de Metileno.

Tabla 2. 33 Datos Técnicos del Azul de Metileno

Fuente: [Acher, A. J., 1984]

Nombre IUPAC	3,7-bis (dimetilamino)- Cloruro d fenazationio Cloruro de tetrametiltionina
Fórmula química	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS
Masa molecular	319,85 g/mol
Número CAS	[61-73-4]
Número EC	200-515-2
Punto de fusión	100 °C
Punto de ebullición	Se descompone

2.10.3.2. Usos del azul de metileno

El compuesto azul de Metileno tiene diversos usos en distintos campos debido a sus propiedades físicoquímica, a continuación se mencionan algunos usos en diferentes áreas:

Medicina

El azul de metileno se usa como tintura para teñir ciertas partes del cuerpo antes o durante una cirugía. Su uso es principalmente como antiséptico y cicatrizado interno. Además el azul de metileno es un colorante que se usa para tratar una enfermedad llamada metahemoglobinemia.

Según el artículo Slowing disease's mental ravages, la empresa farmacéutica TauRx Therapeutics ha comprobado que el uso del azul de metileno (Rember©) retrasa el deterioro de las funciones cognitivas de los enfermos de Alzheimer. De todas maneras, la formulación empleada en los ensayos clínicos no es la utilizada para teñir las células y, por tanto, no debe utilizarse. Aunque el mecanismo es la inhibición de la agregación de Tau, parece que mejora la función mitocondrial. Por ello, se ha propuesto que también podría ser utilizado en la lucha contra la enfermedad de Parkinson. [Chicago Tribune del 30 de Julio de 2008]

Microscopía

El azul de metileno es un colorante básico utilizado en técnicas de microscopía y preparación de muestras para obtener una tinción básica de muestras en las que se describen, detectan y clasifican microorganismos. Este colorante en dilución se carga positivamente uniéndose a estructuras con carga negativa como las células. El azul de metileno para esta aplicación se comercializa como un producto sanitario para diagnóstico in vitro [Merck, 2004].

Técnicas Diagnósticas de Toxoplasmosis en Humanos: Prueba Serológica de Azul de Metileno (Prueba de Sabin y Feldman o Dye Test)

Según Dubey, (1994) el fundamento de esta técnica se basa en que los anticuerpos y un factor accesorio (probablemente la sustancia properdina) modifican los toxoplasmas vivos, de modo que pueden teñirse con el azul de metileno a un pH de 11.

Acuicultura

El azul de metileno se usa en acuicultura de peces tropicales para tratar las infecciones fúngicas. También puede ser efectivo para tratar peces infectados con el parásito protozoa ich: Ichthyophthirius multifiliis.

Ingeniería

El azul de metileno es empleado para la caracterización de la naturaleza de los finos de los áridos empleados en la fabricación de hormigones, en firmes y en pavimentos. Gracias a la capacidad de absorción de azul de metileno por los finos de una arena se podrá determinar la presencia de arcillas en dichos finos [Pliego de prescripciones técnicas generales para obras de carreteras y puentes, s.f.].

El azul de metileno es ampliamente utilizado en la industria textil, y como sustancia modelo en el estudio de procesos fotocatalíticos. [Lopez, A. et al., s.f.]

Industria de la medición Química

En los laboratorios de análisis de agua, uno de los parámetros más comúnmente realizados es la determinación de residuos de detergentes mediante la técnica de determinación por medio de las sustancias activas al azul de metileno (SAAM). En este caso, una porción alícuota de la muestra es coloreada con azul de metileno y posteriormente extraída con cloroformo para determinar la concentración de detergentes mediante espectroscopía Ultravioleta/Visible. Este método colorimétrico genera alrededor de 100 ml de residuos por muestra con un contenido razonablemente alto de azul de metileno y trazas de cloroformo. La presencia de estos dos compuestos en el agua residual generada hace poco recomendable su tratamiento mediante, por ejemplo,

degradación biológica ya que el cloroformo es una sustancia de muy alta toxicidad. Adicionalmente, la mezcla de disolventes inmiscibles involucrada en el agua residual generada plantea una complicación adicional que hace de este residuo una matriz interesante para metodologías no convencionales de tratamiento. [Pérez et al., 2002]

Desinfección de aguas: Uso de Azul de Metileno como fotosensibilizador.

Cuando se irradian con luz visible diversos colorantes como el Azul de Metileno, muestran efectos citotóxicos mediados por oxígeno molecular *singlete* ($^1\text{O}_2$) sobre gran variedad de patógenos, incluidas bacterias Gram-positivas y Gram-negativas, hongos, levaduras y micoplasmas. En los procesos (también de naturaleza fotocatalítica) denominados fotosensibilización de «tipo II» o acción fotodinámica, se utilizan sensibilizadores cuya iluminación con luz UV o visible genera oxígeno molecular singlete ($^1\text{O}_2$) por transferencia de energía desde el estado electrónico excitado del fotosensibilizador. Esta especie reactiva del oxígeno se conoce por su eficiencia en la inactivación bacteriana [Orellana, G. et al., s.f., pag. 243].

La desinfección de aguas usando azul de metileno ($\lambda_{\text{max abs}} = 665 \text{ nm}$) disuelto, se ha desarrollado con éxito a escala de laboratorio y en una planta piloto experimental. Tras 35 min de irradiación solar ($0,84 \text{ kW m}^{-2}$) de efluentes suplementados con E. coli se midió una disminución de la población microbiana de 4 a 5 órdenes de magnitud. Asimismo, muestras de agua contaminadas con poliovirus bacteriófagos resistentes a la cloración se han esterilizado por iluminación en presencia de azul de metileno [Eisenberg, et al., 1987]. El tiempo de desinfección se redujo drásticamente a 3s cuando se suministró luz solar concentrada por un campo de espejos cóncavos controlados por ordenador (150 kW m^{-2}). Instalaciones piloto (Tel-Aviv, Israel) fueron capaces de purificar $50 \text{ y } 0,15 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ de agua (usando radiación solar directa o concentrada, respectivamente). Cuando el uso de los efluentes desinfectados requiere eliminar el colorante, los autores proponen un filtro de arena, pero nada indican de la fotoestabilidad del sensibilizador en dichas condiciones. [Orellana, G. et al., s.f., pag. 249-250]

En el presente trabajo se propone una vía de eliminación del Azul de Metileno como un compuesto coloreado. El tratamiento fotocatalítico de los efluentes desinfectados con TiO_2 como fotocatalizador permite la degradación del Azul de Metileno por medio de la activación del catalizador irradiado por luz solar, para una disposición mas segura de desechos líquidos ya desinfectados, libres de cargas microbianas, que pueden cumplir con los niveles aceptables (de vertido de aguas) de parámetros microbiológicos, pero que poseen niveles altos de parámetros físicos, como el color.

2.10.3.3. Fotocatálisis aplicada al tratamiento del azul de metileno

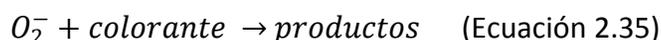
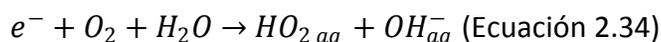
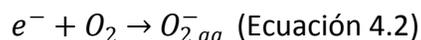
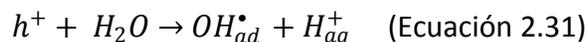
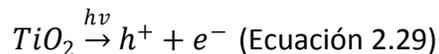
Es importante establecer correlaciones entre la estructura molecular de los contaminantes y su capacidad de degradación fotocatalítica, y conocer los diferentes intermediarios para tener una idea de las vías de la degradación y para determinar si se generan compuestos tóxicos y estables. En la Tabla 2.33 se proporciona una lista de los contaminantes orgánicos acuosos que es posible mineralizar y convertir en productos inocuos.

Tabla 2. 34 Lista ilustrativa de contaminantes acuosos mineralizados por fotocatálisis
Contaminantes acuosos
Fuente: Herrmann, 2002

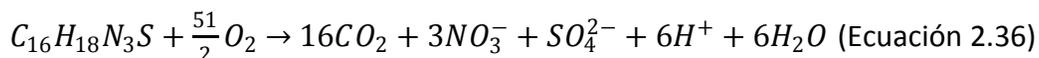
Clase de compuestos orgánicos	Ejemplos
Alcanos	Isobutano, pentano, heptano, ciclohexano, parafinas
Haloalcanos	Mono-, di-, tri- y tetraclorometano, tribromoetano, 1,1,1-trifloro-2,2,2 tricloroetano.
Alcoholes alifáticos	Metanol etanol, propanol, glucosa
Ácidos carboxílicos alifáticos	Ácido fórmico, etanoico, propanoico, oxálico, butírico, málico.
Alquenos	Propeno, ciclohexeno
Haloalquenos	1,2-dicloroetileno, 1,1,2-tricloroetileno
Aromáticos	Benceno, naftaleno
Haloaromáticos	Clorobenceno, 1,2-diclorobenceno
Nitrohaloaromáticos	Dicloronitrobenceno
Halofenoles	2-, 3-, 4-clorofenol, pentaclorofenol, 4-fluorofenol
Amidas	Benzamida
Ácidos carboxílicos aromáticos	Ácido benzoico, 4-aminobenzoico, ftálico, salicílico, m- y p-hidroxibenzoico, clorohidroxibenzoico, clorobenzoico
Agentes tensoactivos	Dodecilsulfato de sodio, polietilenglicol, dodecilbencensulfonato sódico, trimetilfosfato, fosfato de tetrabutilamonio
Herbicidas, Plaguicidas	Atrazina, prometron, propetrina, bentazona, 2-4 D, monuron, etcétera.
Órganofosforados	DDT, paration, lindano, tetraclorovinfos, fenitrotion, etcétera.
Colorantes	Azul de metileno , rodamina B, naranja de metilo, fluoresceína, rojo Congo.

2.10.3.4. Mecanismo de degradación del Azul de Metileno

La decoloración fotocatalítica de azul de metileno ha sido estudiada por diferentes autores que proponen el siguiente mecanismo de la degradación de la tinta (Lakshmi et al., 1995), que se muestra en las ecuaciones 2.29-2.35:



El dióxido de carbono y los iones nitrato, amonio y sulfato son los productos de la reacción (ver reacción 2.36), indicando la mineralización de tinta por la iluminación del catalizador según la ecuación estequiométrica de la oxidación total de la tinta (Lachheb et al., 2002).



La posibilidad de utilizar luz solar supone una considerable reducción en los costos de operación y hacen que la fotocatalisis heterogénea sea un proceso atractivo para la descontaminación del agua. Las tintas poseen un potencial riesgo ambiental, puesto que en su preparación y conformación se involucra una variedad de grupos orgánicos que resultan ser carcinogénicos (Lakshmi et al., 1995).

2.11. Variables Que Afectan El Proceso Fotocatalítico.

2.11.1. Importancia del Oxígeno.

Las velocidades y las eficiencias de una degradación fotoasistida de substratos orgánicos son mejorados significativamente en la presencia de oxígeno o mediante la adición de algunas especies oxidantes de naturaleza orgánica como se puede observar en la figura 2.32 y 2.33, tales como el peroxidisulfato periodato y peróxidos. Después del oxígeno el peróxido de hidrógeno es el agente oxidante más estudiado. En la mayoría de los casos la velocidad del proceso aumenta de acuerdo con la siguiente secuencia: $O_2 < H_2O_2 < (H_2O_2 + O_2)$. Esto se ilustra en los siguientes gráficos:

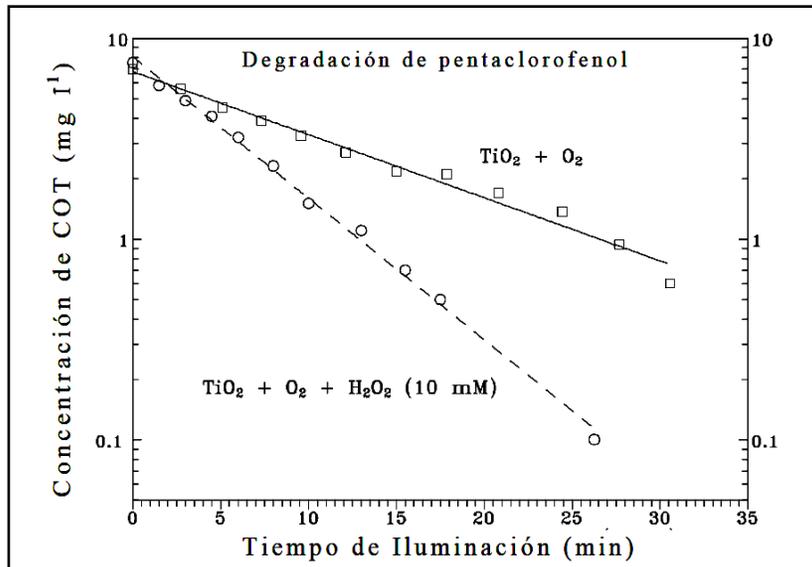


Figura 2. 32 Influencia de la adición de H₂O₂ en la degradación fotocatalítica de pentaclorofenol, utilizando TiO₂ en suspensión (200 mg/L) e iluminación solar (CIEMAT).

Fuente: CIEMAT, s.f., pág. 61.

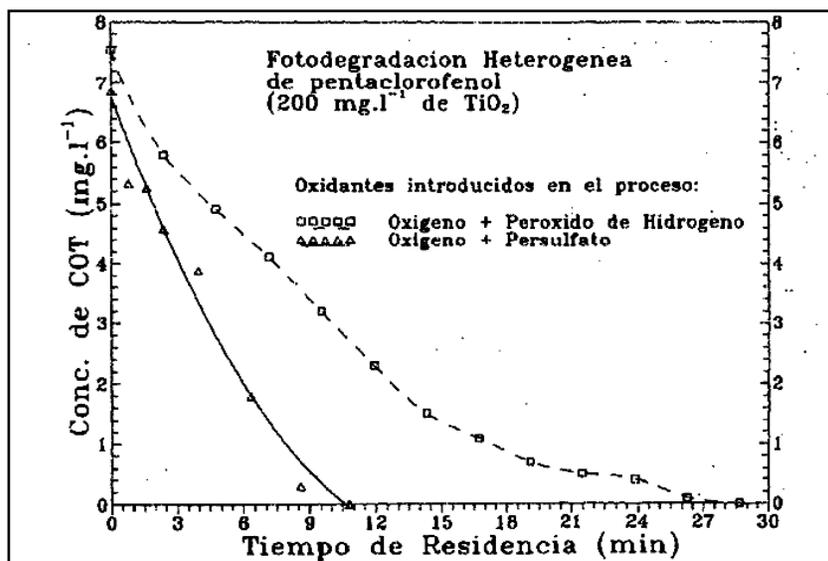


Figura 2. 33 Influencia de distintos oxidantes en la degradación del pentaclorofenol.

Fuente: CIEMAT, s.f., pág. 233.

El efecto del oxígeno molecular es básicamente actuar como un eficiente atrapador de los electrones de la banda de conducción inhibiendo la recombinación hueco-electrón.

La dependencia de la concentración de oxígeno en este proceso puede ser explicada suponiendo que están involucradas una absorción y disipación de oxígeno, pudiendo ocurrir esto tanto en la oscuridad como durante exista iluminación en la superficie del fotocatalizador.

El efecto del H_2O_2 en la eficiencia de la degradación fotocatalítica de sustratos orgánicos llevada a cabo sobre partículas irradiadas de TiO_2 suspendidas en agua no está establecido claramente. El tratamiento del polvo cristalino TiO_2 con H_2O_2 , produce una especie paramagnética identificada, por espectroscopía ESR (Resonancia de Espín Electrónico), como superóxido (O_2^-) formada a partir de la descomposición del H_2O_2 .

La posibilidad de que se de una transferencia regresiva del electrón desde el superóxido absorbido al hueco enlazado a la superficie origina un oxígeno singlete como un oxidante primario considerado como no deseado en estas reacciones fotocatalíticas, pero estos también pueden ser formados por otras rutas. Por lo cual la detección de productos consistentes con la oxidación del singlete es una excepción mas que una regla, se han reportado muchos ejemplos en los cuales los productos de oxidación observados difieren de aquellos que se esperarían obtener por la vía que se implica el oxígeno singlete. Por otro lado la inclusión de una trampa específica que impida que el oxígeno singlete sea disipado homogéneamente lleva a alterar significativamente el curso de las reacciones de rompimientos oxidativos fotocatalíticos.

Debido a que el oxígeno absorbido se intercambia con los óxidos superficiales en muchos óxidos metálicos, resulta difícil establecer la forma desde la cual los átomos de oxígenos, que aparecen en los productos oxigenados, son transferidos a un intermediario retenido en la superficie; no obstante, cual será la forma isotrópica del oxígeno, esto no impide el intercambio en la superficie del semiconductor.

Si se desean productos no oxigenados que deriven de radicales iónicos, formados por una transferencia interfacial del electrón, se requerirá entonces una trampa de electrones que juegue el papel del oxígeno adsorbido. Así, el violeta de metilo, (MV) un aceptor de electrones, cuya forma reducida es químicamente inerte puede ser funcional y algunas veces, llenar este rol, aunque su eficiencia en la captura del electrón resulte ser mas baja que con el O_2 .

2.11.2. Efectos de Adsorción.

Dado que la recombinación del electrón fotogenerado y el hueco es demasiada rápida (ocurriendo en la escala de tiempo de un picosegundo), la transferencia interfacial del electrón es cinéticamente competitiva solo cuando el donador o aceptor relevante es preabsorbido antes de la fotólisis. Se ha sugerido, que una absorción preliminar es requisito para una destoxificación altamente eficiente. Seguramente que en suspensiones acuosas de óxidos metálicos, los grupos hidroxilo o las moléculas de agua suspendidas pueden desempeñar un papel de trampas, retenidas en la superficie, para el hueco fotogenerado formando un tapete de radicales hidroxilo adsorbidos en la superficie.

Cabe la posibilidad de que otras moléculas diferentes del reactivo sean absorbidas en la superficie del catalizador, entre estas se pueden mencionar a productos intermedios de reacción, productos finales o cualquier tipo de especies que se encuentren en el seno de la solución. Este tipo de absorción conocida como adsorción paralela, tiene una gran influencia en la cinética de reacción, ya que este proceso se lleva a cabo en la superficie del catalizador o muy cerca de ella.

Las superficies de los óxidos metálicos, tienen una densidad de superficie aproximadamente 4-5 grupos hidroxilo/nm². Estos pueden ser agrupados en arreglos de grupo hidroxilo superficiales con acidez variable.

Muchos sustratos orgánicos pueden actuar con ellos mismos como trampas adsorbidas para el hueco fotogenerado, ya sea directamente o mediante la intermediación de un radical hidroxilo superficial.

Si bien, en la oxidación fotocatalítica de una serie de sustratos orgánicos e inorgánicos, llevado a cabo sobre polvos de TiO₂ suspendidos en agua, se ha observado una espectroscopia muy diversa para los transientes formados; no se observa lo mismo por los espectros de estos transientes cuando son homogéneamente dispersados. En la presencia de donadores de electrones con un potencial de oxidación menos positivo que el del 1,2-diarilciclopropano, es posible que se lleva a cabo la isomerización geométrica, esto implica que el sustrato más fácilmente oxidado interfiere o está interfiriendo con una transferencia interfacial del electrón. El proceso secundario forma un radical catión en el cual el enlace C-C del anillo puede ser abierto y cerrado hasta el producto isométrico. También se ha sugerido un radical catión estructuralmente lábil como crítico para la isomerización de valencia del cuadríciclano a su isómero más estable: el norbornadieno.

Las reacciones de fragmentación observadas durante el rompimiento oxidativo fotocatalítico son también consistentes con la intermediación de un radical catión enlazado a la superficie. Luego, el alquiltioéter se rompe produciendo los fragmentos esperados a partir de un radical catión intermediario. Adicionalmente, las velocidades relativas de sulfooxidación y sulfonación de los ariltioéteres en acetonitrilo acuoso son consistentes con una localización de la carga positiva sobre el sulfuro en el paso crítico.

El radical catiónico resultante puede luego ser atrapado ya sea por el oxígeno adsorbido o por el superóxido formando un zwitterion, en el último caso, el cual es un precursor conocido de los productos sulfóxido y sulfona previamente observadas. Similarmente, el mecanismo para la oxidación fotomedida de aminas primarias en solventes no acuosos puede razonarse mediante la formación de un catión amonio intermediario formado por dos oxidaciones secuenciales de un electrón.

Aun cuando la información relativa al mecanismo de las sustituciones mediadas es escasa, la fluoración catalítica de los sustratos orgánicos, parecen ocurrir por un ataque del ion fluoruro al catión o radical catión adsorbido en la superficie.

Los estudios de espectroscopia infrarroja revelan que los alcoholes son químicamente adsorbidos en TiO_2 a través de sus grupos OH^- formando una superficie de especies similares a los esterés. Con el etanol, por ejemplo, este producto primario se ve convertido después de prolongadas irradiaciones a acetaldehído.

Es posible observar dos mecanismos en la formación de estos productos:

- a) Una oxidación directa al hueco para producir un acetaldehído.
- b) La deshidratación de un alcohol para formar un alqueno seguida de la oxidación del doble enlace C-C para formar CO_2 y un aldehído con menos átomos de carbono que el alcohol original.

Algunas veces durante la fotólisis, se ve aumentada la adsorción de sustratos y del oxígeno sobre óxidos metálicos con las concentraciones de peróxidos de hidrógeno en la superficie las cuales pueden incrementarse con periodos mas largos de irradiación. La fotoadsorción, puede perturbar dramáticamente las isothermas de adsorción medidas en la oscuridad.

2.11.3. Cinéticas de Langmuir-Hinshelwood.

La importancia de la preadsorción de un sustrato sobre un catalizador dado puede comprobarse mediante el empleo del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (LH), el cual se ha modificado para adecuar las reacciones que ocurren en una interfase sólido-líquido. Este modelo asume que:

- a) En el equilibrio, el número de sitios de adsorción en la superficie están establecidos.
- b) En cada sitio de la superficie solamente puede enlazarse un sustrato.
- c) El calor de adsorción del sustrato es idéntico para cada sitio y es independiente de la cobertura o carga de la superficie.
- d) No hay interacción entre las moléculas adsorbidas que se encuentran en forma adyacente.
- e) La superficie adsorbe el sustrato a una velocidad mayor que de cualquier reacción química secundaria.
- f) No ocurre bloqueo irreversible de los sitios activos por enlace con los productos.

Con estas asunciones (ver ecuación 2.37) se ha determinado que en la superficie, θ esta relacionada con la concentración inicial del sustrato C y con la constante aparente del equilibrio de adsorción representada por k_1 .

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad (\text{ecuación 2.37})$$

La velocidad de formación del producto puede entonces ser representada como una expresión de la velocidad con la cinética de Langmuir-Hinshelwood para un componente sencillo, como se muestra en la ecuación 2.38.

$$r_{LH} = -\frac{dC}{dt} = \frac{\kappa KC}{1 + KC} \quad (\text{ecuación 2.38})$$

Donde:

r = velocidad de reacción.

κ = constante aparente de la velocidad de reacción que ocurre en los sitios activos de la superficie del fotocatalizador.

La linealidad de un ploteo de $\frac{1}{r_{LH}}$ vs. $\frac{1}{C}$ prueba la validez del modelo LH, donde $\frac{1}{\kappa k}$ es la pendiente.

Se tiene conocimiento que muchas reacciones fotocatalíticas presentan una tendencia lineal en tales ploteos. Ejemplo de este tipo de reacciones han sido los primeros trabajos realizados en la mineralización de algunos haluros. (Ver figura 3.20).

Se ha establecido que este comportamiento no puede ser considerado como una prueba sólida de preadsorción ya que se puede obtener una formulación analítica idéntica para la ley de velocidad, cuando las reacciones ocurren enteramente dentro de una fase homogénea. En la figura 2.34 se presenta la velocidad de reacción contra la concentración.

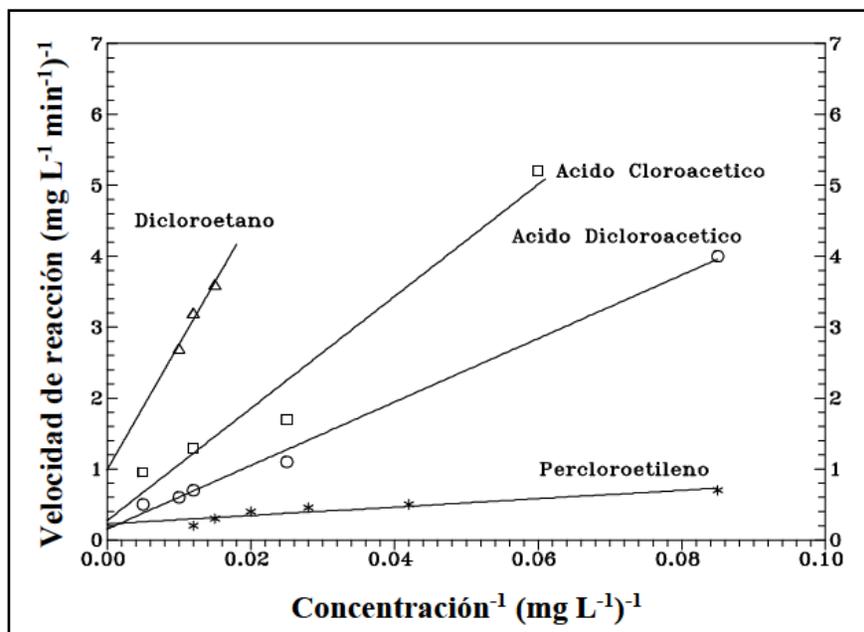


Figura 2. 34 Representación de velocidades de reacción para distintas sustancias.

Fuente: C. Minero y E.Pellizetti, 1989, p. 301-310 .

La fase inicial de oxidación de la metil vinil cetona también puede ser descrita mediante una cinética de Langmuir-Hinshelwood, indicando una vez mas la importancia de la pre adsorción. Esta linealidad ha llevado a inferir que la descomposición fotocatalítica se da completamente en la superficie del catalizador, aunque esta interpretación ha sido criticada.

De hecho, los estudios argumentan que una expresión de velocidad analíticamente idéntica podría ser obtenida alternativamente si la reacción entre el substrato y el oxidante fotogenerado ocurriera mientras ambas especies permanecieran adsorbidas, con un substrato adsorbido y un oxidante libre, con un oxidante enlazado y un substrato libre, o con ambos el oxidante y el substrato libremente disueltos.

Aun cuando el acercamiento al modelo L-H evita la necesidad de una formulación matemática compleja para los enlaces de superficie y por consiguiente varios parámetros experimentalmente no determinados, esta todavía posee limitaciones inherentes. La siguiente expresión (ver ecuación 2.39) ha sido recomendada para tomar en cuenta las reacciones que involucran competencia entre dos mas especies por un sitio único de adsorción.

$$r_{LH} = \frac{\kappa KC}{1 + KC + \sum iZ_i K_i C_i} \quad (\text{ecuación 2.39})$$

Donde i es una especie adsorbida competitiva. Por ejemplo, el efecto del HCl en la velocidad inicial de foto mineralización de substratos orgánicos en ácido acuoso puede ser descritos mediante la ecuación 2.40 y 2.41:

$$r_{LH} = \frac{\kappa KC}{1 + KC + K_{HCL} C_{HCL}} \quad (\text{ecuación 2.40})$$

$$\frac{1}{r_{LH}} = \frac{K_{app}}{KC} + \frac{1}{\kappa} \quad (\text{ecuación 2.41})$$

$$\text{Donde } K_{app} = \frac{K}{1 + K_{HCL} C_{HCL}}. \quad (\text{ecuación 2.42})$$

Sin embargo, este modelo no parece estar idealmente en concordancia con la cercanía independiente de la concentración de CT en la superficie respecto a la concentración de la solución tal como lo predice un modelo electrostático.

Además, una competencia directa por parte de un adsorbato orgánico no polar neutro y un ion pequeño altamente solvado por un sitio común es de alguna manera contradictorio para intuir esta situación químicamente.

Sin embargo, existen ejemplos que implican razonablemente que esta coadsorción puede darse generalmente. Por ejemplo, cuando el colorante azul de metileno, es completamente mineralizado sobre una película delgada de TiO_2 e iluminada con luz ultravioleta cercano, obedece las cinéticas LH, pero la descomposición de un producto intermedio como un precursor del CO_2 afecta la velocidad de degradación del colorante.

Asumiendo que el modelo cinético L-H es el requerido para la pre adsorción de la superficie, lógicamente podría esperarse un amplio rango de velocidades de reacción si se consideran las diferencias en afinidades adsorptivas que presentan los diferentes substratos sobre la superficie de un semiconductor dado. Sin embargo, las constantes de velocidad observadas κ son sorprendentemente similares para las diferentes reacciones que han sido estudiadas.

2.11.4. Efectos del pH.

Una característica común de las reacciones fotocatalíticas es la débil dependencia de la velocidad de reacción respecto al pH. Se han hecho observaciones cuando estas reacciones ocurren sobre óxidos metálicos, o sobre polvos de un semiconductor de metal calco genético suspendido en solución acuosa.

Sin embargo, el tamaño de la partícula, la carga de la superficie, y la posición del borde de banda del TiO_2 son fuertemente influenciados por el pH.

El punto isoeléctrico para el TiO_2 en agua está cercano a un $\text{pH}=6$. Se espera una carga positiva en la superficie cuando se obtienen valores más bajos de pH. No obstante los cambios en la velocidad de la actividad fotocatalítica observados desde un extremo al otro rango de pH son usualmente pequeños, a menudo en un orden de magnitud menor a uno.

A pesar de una clara evidencia de la importancia de la carga de superficie en la adsorptividad del sustrato, se han encontrado evidencias bibliográficas de altas velocidades de reacción relacionadas con varias conversiones fotocatalíticas, en donde se han usado indistintamente altos o bajos niveles de pH.

Además se ha observado que por efectos del pH se producen alteraciones en la adsorción del sustrato ver, lo que a su vez afecta consecuentemente todo el proceso. El pH también afecta posibilitando o impidiendo reacciones químicas determinadas.

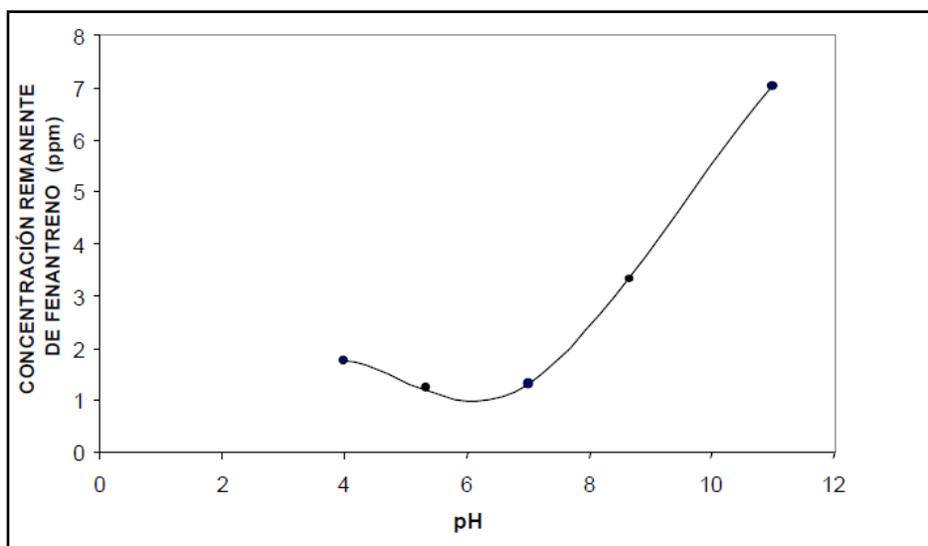


Figura 2. 35 Influencia del pH en la fotocatalisis del fenantreno.

Fuente: Rodríguez J., s.f., pág. 7.

Con 120 min de irradiación se aplicó el proceso de fotocatalisis, considerando un intervalo de pH entre 4 y 9. Se observó la mejor degradación del fenantreno, de 99.1% a un pH de 4 y una disminución exponencial al incrementarse el valor del pH (figura 2.35).

2.11.5. Efectos de la temperatura.

Como la mayoría de las fotorreacciones, las reacciones fotocatalíticas no son dramáticamente sensibles a pequeñas variaciones de temperatura. De esta manera, los pasos potencialmente dependientes de la temperatura tales como la adsorción, desorción, migración a la superficie y re arreglo no parecen ser los que determinan la velocidad en este caso. En los trabajos con luz solar, los resultados han demostrado que las variaciones normales de temperatura a lo largo del año no afectan las reacciones fotocatalíticas.

2.11.6. Sensitización.

Los portadores de carga también pueden formarse en las partículas del semiconductor mediante la excitación de un colorante unido por quimisorción o fisorción a la superficie del catalizador. El estado excitado puede inyectar a la partícula ya sea un hueco, o más comúnmente un electrón. Altas eficiencias en la carga de inyección se observa cuando las monocapas del colorante son dispersadas sobre el área superficial sobresaliente de los fotocatalizadores. Esta sensitización permite una expansión de la longitud de onda a la cual responde el fotocatalizador, esta es una meta particularmente importante cuando los fotocatalizadores están siendo iluminados con luz solar natural ya que los óxidos metálicos químicamente estables son semiconductores con un espaciado de banda amplia cuya absorción de radiación típicamente ocurre en el extremo de baja energía de la región ultravioleta.

Después de la excitación por pulsación de un semiconductor sensitizado con un colorante, también puede darse un cambio en el potencial de la banda plana lo cual es causado por la localización de carga eléctrica en la superficie del semiconductor. Por otro lado, la Sensitización altamente eficiente que exhiben las aéreas altas de los óxidos metálicos ha sido lograda con cianuros de los metales de transición. Presumiblemente debido a la acción de iones complejos en la superficie, o a una acción electrostática con complejos metálicos que poseen grupos carboxilatos.

Los estudios de fotolisis flash Laser han demostrado que la excitación electrónica en la banda de absorción visible de la fenil fluorona (2,6,7-trihidroxy-9 fenilisoaxaten-3ona,FF) acelera grandemente la transferencia del electrón desde la banda de conducción a los aceptores en solución tales como el violeta de metilo (MV). Se ha propuesto una estructura quelato para la superficie la cual se forma por la interacción del fenil fluorona con la superficie del TiO_2 . También se ha sugerido que la inclusión de iones dopantes de los metales de transición pueden alterar la velocidad de recombinación del par e^-/h^+ y aumentar la fotorespuesta del semiconductor.

2.11.7. Pre tratamiento y dispersión de semiconductores.

Semiconductores fotocatalíticamente Activos.

Por presentar los óxidos metálicos una alta resistencia a la corrosión, lo mismo que un alto espacio de bandas, se les ha utilizado grandemente en fotocatalisis heterogénea. La hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), por ejemplo, es absorbiva en la región visible (absorción=560nm), sin embargo muestra actividad fotocatalítica muy baja en comparación con el TiO_2 o el ZnO , probablemente debido a la corrosión o al establecimiento de un estado de transferencia de carga entre metal-ligando en ambas direcciones, el cual tiene una vida corta. Entre los fotocatalizadores más comúnmente estudiados están el TiO_2 , ZnO y CdS . Debido a su alta actividad fotocatalítica, el TiO_2 se ha convertido en el más utilizado a nivel de laboratorio frente al cual se miden las actividades fotocatalíticas. Tanto los compuestos In_2O_3 Y SrTiO_3 , como también el SO_2 y WO_3 demuestran niveles de fotoactividad típicamente mucho mas baja, al mismo tiempo los óxidos SiO_2 y MgO en su papel de aisladores no son fotocatalizadores activos.

2.11.8. Preparación del fotocatalizador.

Muchas de las muestras comerciales de semiconductores presentan actividad catalítica la cual puede variar de lote a lote ya que las características de superficie se ven influenciadas por factores fisicoquímicos, los cuales a su vez están determinados por la procedencia y preparación del fotocatalizador.

Entre las variables que alteran la actividad fotocatalítica están:

- El área superficial (aspereza).
- El estado de hidratación de la superficie y la hidroxilación.
- Cristalinidad de superficie.
- Pre-tratamiento de templado.
- La presencia de dopantes e impurezas.

Debido a las dificultades para reproducir cuantitativamente la actividad fotocatalítica de un laboratorio a otro, Matthews sugiere, con base en un consenso internacional, que la foto degradación del fenol realizada en TiO_2 Degusa P-25 sin tratamiento posterior podría proporcionar el punto de referencia para hacer futuras evaluaciones comparativas sobre el trabajo o desenvolvimiento de un reactor fotocatalítico. El polvo de TiO_2 comercialmente conocido en forma cristalina ANATASE es el más disponible con características tales como:

- Un área de superficie de aproximadamente $50 \frac{m}{g}$.
- Un tamaño de partícula primaria de 30nm.

Vale la pena detenerse en algunos casos particulares relacionados con los tratamientos del semiconductor.

Se ha logrado un aumento de fotoactividad en la descomposición fotocatalítica del agua, ácido acético, y el 2-propanol calentando muestras de TiO_2 amorfo a 350°C preparada mediante la precipitación, por unas horas, del isopropóxido de titanio. Es de suponer que este templado produce la forma anatasa a partir de TiO_2 amorfo.

2.11.9. Perturbación de la Superficie.

Quitación de la superficie y Acoplamiento Covalente.

Además de los tratamientos antes mencionados, la actividad fotocatalítica también puede ser influenciada por la naturaleza de la superficie. Habrá que señalar que se obtiene un mayor aumento en la transferencia interfacial del electrón cuando se quelata la superficie de las partículas de un óxido metálico (semiconductor), además se tiene el conocimiento de que los compuestos que contienen azufre, los aniones OH, EDTA, y otros agentes quelantes influyen en la posición del borde de banda de algunos semiconductores, cambiando la banda de conducción a un potencial más negativo.

La naturaleza de la superficie del semiconductor tiene un profundo efecto en la velocidad de la transferencia del electrón. Así, el *Tetrasulfoptalo cianuro de Cobalto II quelatado* (CoTSP) es un eficiente relevador de electrones para acelerar las reacciones redox fotoasistidas con TiO_2 . Específicamente, el CoTSP está enlazado covalentemente a un canal de electrones fotogenerados en la banda de conducción, que a su vez se encuentra sobre la superficie del TiO_2 , quien es responsable en la formación del O^{2-} . Por otro lado, la fotoeficiencia del TiO_2 derivado del n-octil en la oxidación del α -metil estireno, en soluciones acuosas, a acetofenona mostró una disminución dos a tres veces mayor que las observadas con Pt/TiO_2 .

Este aumento en la fotoeficiencia se atribuye a un incremento de adsorción en la superficie de la trampa del hueco del α -metil estireno. Los alcanotioles con hidrocarburos alifáticos de cadena larga pueden ser enlazados covalentemente al CdS coloidal cuando están en solución durante la precipitación de coloides en un medio orgánico sin influenciar muy adversamente la fotoactividad.

2.11.10. Sales.

Además de la quelación y el acoplamiento covalente, los aniones inorgánicos comunes influyen en la velocidad de fotooxidación de los compuestos orgánicos realizada en TiO_2 irradiado. Se ha examinado el efecto de estos aniones monitoreando la velocidad de CO_2

formado a partir del ácido salicílico, la anilina y el etanol. Mientras el perclorato y el nitrato tienen poco efecto en las velocidades de fotooxidación, el sulfato, el cloruro y el fosfato son absorbidos rápidamente por el catalizador disminuyendo la velocidad de oxidación observada en un 20-70%. Estos resultados sugieren que los aniones inorgánicos pueden competir con un sustrato orgánico por los sitios activos a ser capaces de formar un ambiente altamente polar cerca de la superficie de la partícula bloqueando la difusión de los sustratos orgánicos hacia el sitio activo.

La eficiencia del dianión oxalato como un oportunista de huecos ha sido determinada mediante medidas de la velocidad de fotooxidación del oxalato. A pH 8, el oxalato es oxidado irreversiblemente con alta eficacia. El aprovechamiento del H_2O_2 fotogenerado por parte de los iones Ba^{+2} para formar peróxido de bario insoluble conduce a un mejoramiento en la descomposición del agua en dispersión acuosa de Pt/TiO_2 .

2.11.11. Codeposición de Metales.

La codeposición de islas de metales nobles sobre TiO_2 ha demostrado ser de mucha utilidad para mejorar la eficiencia de las transformaciones fotorredox, particularmente cuando se espera la formación de gases. El platino metálico se puede depositar sobre polvos de TiO_2 mediante la reducción fotocatalítica de una suspensión acuosa de ácido cloroplatínico, cloroplatinato de sodio, ácido hexahidropatínico o de dinitrodiamina platino. La formación de grandes aglomerados de partículas pequeñas de Pt es el resultado de la tendencia del platino a actuar como un centro de acumulación de electrones, elevando así la cantidad del metal mientras que la superficie del semiconductor permanece accesible para los fotones y los adsorbatos. La RMN (Resonancia Magnética Nuclear) del Pt ha sido empleada para investigar la fuerte interacción del metal de soporte en los catalizadores Pt/TiO_2 , Pt/SiO_2 . Otros metales que también pueden depositarse ejercen efectos similares en la fotoactividad.

Por otro lado, se ha encontrado un decremento en la actividad fotocatalítica que exhibe el TiO_2 platinizado en la foto degradación de hidrocarburos tales como el ciclohexano. El nivel de las cantidades usadas es importante para gobernar el efecto neto de la metalización, de esta manera los metales pesados inducen una rápida recombinación hueco-electrón, dependiendo de las cantidades que se han agregado.

Se han realizado numerosos estudios para aclarar el papel que juega el platino metálico fotodepositado en las reacciones redox de superficie. Existen algunos resultados que podrían ayudar: Con cantidades bajas de Pt (0.1-1.0%) en la superficie del TiO_2 se da un aumento en la fotoactividad lo cual probablemente se deba a que los cristales de Pt

ejercen una atracción óptima por los electrones libres de la titania. Además, la transmisión microscópica del electrón indica que la perturbación de la reactividad no es causada por ninguna área de superficies o alteraciones de la aspereza que pudieran ser introducidas durante la platinización. También puede darse un incremento muy rápido de electrones entre las cristalitas de Pt y el TiO_2 ocasionando esto una modificación en las propiedades fotocatalíticas del semiconductor. La eficiencia del Pt como un canal de uno-o dos electrones se ilustra con la alta especificidad mostrada en la Fotocatálisis de los haloalcanos llevada a cabo en Pt/TiO_2 , lo cual puede ser atribuido a una eficiente canalización de los electrones de la banda de conducción por relevo de platino. Los depósitos de plata y oro influyen de manera semejante la actividad fotocatalítica. Debido a lo costoso que resultan los cocatalizadores de metales nobles, los metales calcógenos pueden, algunas veces, ser depositados sobre un óxido metálico para convertirse en un catalizador para la evolución de hidrógeno o lo que es lo mismo un fotocatalizador de metal calcógeno.

2.11.12. Dopantes.

El dopado con metales de transición puede ampliar la respuesta de las partículas suspendidas de un óxido metálico a la luz visible. En tales materiales dopados, se da un aumento en la actividad fotocatalítica para la reducción del CO_2 y el N_2 . El incremento en la velocidad de foto reducción realizada al agregar cantidades determinadas del ion metálico puede producir un fotocatalizador que ha mejorado la velocidad con respecto a factores tales como atrape-recombinación. Este efecto parece ser sensible a los niveles de dopado, sin embargo, a pesar de que con el dopado de Fe^{+3} se incrementa el tiempo de vida de los portadores en el TiO_2 y que el dopado con Fe^{+3} a un valor abajo del 0.5% mejora la reducción del MV (violeta de Metilo) y disminuye fácilmente la eficiencia a niveles más altos. Por lo tanto, se puede decir que una actividad significativamente disminuida, no es más que el resultado de un dopado. Se tiene conocimiento que los efectos que los iones de los metales de transición puedan tener en su acción dopante, son muy difíciles de generalizar para todos los sistemas.

Algunos metales de transición dopantes, tales como Fe^{3+} y V^{4+} inhiben la recombinación del par e^+ / h^- , mientras que otros como el Cr^{3+} perjudican la eficiencia fotocatalítica del semiconductor, la acción inhibitoria del Cr^{3+} se ilustra en la foto reducción del N_2 a NH_3 en la región visible con TiO_2 coloidal dopado con Cr^{3+} aun cuando la reproductividad de estos. Se han obtenido mejoras en los resultados para sostener la foto descomposición del agua el resultado ha sido difícil. En TiO_2 dopado con Fe^{+3} y V^{4+} un aumento en la intensidad

de la señal ESR (Resonancia de Espín Electrónico) del Ti^{+3} indica que existe una acumulación de los electrones de banda de conducción atrapados con Ti^{+3} .

En la degradación del fenol, la fotoactividad del TiO_2 no se ve afectado por los iones Cr^{3+} o por los iones Fe^{2+} . La diferencia en las reactividades entre el N_2 y la fotooxidación del fenol han sido atribuidas a diferencias inherentes en las interfases gas-liquida y liquida-solida, en vez de metales que se dan en la superficie de los semiconductores.

Desde el punto de vista químico, el dopado del TiO_2 es equivalente a la introducción de sitios de defecto, tales como el Ti^{+3} en la red semiconductor en donde la oxidación de la especie tales como el Ti^{+3} es muy veloz cinéticamente hablando. Las diferencias en fotoactividad entre Fe^{3+}/TiO_2 y Cr^{3+}/TiO_2 se deriva de las diferencias en las longitudes de difusión observadas en la memoria de los portadores. La longitud de difusión para el TiO_2 puro es de $1\mu m$, para Cr^{3+}/TiO_2 es e $0.2\mu m$ y para Fe^{3+}/TiO_2 es de $2\mu m$. Sobre estas bases, la recombinación del par electrón-hueco que se observa para el Cr^{3+}/TiO_2 son más eficientes que las que se observan con el Fe^{3+}/TiO_2 .

Para una separación óptima del par electrón-hueco, la magnitud de la caída de potencial que se da través de la capa espacio-carga, no debería caer debajo de los 0.2 v. El contenido del dopante por lo tanto influencia directamente la velocidad de recombinación del par electrón-hueco como se refleja en la ecuación 2.43:

$$W = \left(\frac{2 \epsilon \epsilon_0 V_0}{e N_0} \right) \quad (\text{ecuación 2.43})$$

Donde:

W: es el grosor de la capa espacio-carga,

ϵ : es la constante estática dieléctrica del semiconductor,

ϵ_0 : es la constante estática dieléctrica del vacío,

V_0 : es el potencial de la superficie,

N_0 : es el número de átomos donadores que actúan como dopantes,

e: es la carga del electrón.

Cuando W se aproxima a la profundidad de penetración de la luz dentro del sólido $\iota = 1/a$, donde a es el coeficiente de absorción de luz a una longitud de onda determinada. Todos los fotones adsorbidos general los pares electrón-hueco, los cuales se ven eficientemente separados.

Heterocaciones polivalentes, tales como el vanadio, molibdeno, galio, cromo y antimonio, también afectan en forma negativa la fotoactividad del TiO_2 . Se ha propuesto entonces, que electrones en los orbitales del vanadio y el molibdeno actúan como donadores suprimiendo los huecos fotogenerados mediante una recombinación directa, antes que estos puedan difundirse a la superficie. De la misma forma, dopantes del TiO_2 con iones de galio, cromo y antimonio, son centros aceptores y donadores que se comparten específicamente como centros de recombinación para los portadores de carga fotogenerados.

En dispersiones acuosas de semiconductores dopados, los iones metálicos contribuyen a aumentar la fotoactividad a través de interacciones con especies peroxo, las que son formadas tanto en la superficie del catalizador como en la solución. En la foto degradación del fenol que se encuentran en solución acuosa de TiO_2 policristalino (anatase y rutilo) se han usado para probar las influencias del Fe^{+3} , Fe^{2+} y Ag^+ que tiene sobre la velocidad de recombinación de los portadores. Los iones Fe^{2+} y Fe^{+3} presentaron un comportamiento similar bajo las mismas condiciones de recombinación. Fotooxidación del fenol se observa en la ausencia de O_2 u otro aprovechador eficiente de electrones. El par redox Ag^+/Ag puede jugar un papel similar al que presenta el par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en la descomposición del H_2O_2 .

Con los pares $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ y Ag^+/Ag , hay evidencia indirecta para la fotoreducción del O_2 sobre el anatase TiO_2 con la producción del H_2O_2 con ambos pares incrementando la velocidad de fotooxidación del fenol en aguas aireadas que se encuentran sobre anatase.

Iones Ag^+ adsorbidos en la superficie, incrementan la oxidación del agua mediante huecos fotogenerados a través de un eficiente atrape de electrones que han sido fotogenerados en la banda de conducción. (Hernández M. & Argueta L., 1999, p. 56-82).

CAPÍTULO 3. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL REACTOR A ESCALA DE PLANTA PILOTO Y EVALUACIÓN DE LOS FACTORES QUE AFECTAN LOS PROCESOS DE DEGRADACIÓN O REDUCCION FOTOCATALITICA DE AZUL DE METILENO Y DEL CROMO VI.

El diseño y la construcción del reactor fotocatalítico, estuvo basado en algunos sistemas probados experimentalmente en otros proyectos fuera del país, como en la Plataforma Solar de Almería (España), Universidad de Antioquía (Colombia), entre otros proyectos que han sido modelos para la integración de las experiencias y resultados de la aplicación de la técnica de tratamiento fotocatalítico. El reactor de placas en cascada es una versión de reactores fotocatalíticos no convencionales, donde las configuraciones innovadoras son evaluadas bajo diferentes condiciones de operación.

El reactor construido en el presente trabajo ha sido diseñado para utilizar el catalizador TiO_2 soportado, sobre placas de vidrio cristalino, con el objetivo de eliminar el inconveniente de la recuperación del fotocatalizador en suspensión, como se usa habitualmente. Esta ventaja se complementa con la facilidad de aireación que permite la configuración en cascada de las placas, lo que impide una rápida recombinación de los pares electrón-hueco que se forman en la superficie del fotocatalizador y que permiten la reacción química.

Las características más importantes y significativas del reactor de placas en cascada para el escalamiento a nivel industrial, son aquellas que muestran la conveniencia y facilidad de aplicación de la técnica en cuanto a la selección de los materiales de construcción del reactor, los costos bajos de operación del mismo, la selectividad casi nula de la reacción fotocatalítica a diversos contaminantes orgánicos y la fácil adaptación de un control automático para este tipo de reactor, que no se ha llevado a cabo en este trabajo, pero que puede ser adaptado en investigaciones posteriores.

Estas características al parecer son tan ventajosas que cualquier interesado en el tratamiento de efluentes contaminados puede considerar, como una alternativa de tratamiento, sin embargo, la técnica fotocatalítica tiene una historia diferente para cada sustrato. Es tan versátil que cada tratamiento fotocatalítico tiene un comportamiento diferente para cada sustrato en particular, y las características que en el tratamiento de un efluente alcanzaron grandes resultados, pueden variar dependiendo del contaminante utilizado la próxima vez que se requiera aplicar la fotocatalisis heterogénea.

En cada caso es importante considerar todas las alternativas de combinación de tratamientos previos y caracterizar muy bien el tipo de efluente que se quiere tratar, ya que puede existir la posibilidad de mezclar efluentes para obtener mejores resultados, como en el caso de un efluente con carga orgánica que necesita ser oxidada y otro con carga de metales que necesitan ser reducidos, con el objetivo de mejorar los resultados del tratamiento.

A continuación en este capítulo, se incluyen las Características de construcción del reactor solar construido, así como también describe el Método de deposición del fotocatalizador a las placas de soporte utilizado. Se presenta además de manera muy explicativa las partes que conforman el sistema completo de tratamiento fotocatalítico y los costos de la construcción del sistema montado.

3.1. Diseño y Construcción del reactor fotocatalítico solar a escala planta piloto.

El reactor solar a escala de planta piloto, construido en este trabajo, tiene un procedimiento de operación sencillo y a la vez versátil, ya que puede utilizarse de forma continua (uniéndolo a otro sistema de alimentación) o por lotes, como se ha utilizado en esta investigación; por otro lado es posible utilizar dos diferentes combinaciones del sistema de recirculación, donde se utiliza un solo tanque de alimentación y recepción del volumen a tratar o la configuración original del sistema que utiliza dos tanques: el tanque de alimentación y tanque receptor.

En la Tabla 3.1 se muestran algunas características importantes del diseño para la construcción del reactor fotocatalítico, están basadas en la escala propuesta del reactor (nivel de planta piloto) y que se consideraron adecuadas en el presente trabajo, para manejar un volumen pequeño de agua de tratamiento, un tamaño donde los volúmenes de muestra necesarios fueran fácilmente tomados y no afectara el volumen total. Además se consideró esta área total de fotocatalizador tomando como base en el volumen que se determinó tratar, y donde puedan hacerse las observaciones que corresponden a las placas del reactor.

Tabla 3. 1 Características de diseño y construcción del reactor en cascada.

Fuente: Elaboración Propia

Dimensiones de las placas	0.5 mx0.6 m
Número de placas	3 unidades
Distancia de separación entre placas	0.1 cm
Área superficial total de fotocatalizador	0.3 m ²
Masa específica de catalizador soportado	1.67 kg/m ² aproximadamente
Sistema de tuberías	8 m de PVC 1/2" aproximadamente
Volumen tanque receptor	121 litros
Volumen tanque alimentación	200 litros

El proceso fotocatalítico es influenciado directamente por la intensidad de radiación solar, como se puede conocer en el Capítulo 2. Debido a ello el proceso siempre depende de dicha cantidad de intensidad, el rango de valores de la intensidad de radiación en San Salvador es de 3.69-5.24 kWh/m²/día, siendo el promedio 4.43 kWh/m²/día. Sin embargo a su vez la intensidad de radiación captada en el área de tratamiento fotocatalítico está en función de las condiciones climatológicas, por lo que para cada ensayo realizado en este trabajo se tomaron las mediciones siguientes:

- Velocidad de Viento (km/h)
- % de Nubosidad
- Temperatura de bulbo seco
- Temperatura de bulbo húmedo.

Según Salomón Torres (2009), estas últimas dos mediciones pueden utilizarse para el cálculo de la humedad relativa, que disminuye la cantidad de radiación captada en el reactor. Además la velocidad de viento y la nubosidad tienen una influencia directamente proporcional en la captación de los rayos ultravioleta.

En la operación de un sistema de descontaminación de aguas de desecho, este reactor forma parte de la etapa terciaria de tratamiento, por ello se considera que es posible adaptar al tanque de alimentación una alimentación continua y programada, para llevar a cabo el proceso fotocatalítico justo antes del vertido de desechos líquidos. Precisamente esta es una meta que considera el presente trabajo, la posterior aplicación del tratamiento fotocatalítico en la industria salvadoreña.

3.2. Selección de equipos

La selección de los equipos utilizados para la construcción del reactor fotocatalítico está basada en los criterios de diseño que se presentan en las características de diseño y construcción presentados en la sección 3.1. La Tabla 3.2 presenta la selección de equipos tanto del sistema fotocatalítico de tratamiento como también de los instrumentos utilizados en la medición de los parámetros físicos.

Tabla 3. 2 Selección de Equipos del Sistema Fotocatalítico y de Medición de parámetros físicos.

Fuente: Elaboración Propia

EQUIPO	ESPECIFICACIONES
SISTEMA DE RECIRCULACIÓN	
<p style="text-align: center;">Bomba de Agua</p> 	<p>Little Giant Pump Co A 503403 Modelo 3E-12N 115v o 60 Hz 3.2A 1Phase Thermally Protected (Protegida térmicamente)</p>
<p style="text-align: center;">Tanque Almacenador</p> 	<p>H1/Y/1.5/250/85 GB1/149 V=200 litros</p>
<p style="text-align: center;">Tanque Recolector</p> 	<p>V=121 litros</p>

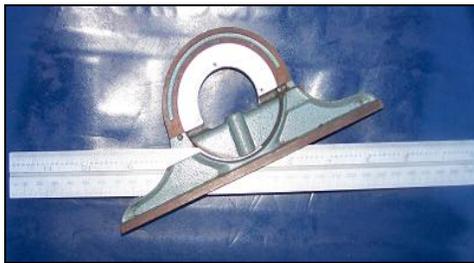
SISTEMA DE MEDICIÓN DE PARÁMETROS FÍSICOS

Anemómetro



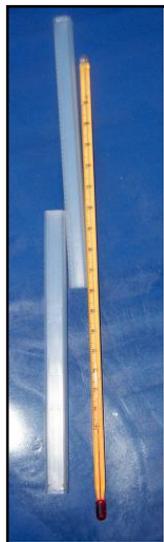
Krestrel 1000
(339575)
Empresa Nielsen - Kellerman

Goniómetro



Mitutuyo
(0-180)
Con medidor de nivel en la parte trasera.

Termómetros



Termómetro de bulbo.

- Indicador de mercurio, -10°C a 50°C .
- Indicador de aceite, -10°C a 150°C .

3.3. Estructura del reactor de placas.

La estructura del reactor de placas en cascada está formada de hierro, cada placa es desmontable, de cada uno de los soportes que la conforman y cada una tiene un rango de inclinación de 0° hasta 30° , y la base de la estructura de las placas es rotatoria (como puede apreciarse en las figuras 3.1, 3.2 y 3.3) para lograr una orientación perpendicular al sol durante el avance de las horas de brillo solar.



Figura 3. 1 Estructura rotatoria del reactor de placas, vista lateral.



Figura 3. 2 Estructura rotatoria del reactor de placas, vista lateral ampliada.



Figura 3. 3 Estructura rotatoria del reactor de placas en el área de tratamiento

3.4. Placas con TiO_2 soportado

Las placas de vidrio cristalino, tienen una capa de TiO_2 , el cual se depositó mediante un método que utiliza una resina que fijó el catalizador al vidrio.

3.4.1. Método de deposición del fotocatalizador TiO_2

En la figura 3.4 se presenta el método de deposición del catalizador a las placas de soporte.

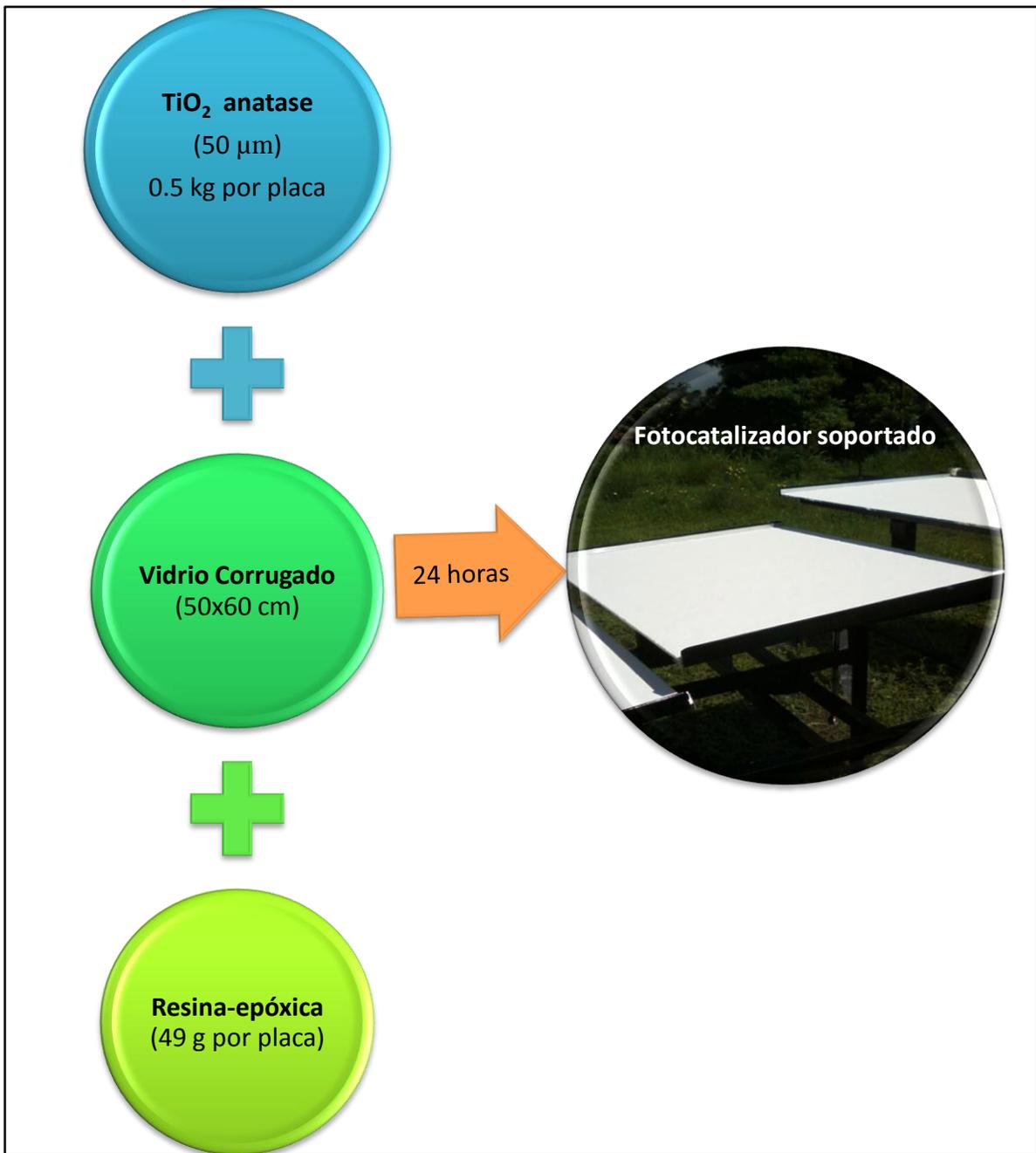


Figura 3. 4 Método de deposición del fotocatalizador TiO₂

Las placas nuevas tienen un 0% de envenenamiento (como se observa en la figura 3.5), lo que significa que no han sido contaminadas con el sustrato a tratar. La vida útil y optimización del fotocatalizador soportado en las placas no ha sido determinada en este trabajo, y es un tema que debe ser estudiado posteriormente para este método de deposición del fotocatalizador.



Figura 3. 5 Vista de placas con TiO_2 inmovilizado al 0% de envenenamiento



Figura 3. 6 Vista de placas con TiO_2 inmovilizado al 40% de envenenamiento

En los ensayos con Azul de Metileno se produjo un visible y considerado aumento en el envenenamiento del catalizador, como se muestra en la figura 3.6. Este efecto puede ser eliminado, al seguir una rutina de mantenimiento en la superficie de las placas tal y como se describe en el Manual de Mantenimiento (ver pág 174.). Sin embargo en la utilización de Dicromato de potasio, el envenenamiento no pudo observarse en tal magnitud.

3.5. Equipo de Alimentación.

La estructura del sistema de alimentación puede apreciarse en la figura. 3.7. Las dimensiones de la estructura son 2m de alto 1m de ancho y 1 m de largo. Esta sostiene el tanque de alimentación de 200 litros de capacidad.



Figura 3. 7 Vista de la estructura y tanque del sistema de alimentación

3.6. Costos de Materiales de Construcción

Los materiales de construcción incluidos en este sistema se detallan en la Tabla 3.3. Esta incluye la cantidad de cada uno de los diferentes materiales usados el precio unitario y al final de esta sección se aprecia el cálculo de un costo total del equipo montado.

Tabla 3. 3 Costos y Descripción de los Materiales de Construcción
Fuente: Elaboración Propia

MATERIAL	ESPECIFICACIONES	CANTIDAD	Unidad De Medida	PRECIO UNITARIO(\$)	TOTAL (\$)
Placas de Vidrio Corrugado.	Ancho: 70cm Largo: 60 cm Espesor: 4mm	3	Pza	4.00	12
Resina Epóxica	Marca: Kristalizer Blister	3	Jgo	5.60	16.80
Dióxido de Titanio	Anatasa, tamaño de partícula promedio 50-100nm.	3	Kg	3.33	10
Estructura metálica de la base del reactor y estructura metálica de las placas.	Ángulo 1-1/2x1/6x6 m	1	Pza	14.74	14.74
	Ángulo 1-1/8x6 m	2	Pza	9.21	18.42
	Ángulo 1/8x1"	1	Pza	9.95	9.95
Tubo PVC	Tubo 315 psi 1/2"	1	Pza	2.20	2.20
Perno Hexagonal	R/O 1/4X2"	3	Pza	0.12	0.36
Tuerca	R/O zincado 1/4"	3	Pza	0.03	0.09
Perno Hexagonal	R/O 5/16X2"	1	Pza	0.18	0.18
Tuerca	R/O zincado 1/2"	8	Pza	0.16	1.28
Varilla Roscada	1/2"x1mtd.	1	Pza	2.60	2.60
Tapón hembra	PVC S/R 1/2"	0.14	Pza	0.14	0.14
Unión universal	PVC 1/2" S/R LD820	5	Pza	0.90	4.50
Unión Cople	PVC 1/2"	5	Pza	0.08	0.40
Codo	PVC 1/2"	10	Pza	0.13	1.30

Tabla 3. 4 Costos y Descripción de los Materiales de Construcción					
Fuente: Elaboración Propia					
MATERIAL	ESPECIFICACIONES	CANTIDAD	Unidad De Medida	PRECIO UNITARIO(\$)	TOTAL (\$)
Pegamento para PVC	Tangit 52042 S/2	1	25 ml	2.85	2.85
Pegamento Epoximil	201H150GR L24346	1	Jgo	2.35	2.35
Pegamento de silicón	700 ml	1	Pza	3.00	3.00
Cinta Teflón	1/2x12 m.	1	Rollo	0.25	0.25
Manguera plástica	3/4 transparente	5	Yarda	0.65	3.25
Abrazadera para manguera	Acero inoxidable 1.1/4" Tridon	1	Pza	0.99	0.99
Tee	PVC S/R 1/2"	1	Pza	0.16	0.16
Abrazadera para manguera	Acero inoxidable 1" Tridon	2	Pza	0.99	1.98
Adaptador Hembra	PVC 1/2"	4	Pza	0.15	0.60
Adaptador Macho	PVC 1/2"	4	Pza	0.09	0.36
Swicht	2 conexiones	1	Pza	2.00	2.00
Angulo para cielo falso	1.5 m de largo	2	Pza	1.50	3.00
Válvulas de control	Tipo mariposa	2	Pza	1.50	3.00
Extensión	25m	1	Rollo	—	—
Manguera	50m	1	Rollo	—	—

$$C_{\text{reactor}} = C_{\text{materiales}} + C_{\text{manodeobra}}$$

$$C_{\text{reactor}} = 200 + 200$$

$$C_{\text{reactor}} = \$400.00$$

Este costo corresponde únicamente a la construcción del equipo, no se incluyen costos de operación y mantenimiento.

3.7. Operación del Sistema.

La operación del reactor fotocatalítico de placas es bastante sencilla, solo se requiere de un mantenimiento programado para su buen funcionamiento.

Inicialmente, el reactor solar a escala de planta piloto, posee las características que se muestran en la Tabla 3.4 para su operación.

Tabla 3. 5 Características de operación para el reactor fotocatalítico

Fuente: Elaboración Propia

Angulo de inclinación de las placas	13 °C
Capacidad máxima por lote	250 litros de agua
Tiempo aproximado de uso de placas	Aproximadamente 100 horas
Tiempo de residencia máximo/día	Horas de brillo solar (7.37 horas/día, para el mes de Junio)*
Caudal de Operación	0.036 litros/s
Costo energético/día**	\$ 2.4
% de envenenamiento/hora de uso***	5.83%/horas para Azul de Metileno 1.67%/horas para Cromo VI
*Las horas de brillo solar se calculan para cada día, el valor presentado es un promedio mensual de horas para el mes de Junio **El Costo energético corresponde únicamente al uso de la bomba (0.25 HP) para recircular el volumen de tratamiento calculado en el tiempo máximo de operación por día para el mes de Junio. ***El porcentaje de envenenamiento corresponde al % promedio observado al final de 6 horas de uso continuo de las placas (35% AM y 10% Cr VI).	

3.8. Descripción del proceso de operación del reactor fotocatalítico

El proceso de operación del reactor puede describirse a través de los diagramas de flujo presentados en las figuras 3.8 y 3.9, donde se muestran las diferentes etapas requeridas para llevar a cabo el proceso fotocatalítico de degradación de azul de metileno y de reducción de Cromo VI respectivamente.

3.8.1. Proceso de Operación para la degradación de Azul de Metileno.

La matriz utilizada para el desarrollo del experimento fue una solución de azul de metileno de 4 ppm. La degradación fotocatalítica de Azul de metileno, fue seguida a través de la técnica de análisis descrita en la sección 3.6.3 La espectrofotometría permite dar un seguimiento sencillo y eficaz de la concentración del colorante. Las muestras fueron tomadas a un intervalo de tiempo determinado por el diseño del experimento, se tomo una muestra de 200 ml para el análisis espectrofotométrico. El diseño de experimentos describe el orden de los ensayos realizados para la degradación del colorante (como puede observarse en la sección 3.6).

1. Reactivos utilizados en la parte experimental.

Los reactivos utilizados en la etapa experimental son:

- Azul de Metileno
- Peróxido de Hidrogeno.
- Acido Clorhídrico 32%.
- Agua Destilada
- Agua de Chorro de la red publica
- Soluciones Buffer pH 4, Soluciones Buffer pH 7, Soluciones Buffer
- pH 10.

2. Obtención y medición de datos

Los datos para los diferentes ensayos en el reactor fotocatalítico se obtienen mediante la técnica de análisis espectrofotométrico descrito en la sección 3.6.3. Las especificaciones para el equipo son las que se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3. 6 Condiciones de operación para el análisis de muestras de AM por espectrofotometría

Detector	Visible
Longitud de Onda	655 nm
Volumen en Celda de Muestra	6 ml
Blanco utilizado	Agua Destilada

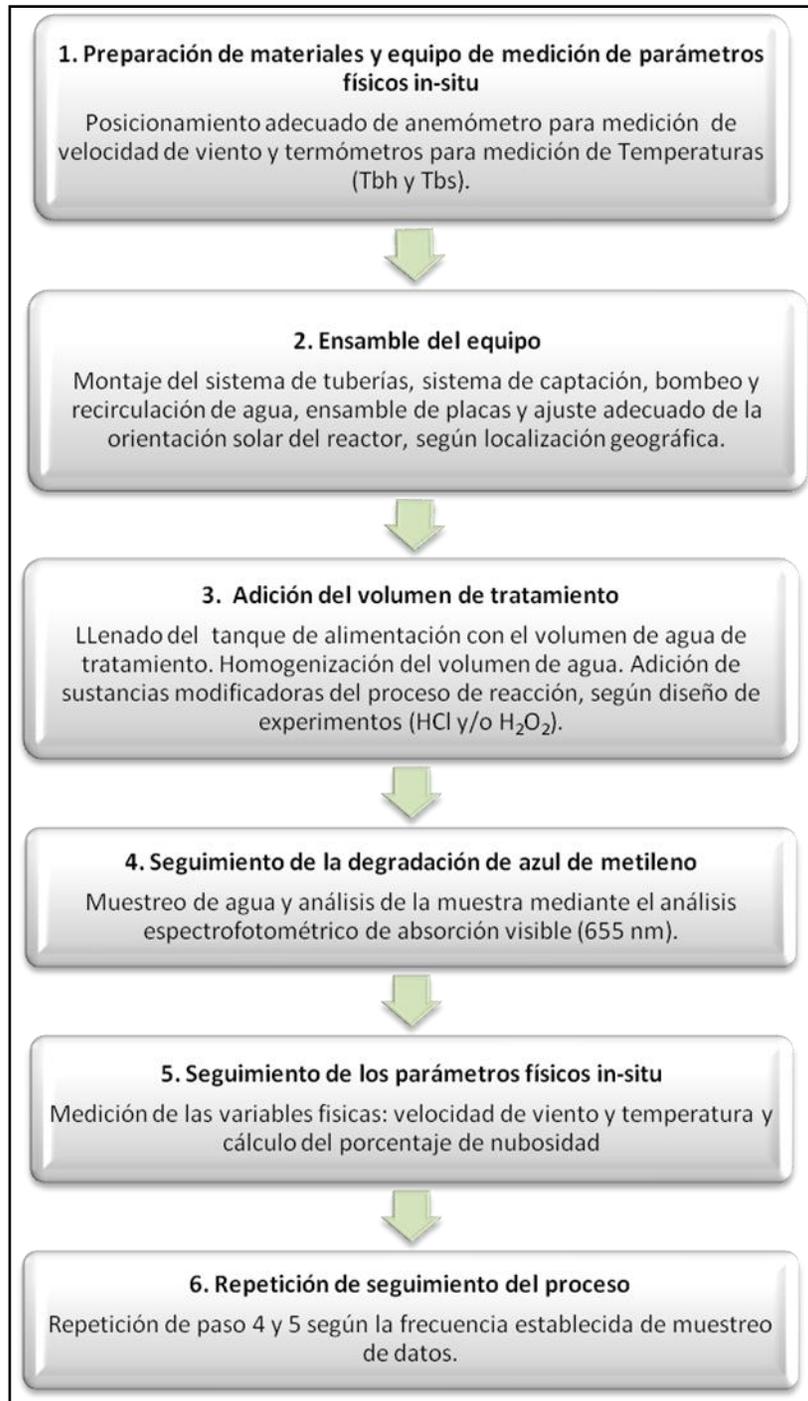


Figura 3. 8 Diagrama de flujo que integra las etapas del procedimiento de operación del reactor fotocatalítico en la degradación de azul de metileno.

Fuente: Elaboración Propia

3.8.2. Proceso de Operación para la Reducción de Cromo VI a Cromo III.

Las matrices utilizadas para el desarrollo del experimento fueron dos soluciones de dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$, de 50 ppm y 100 ppm a un pH=2 constante. La degradación fotocatalítica de Cromo VI, fue seguida a través de la técnica de análisis descrita en la sección 3.6.3. La espectrofotometría permite dar un seguimiento sencillo y eficaz de la concentración del Cromo VI. Las muestras fueron tomadas a un intervalo de tiempo determinado por el diseño del experimento, se tomo una muestra de 200 ml para el análisis espectrofotométrico. El diseño de experimentos describe el orden de los ensayos realizados para la reducción del cromo VI, (como puede observarse en la sección 3.6)

1. Reactivos.

Los reactivos utilizados en la etapa experimental son:

- Dicromato de Potasio
- Etanol.
- Acido Clorhídrico al 32%.
- Agua Destilada.
- Agua de Chorro de la red pública.
- Soluciones Buffer pH 4, Soluciones Buffer pH 7, Soluciones Buffer pH 10.

2. Obtención y medición de datos

Los datos para los diferentes ensayos en el reactor fotocatalítico se obtienen mediante la técnica de análisis espectrofotométrico descrito en la sección 3.6.3. Las especificaciones para el equipo son las que se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla 3. 7 Condiciones de operación para el análisis de muestras de Cr VI por espectrofotometría

Detector	Visible
Longitud de Onda	350 nm
Volumen en Celda de Muestra	6 ml
Blanco utilizado	Agua Destilada

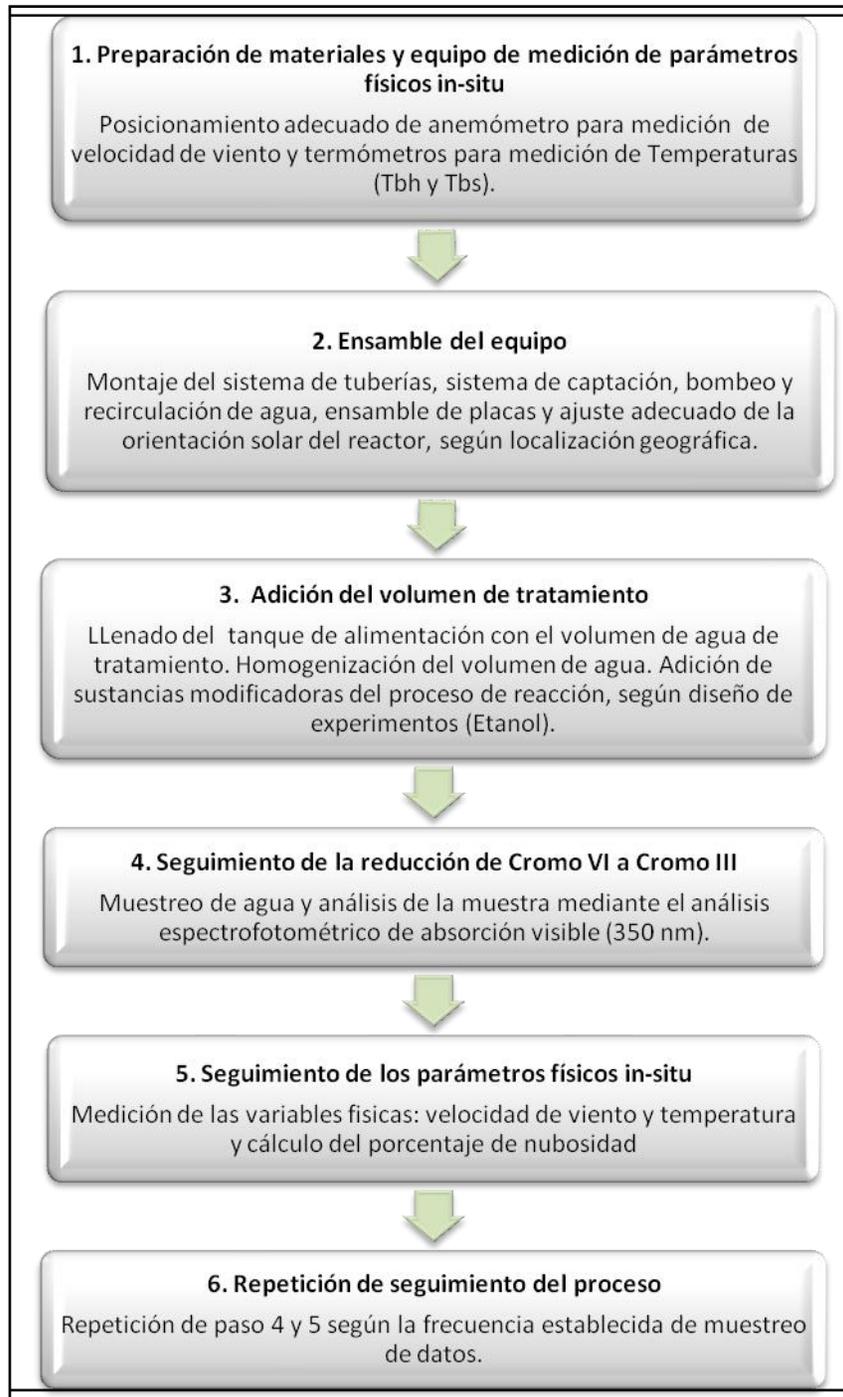


Figura 3. 9 Diagrama de flujo que integra las etapas del procedimiento de operación del reactor fotocatalítico en la reducción de Cromo VI a Cromo III.

Fuente: Elaboración Propia.

3.8.3. Período operacional del sistema fotocatalítico.

El período operacional de la planta está determinado por la disponibilidad de luz solar sobre las placas del fotoreactor. Las horas de brillo solar para cada día determinan el tiempo máximo de exposición del reactor.

El tiempo máximo utilizado en las pruebas de este trabajo fue de 7 horas, para el Azul de Metileno y de 6 horas para el Cromo VI. Esto se debe a que es necesario seguir más allá del valor de tiempo estipulado en el diseño del experimento, porque el agua residual, debe de descargarse en la alcantarilla y los valores de concentración del compuesto químico en el agua de desecho deben de cumplir con los valores permisibles establecidos por la Norma de Aguas Residuales descargadas a un cuerpo receptor (como se presenta en el Anexo 2.1).

Sin embargo la vida útil de las placas determina en gran manera el periodo operacional del equipo, cuando el porcentaje de envenenamiento de las mismas es mayor de un 40% ya que este porcentaje corresponde al área superficial perdida de fotocatalizador disponible para la activación fotónica.

El tiempo requerido entre cada operación que necesite cambio de las placas (como se ve en la sección 3.3) es de aproximadamente 24 horas en total. Por otro lado, cuando solamente se realiza una operación de mantenimiento (como se describe en el Manual de mantenimiento, sección 4.3.2), se requiere de 3 a 5 horas que corresponde mayormente al tiempo de secado del fotocatalizador al aire libre.

3.9. Diagrama de flujo del proceso

A continuación en la figura 3.10 se presenta el Diagrama de Flujo del Proceso de Tratamiento Fotocatalítico de Aguas.

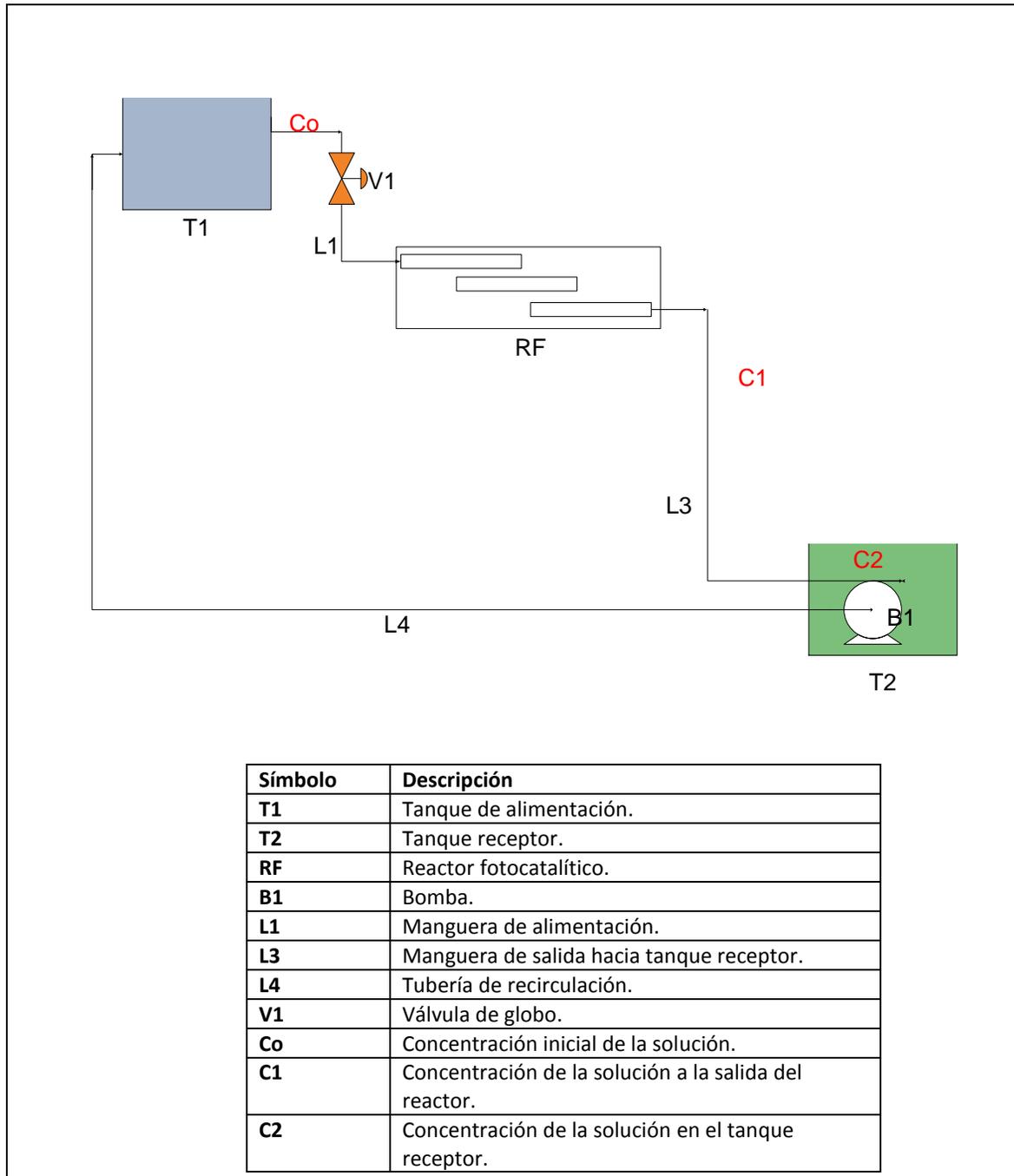


Figura 3. 10 Diagrama de Flujo de Proceso de Tratamiento Fotocatalítico de Aguas.

3.10. Distribución en planta

La distribución sugerida para la aplicación de la técnica fotocatalítica, usando el reactor en cascada presentado en este trabajo es la que se muestra en la figura 3.11.

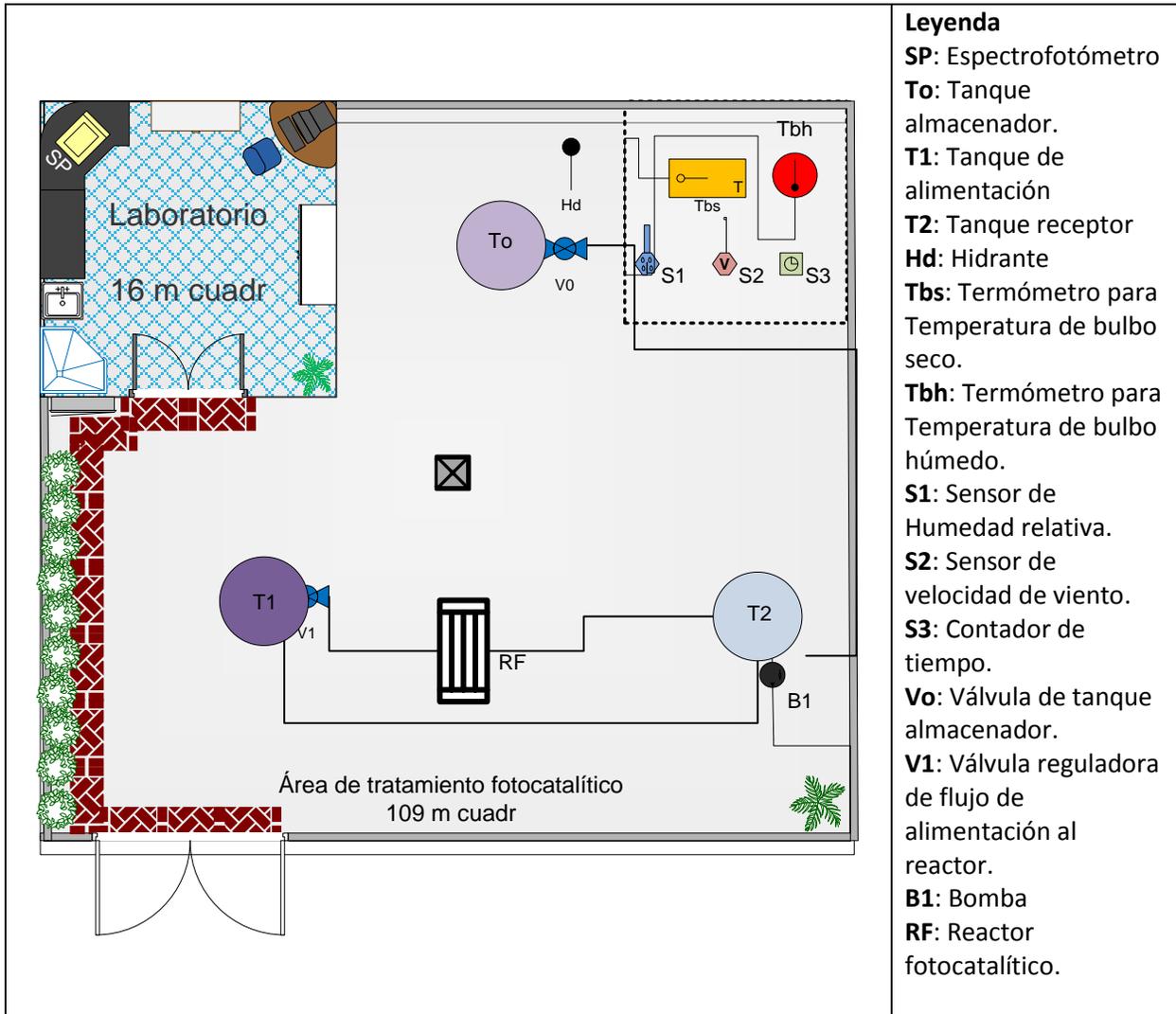


Figura 3. 11 Distribución en planta propuesta para el tratamiento fotocatalítico

En las figuras 12 a la 21, se presentan diferentes vistas del reactor fotocatalítico construido.

3.10.1. Reactor Fotocatalítico

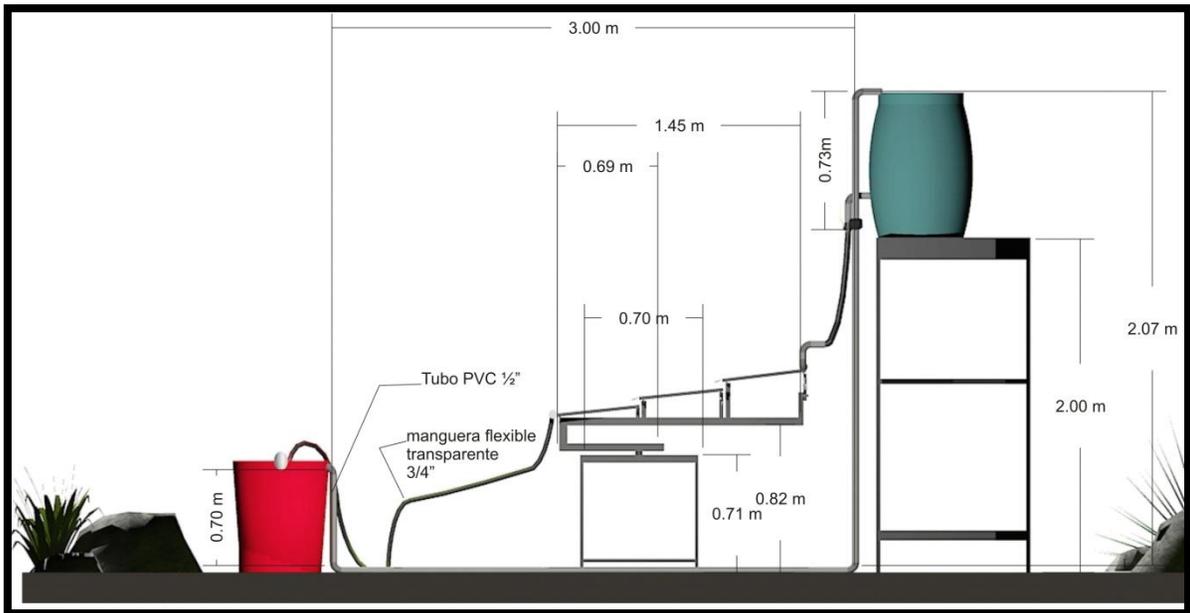


Figura 3. 12 Reactor Fotocatalítico con sus respectivas medidas.

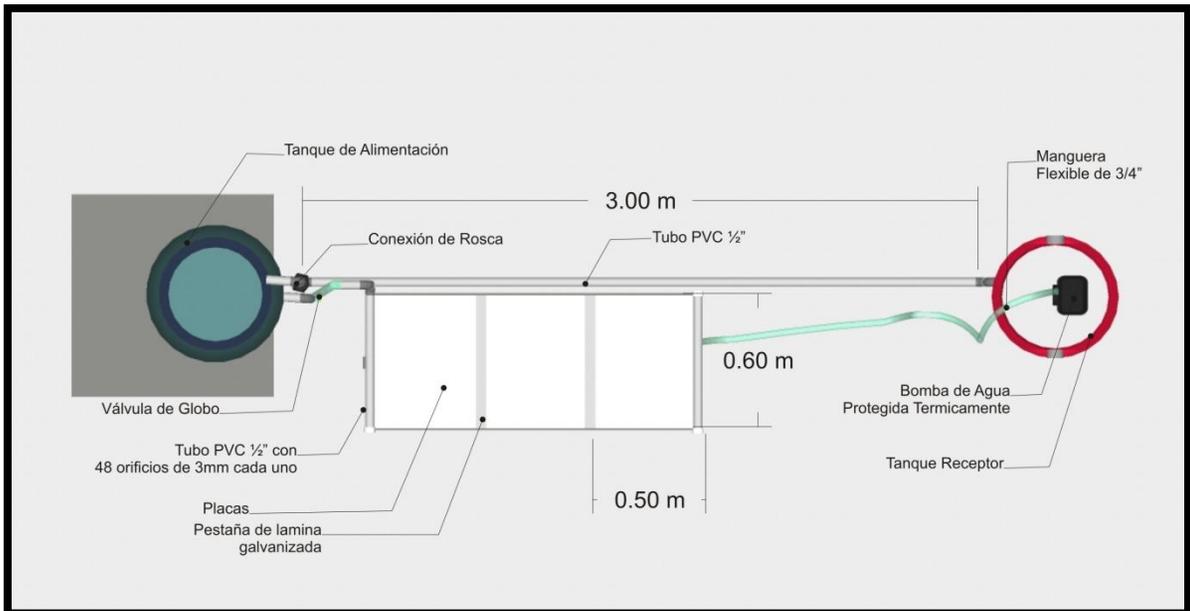


Figura 3. 13 vista superior del Reactor Fotocatalítico



Figura 3. 14 Vista lateral del Reactor Fotocatalítico



Figura 3. 15 Vista Posterior del Reactor Fotocatalítico



Figura 3. 16 Vista forntal del Reactor Fotocatalítico



Figura 3. 17 Vista lateral del Reactor Fotocatalítico

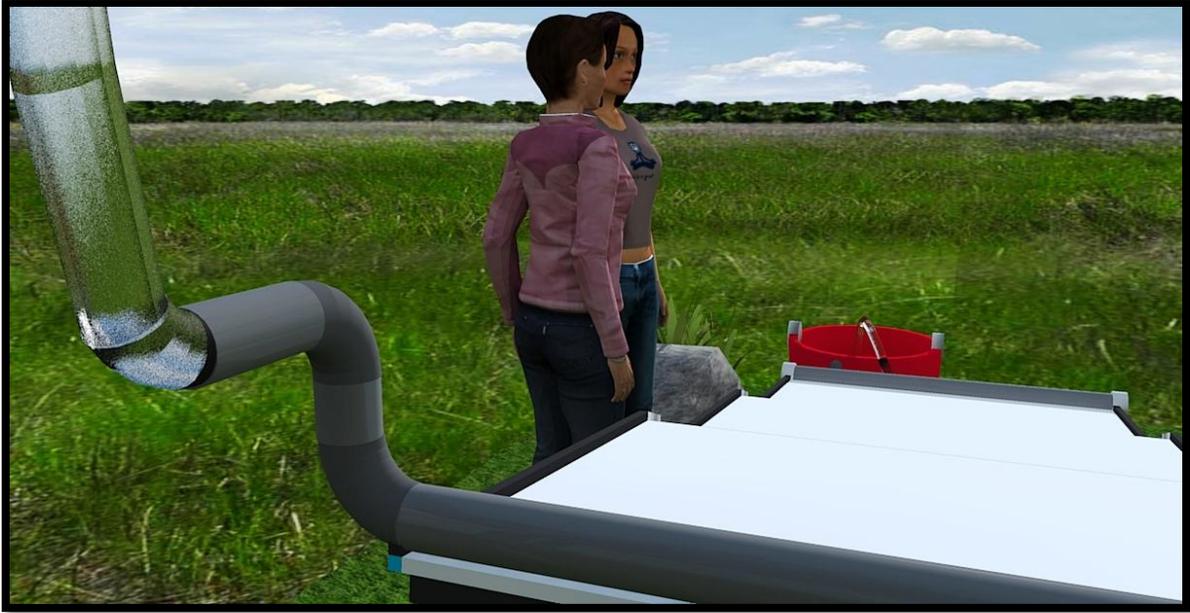


Figura 3. 18 Vista posterior de las placas del Reactor Fotocatalítico.

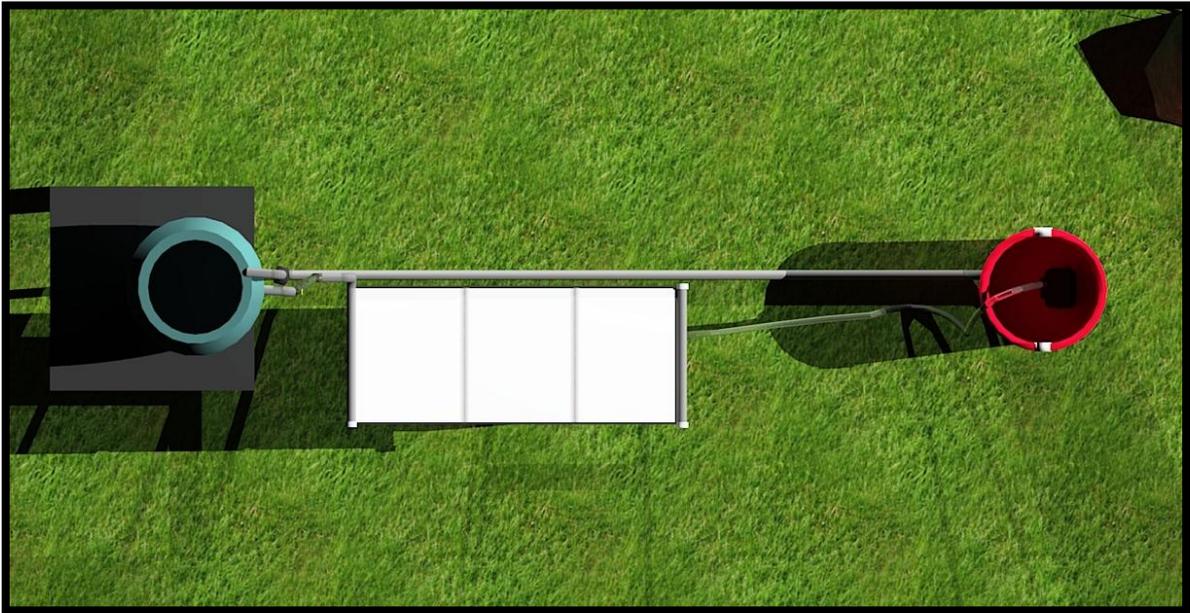


Figura 3. 19 Vista Superior del Reactor Fotocatalítico

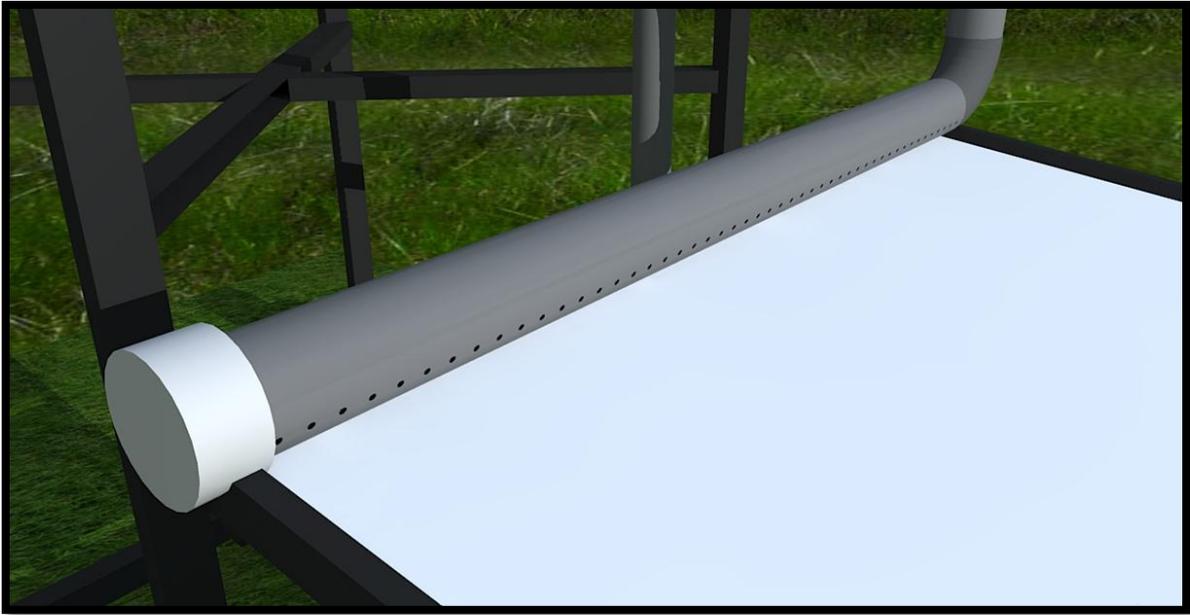


Figura 3. 20 Distribuidor de flujo.

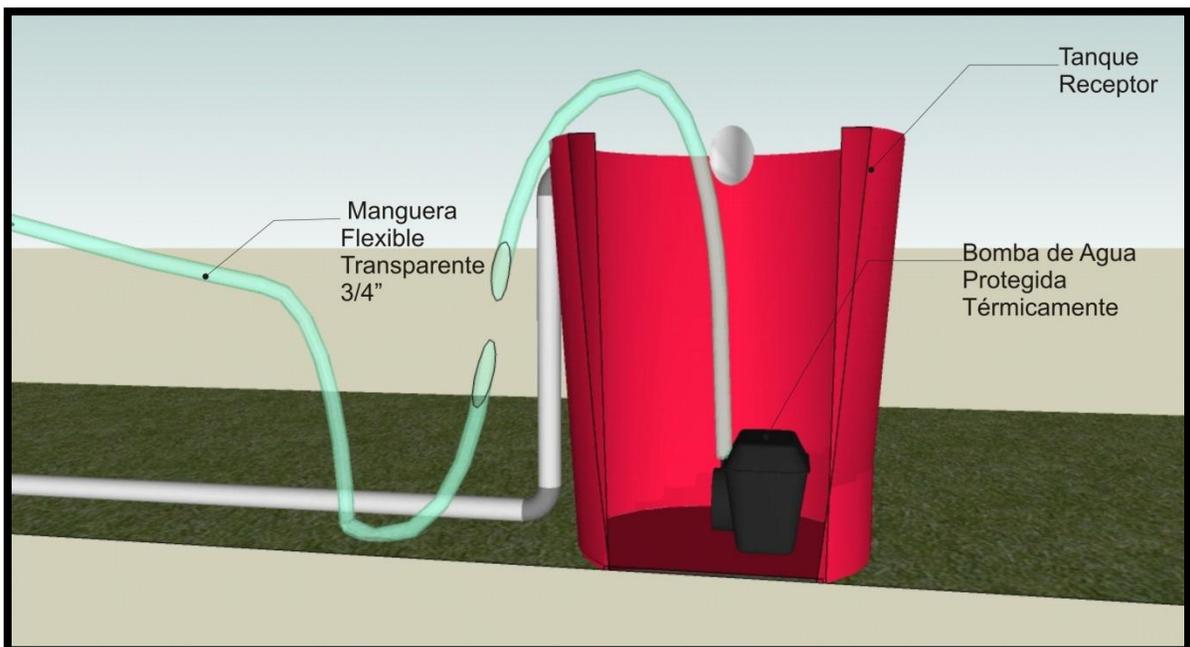


Figura 3. 21 Vista del Tanque receptor y bomba.

3.11. Evaluacion del funcionamiento del fotoreactor.

Para evaluar el funcionamiento de las condiciones experimentales apropiadas para la degradación, reducción o mineralización de un compuesto se han utilizado los diseños factoriales que son ampliamente usados en los experimentos en los que intervienen varios factores, para estudiar el efecto o conjunto de estos sobre una sola respuesta.

Se ha trabajado con tres variables para cada experimento, las cuales según las investigaciones bibliográficas contribuyen a determinar los efectos existentes sobre la degradación o reducción fotocatalítica, por lo tanto se han estudiado tres factores que son A, B, C.

Es necesario tener en cuenta que los resultados del experimento dependen de la condición climatológica, que es muy variable por su naturaleza, entonces, se han efectuado mediciones de diversos parámetros relacionados como son: % de Nubosidad, Velocidad de viento y Temperaturas de bulbo húmedo y bulbo seco.

3.11.1. Diseño del experimento para evaluar el efecto de factores sobre la degradación del azul de metileno.

El diseño experimental que se utilizó es un diseño factorial 2^3 , que contiene tres factores que son A, B, C cada uno con dos niveles, obteniéndose ocho combinaciones ($2^3=2*2*2=8$) con siete grados de libertad, estos grados de libertad se asocian con los efectos principales A, B, C y cuatro con las interacciones AB, AC, BC y ABC, uno para cada uno. Por lo tanto se realizaron 8 pruebas por experimento.

Las variables elegidas son tiempo de recirculación, pH inicial de la solución y adición de peróxido de hidrógeno, se presentan en la Tabla 3.7. El tiempo de recirculación se sometió a estudio para establecer la relación existente entre el porcentaje de degradación con respecto al tiempo de exposición solar. Por otro lado los valores de pH fueron establecidos con el propósito de explorar el comportamiento de la degradación del azul de metileno a pH bajos. Finalmente los porcentajes de adición de peróxido de hidrógeno se establecieron para observar la contribución de este agente oxidante en el proceso fotocatalítico. En la Tabla 3.8 y 3.9 están las representaciones de cada una de las corridas para los tres factores utilizando la simbología de símbolos y la simbología de valores altos y bajos.

Tabla 3. 8 Variables para diseño de experimento del tratamiento del azul de metileno.

FACTORES		Nivel bajo(-)	Nivel alto(+)
A	Tiempo de recirculación	60 min	180 min
B	pH inicial de la solución	5.3	2.0
C	Adición de H ₂ O ₂	0%	1%

El orden estándar de las combinaciones de tratamiento es:

- (1),a, b, ab, c, ac, bc y abc.

Tabla 3. 9 Representación de cada una de las corridas para los tres factores utilizando la simbología de símbolos "+" y "-" para indicar el nivel en que se encuentra cada una de las variables.

Corrida	A	B	C	Combinación de tratamiento
1	-	-	-	(1)
2	+	-	-	a
3		+	-	b
4	+	+	-	ab
5	-	-	+	c
6	+	-	+	ac
7	-	+	+	bc
8	+	+	+	abc

Tabla 3. 10 Representación de cada una de las corridas para los tres factores utilizando la sus respectivos valores altos y bajos de cada una de las variables y la concentración final de azul de metileno obtenida.

Corrida	Combinación de tratamiento	A Tiempo de recirculación (min)	B pH inicial	C Adición de H ₂ O ₂ (%)	C(ppm)	Valor promedio de parámetros físicos			
						% Nub	v.v km/h	Tbs °C	Tbh °C
1	(1)	60	5.3	0	2.500	75.0	1.2	30.5	30.5
2	a	180	5.3	0	0.056	66.7	1.5	30.8	28.0
3	b	60	2	0	1.930	20.0	1.0	26	21.7
4	ab	180	2	0	0.060	36.4	0.79	27.2	23.3
5	c	60	5.3	1	2.810	0.70	50.0	29.3	29.0
6	ac	180	5.3	1	1.170	0.74	75.0	27.9	24.8
7	bc	60	2	1	0.480	7.5	1.1	29.0	29.0
8	abc	180	2	1	0.000	6.7	1.0	29.3	29.0

La variable respuesta a obtener es la Concentración final de Azul de Metileno y se realizara su medición por medio de una técnica espectrofotométrica, ver sección 3.6.3.

La tabulación de los datos experimentales obtenidos en los ensayos efectuados para Azul de Metileno, se presentan en el Anexo 3.1.

3.11.2. Diseño del experimento para evaluar el efecto de factores sobre la reducción del cromo VI.

El diseño experimental que se utilizo es un diseño factorial 2^3 , que contiene tres factores que son A, B, C cada uno con dos niveles, obteniéndose ocho combinaciones ($2^3=2*2*2=8$) con siete grados de libertad, estos grados de libertad se asocian con los efectos principales A, B, C y cuatro con las interacciones AB, AC, BC y ABC, uno para cada uno. Por lo tanto se realizaran 8 pruebas por experimento.

Las variables elegidas se presentan en la Tabla 3.10 y son tiempo de recirculación, concentración inicial de la solución y adición de Etanol. El tiempo de recirculación se sometió a estudio para establecer la relación existente entre el tiempo de exposición solar y el porcentaje de reducción del Cromo IV a cromo III. Por otro lado los valores de variación de concentraciones iniciales fueron establecidos con el propósito de evaluar los niveles de eliminación alcanzables por esta técnica. Finalmente los porcentajes de adición de etanol se establecieron tomando en cuenta que la naturaleza de esta reacción es un proceso químico de oxidación-reducción por lo que es necesario estudiar posteriormente el efecto de la presencia de esta especie reductora en el tratamiento del Cromo VI. En la Tabla 3.11 y 3.12 están las representaciones de cada una de las corridas para los tres factores utilizando la simbología de símbolos y la simbología con sus valores altos y bajos.

Tabla 3. 11 Variables para diseño de experimentos De Cromo (VI) en agua

FACTORES		Nivel bajo(-)	Nivel alto(+)
A	Tiempo de recirculación	60 min	240 min
B	Concentración inicial de la solución	50 ppm	100 ppm
C	Adición de etanol	1%	2%

El orden estándar de las combinaciones de tratamiento es:

- (1), a, b, ab, c, ac, bc y abc.

Tabla 3. 12 Representación de cada una de las corridas utilizando la simbología de símbolos "+" y "-" para indicar el nivel en que se encuentra cada una de las variables.

Corrida	A	B	C	Combinación de tratamiento
1	-	-	-	(1)
2	+	-	-	a
3		+	-	b
4	+	+	-	ab
5	-	-	+	c
6	+	-	+	ac
7	-	+	+	bc
8	+	+	+	abc

Tabla 3. 13 Representación de cada una de las corridas para los tres factores utilizando sus respectivos valores correspondientes a los niveles altos y bajos de cada una de las variables y presentando la concentración final obtenida en cada experimento.

Corrida	Combinación de tratamiento	A Tiempo de recirculación (min)	B Concentración inicial (ppm)	C Adición de Etanol (%)	Valor promedio de parámetros físicos			
					% Nub	v.v km/h	Tbs °C	Tbh °C
1	(1)	60	50	24.50	25	1.35	29.5	31
2	A	240	50	14.21	15.8	1.45	29.5	27.8
3	B	60	100	46.94	5.0	0.0	21.0	21.0
4	Ab	240	100	29.59	7.5	0.55	25.5	24.0
5	C	60	50	18.35	2.65	0.00	30.0	24.0
6	Ac	240	50	12.17	2.1	0.4	29.6	23.8
7	Bc	60	100	47.59	1.1	5.0	22.0	21.0
8	Abc	240	100	26.16	1.30	4.60	28.4	22.2

La variable respuesta a obtener es la Concentración final de Cromo VI y se realizara su medición por medio de una técnica espectrofotometrica, ver sección 3.6.3.

La tabulación de los datos experimentales obtenidos en los ensayos efectuados para Cromo VI, se presentan en el Anexo 3.1.

3.12. Técnica de análisis uv/visible para medición de la variable respuesta del Azul de metileno y del Cromo VI.

La espectrofotometría se refiere a métodos cuantitativos de análisis químico que utilizan la luz para medir la concentración de las sustancias químicas. Se conocen como espectrofotometría de adsorción visible (colorimetría), ultravioleta, infrarroja.

3.12.1. Ley De Bourguer-Lambert-Beer

Bourguer, Lambert y Beer establecieron relaciones de la variación de la intensidad de luz transmitida por una muestra con el espesor o con la concentración de ella, para materiales translúcidos. Estas relaciones se conocen como la ley de Bourguer-Lambert-Beer. O la ley general de la espectrofotometría que permite hallar la concentración de una especie química a partir de la medida de la intensidad de luz adsorbida por la muestra. Esta ley se puede expresar en términos de potencia de luz o de intensidad de luz, asumiendo luz monocromática, como $I_t/I_0 = 10^{-abc}$. I_t es la intensidad de la luz transmitida, I_0 es la intensidad de luz que proviene de la fuente, a , el coeficiente de absorptividad molar, b la longitud de trayectoria del haz a través de la muestra.

La relación I_t/I_0 se conoce como transmitancia T , y es la medida primaria que se realiza en los instrumentos para medir la absorción de luz por parte de una muestra. Normalmente se expresa en forma porcentual y se llama porcentaje de transmitancia. La luz adsorbida sería la diferencia entre la intensidad de luz incidente y la intensidad transmitida después de pasar a través de la muestra.

Cuando se toma el logaritmo decimal negativo de la relación I_t/I_0 (ver ecuación 3.1), entonces:

$$-\log I_t/I_0 = -\log T \quad (\text{ecuación 3.1})$$

Relación que representa la cantidad de luz adsorbida por la muestra. Esta relación recibe el nombre de absorbancia y se designa por A . Obsérvese que a diferencia de la transmitancia, la absorbancia aumenta a medida que aumenta la atenuación del haz.

La ley de Bouguer-Lambert-Beer se puede escribir de las siguientes formas mostradas en las ecuaciones 3.2 y 3.3:

$$I_t/I_0 = 10^{-abC} \quad (\text{ecuación 3.2})$$

$$-\log T = -abC \quad (\text{ecuación 3.3})$$

$$-\log T = A = abC$$

Donde:

C es la concentración del soluto, a , el coeficiente de absorptividad molar y b la absorbancia es adimensional.

El coeficiente de absortividad molar es función de la longitud de onda (ver ecuación 3.4), el índice de refracción de la solución y es característico de cada sistema soluto-solvente, es una propiedad intensiva, no depende de la concentración y representa la absorción de luz por mol de soluto para una longitud de onda. Al no conocer el peso molecular de la sustancia de ley de Beer se puede expresar como:

$$A=abC \quad (\text{ecuación 3.4})$$

Donde **a**, el coeficiente de absortividad molar y sus unidades depende de las unidades de concentración utilizadas, que pueden estar en g/L o g/100 mL. A continuación en las figuras 3.12 y 3.13 está la representación de la ley de Beer:

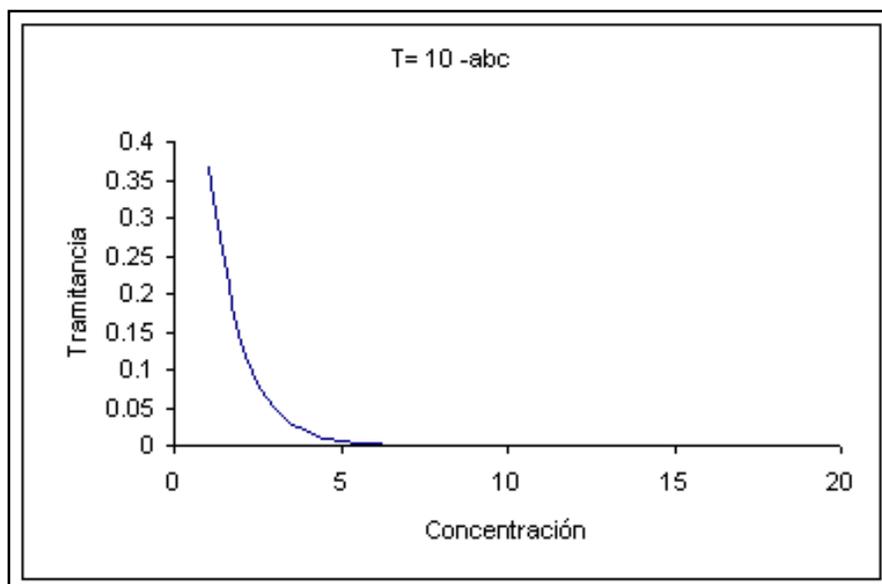


Figura 3. 22 Curva de Tramitancia vrs Concentración según Ley de Bouguer-Lambert-Beer

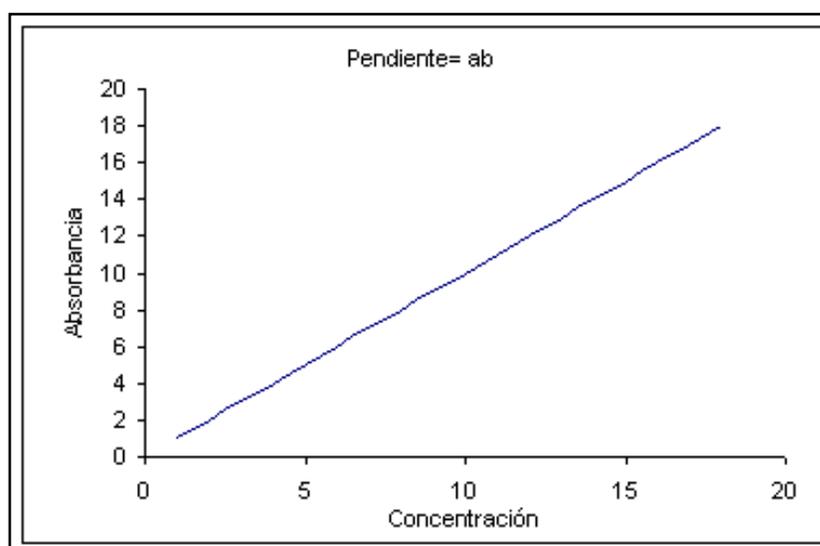


Figura 3. 23 Curva de Absorbancia vrs Concentración según Ley de Bouguer-Lambert-Beer

El registro de la variación del coeficiente de absorptividad molar, o de absorbancia, o de transmitancia, en función de la longitud de onda da origen al espectro o curva espectral que indica las características de adsorción de la sustancia con relación a la longitud de onda. En ocasiones el espectro de absorción, o en función de la transmitancia, llamándose el espectro de transmisión. Se igual forma cuando se registra la emisión de radiación los espectros se denominan espectros de emisión o espectros de fluorescencia.

3.12.2. Fundamentos de Espectrofotometría

● La radiación Electromagnética y su Interacción con la Materia:

Los modelos explicativos de la estructura de la materia que tienen como fundamento las características ondulatorias de las partículas que la constituyen proporcionan un marco de referencia para describir las interacciones entre la radiación electromagnética y la materia. Estas interacciones son el fundamento de las aplicaciones espectroscópicas. En algún medio material la interacción entre los campos eléctricos y magnéticos que existen en la materia y los correspondientes de la radiación pueden llegar a reducir esa velocidad de propagación, por ello sólo en el vacío se observa la velocidad máxima. Si asignamos una longitud de onda característica a cada tipo de radiación, la propagación de esa onda se hará con una frecuencia tal que al multiplicarla por su longitud debe darnos la velocidad de propagación. Esto es $c = \lambda\nu$, donde λ es la longitud de onda y ν es la frecuencia de esa onda. c (o $2.99792458E8$ m/s) es la velocidad de luz en el vacío. La energía asociada con cada onda, se obtienen mediante la ecuación de Plank que se muestra en la ecuación 3.5:

$$E = h\nu \quad (\text{ecuación 3.5})$$

● Absorción y Emisión de radiación por Parte de la Materia:

Una descripción simple de la estructura de la materia permita explicar los enlaces entre los átomos para formar moléculas en términos de la localización de ciertas partículas subatómicas. Estas partículas evidencian sus características ondulatorias ya que interactúan con la radiación electromagnética. La molécula en forma estable bajo las condiciones ambientales corrientes se encuentra en un determinado nivel energético. Si se logra hacer incidir sobre la molécula un fotón de radiación electromagnética con energía apropiada, la molécula aumenta su contenido energético absorbiendo el fotón. Entonces la molécula pasa a un estado excitado. La molécula energizada se encuentra en un estado que no es estable en condiciones ambientales corrientes y regresa a la condición estable y para lograrlo emite un fotón con la energía que logró excitarla antes.

3.12.3. Aplicaciones de la Espectrofotometría Visible y Ultravioleta.

La espectrofotometría es de gran utilidad en el análisis de especies químicas sobre todo en la química analítica y en bioquímica se utiliza por ejemplo para:

1. Identificar compuestos por su espectro de absorción.
2. Conocer la concentración de un compuesto en una disolución.
3. Determinar la glucosa en sangre en un laboratorio de análisis químico.
4. Seguir el curso de reacciones químicas y enzimáticas.

En este trabajo, el seguimiento de la concentración de los compuestos químicos (Azul de Metileno y Cromo VI) tratados fotocatalíticamente ha sido realizado por la técnica de análisis espectrofotométrico UV/visible.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO Y LA REDUCCIÓN DE CROMO VI.

4.1. Análisis de funcionamiento del reactor para la degradación del azul de metileno

En la figura 4.1 se presentan los resultados de los ensayos de la degradación con el tiempo de Azul de Metileno, a diferentes valores de pH inicial de la solución y concentraciones de peróxido de hidrógeno.

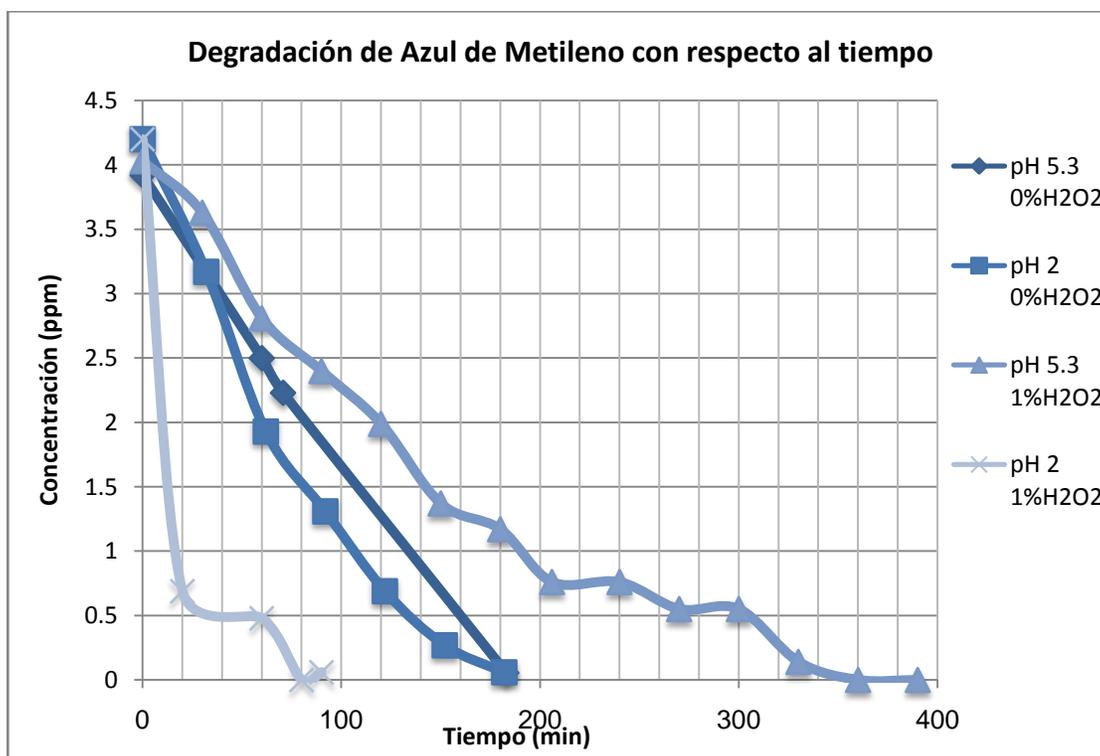


Figura 4. 1 Degradación del Azul de Metileno vrs tiempo, a diferentes valores de pH y Adición de H₂O₂.

Donde se puede observar claramente que en todas las combinaciones de tratamientos de las variables, pH inicial de la solución y adición de peróxido de hidrógeno, existe una tendencia que indica que la concentración de Azul de Metileno disminuye a medida aumenta el tiempo de recirculación. También se observa una diferencia en la disminución de la concentración de Azul de Metileno con el tiempo de recirculación entre las distintas combinaciones de tratamientos de las variables, pH inicial de la solución y adición de peróxido de hidrógeno.

4.1.1. Análisis de la significancia de los factores sobre la disminución de la concentración de Azul de Metileno.

El estudio de la significancia del efecto de los factores sobre la disminución de la concentración de azul de metileno se hará a través de análisis descriptivo y de análisis cuantitativo. El análisis descriptivo se valdrá de la observación de los siguientes gráficos: i) Gráfico de probabilidad normal de los efectos (prueba de Daniel, como se describe en Anexo 4.1); y ii) Gráfico de Pareto de efectos.

El análisis cuantitativo se hará a través de un ANOVA (Análisis de la Varianza) en el que de forma cuantitativa se reparte la variabilidad de la Concentración de azul de metileno en porciones separadas de acuerdo al efecto de cada uno de los factores. Probando la significancia estadística de cada efecto a través de la comparación de la media cuadrada contra un estimado del error experimental.

a) ANALISIS CUALITATIVO

Las figuras 4.2, 4.3 y 4.4 muestran la significancia de los efectos de los factores sobre la disminución en la concentración del azul de metileno en las muestras de agua .

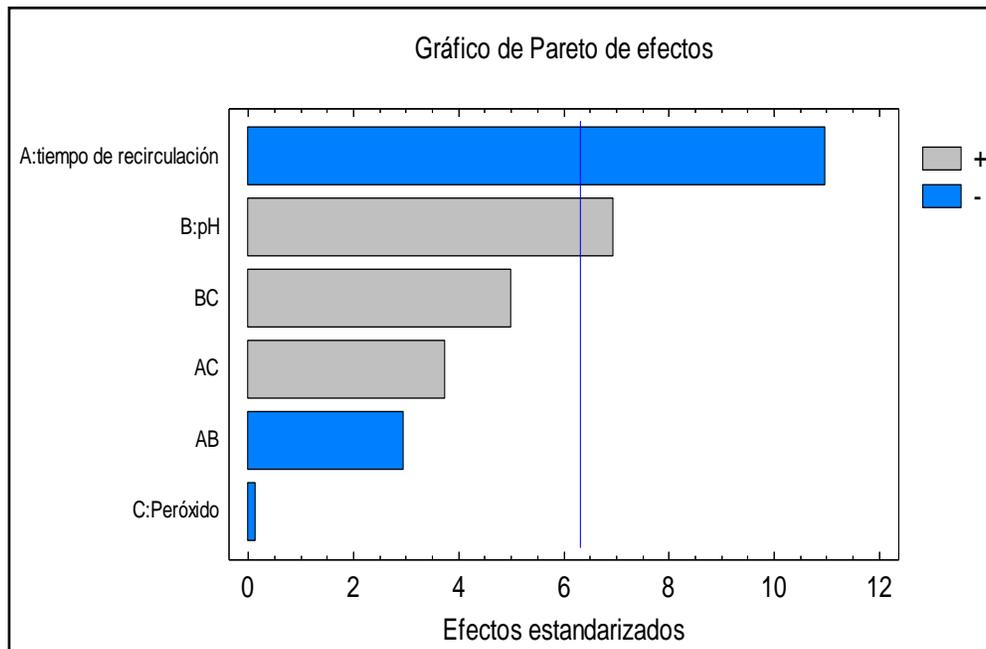


Figura 4. 2 Gráfico de Pareto de los efectos para la concentración de azul de metileno.

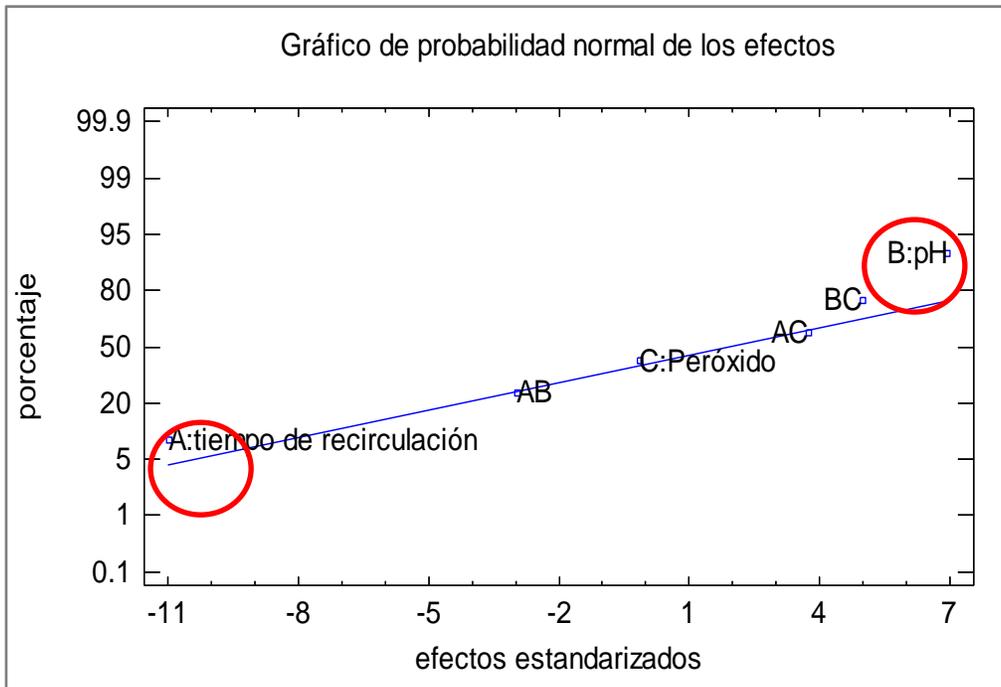


Figura 4. 3 Gráfico de Probabilidad Normal de los efectos para la concentración de azul de metileno.

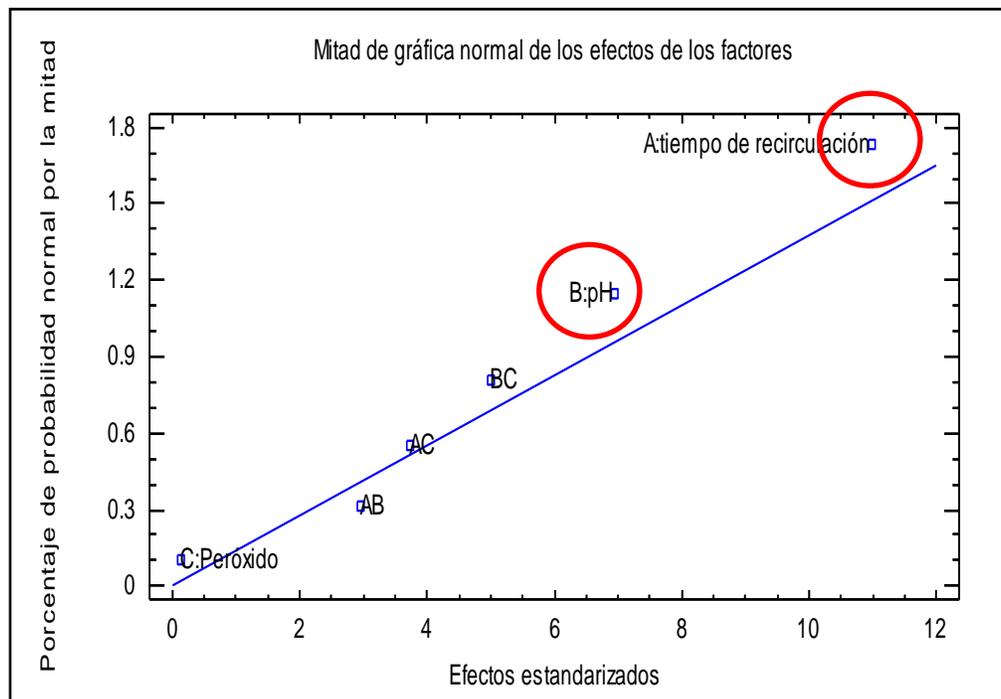


Figura 4. 4 Gráfico de Probabilidad Normal por la mitad de los efectos para la concentración de azul de metileno.

En la Tabla 4.1 se presenta la estimación de los efectos incluyendo sus interacciones sobre la concentración de azul de metileno.

Tabla 4. 1 Estimación de los efectos sobre la concentración de azul de metileno (ppm)

Efectos	Estimación	Intervalos de confianza	F.I.V
promedio	1.12575	+/- 0.462482	
A:tiempo de recirculación	-1.6085	+/- 0.924965	1.0
B:pH	1.0165	+/- 0.924965	1.0
C:Peróxido	-0.0215	+/- 0.924965	1.0
AB	-0.4335	+/- 0.924965	1.0
AC	0.5485	+/- 0.924965	1.0
BC	0.7335	+/- 0.924965	1.0

Como puede observarse gráficamente los efectos significativos pueden ubicarse en los factores tiempo de recirculación (A) y pH inicial de la solución (B). No se observa que los factores de interacción y el factor adición de peróxido de hidrógeno ejerzan un efecto significativo sobre la disminución de la concentración del azul de metileno.

b) ANALISIS CUANTITATIVO

En la Tabla 4.2 se presenta el análisis de la varianza para el estudio del efecto de los factores: Tiempo de recirculación, pH inicial de la solución, adición de peróxido de hidrógeno y las interacciones de orden dos de estos factores sobre la disminución en la concentración de azul de metileno.

Tabla 4. 2 Análisis de la Varianza para la Concentración de Azul de Metileno

Factor	Suma de Cuadrados	df	Media Cuadrada	F-Calculado	P-Valores
A:Tiempo de recirculación	5.17454	1	5.17454	120.55	0.0578
B:pH Inicial de la solución	2.06654	1	2.06654	48.14	0.0911
C:Adicion de H₂O₂	0.0009245	1	0.0009245	0.02	0.9072
AB	0.375845	1	0.375845	8.76	0.2075
AC	0.601705	1	0.601705	14.02	0.1662
BC	1.07604	1	1.07604	25.07	0.1255
Error total	0.0429245	1	0.0429245		
Total (corr.)	9.33853	7			

Como puede observarse, en este caso los efectos de los factores tiempo de recirculación y pH inicial de la solución tienen P-valores menores de 0.10, indicando que estos son significativamente diferentes de cero, a un nivel de confianza del 90%.

Dado que tanto el análisis cualitativo como el cuantitativo proporcionan evidencia que los factores tiempo de recirculación y pH inicial de la solución ejercen un efecto significativo sobre la concentración de azul de metileno al 10% de significancia, se decide realizar la descripción y la validación del análisis de comportamiento de los efectos, incluyendo solamente a dichos factores significativos.

En la figura 4.5 se presenta el comportamiento de la concentración de azul de metileno con respecto a los niveles de los factores tiempo de recirculación y pH inicial de la solución. En las Tablas 4.3 y 4.4 se presentan, respectivamente, la estimación de los efectos de los factores y el análisis de la varianza, en los que se ha tomado en cuenta, únicamente, los efectos de los factores significativos al 10% que son tiempo de recirculación y pH inicial de la solución.

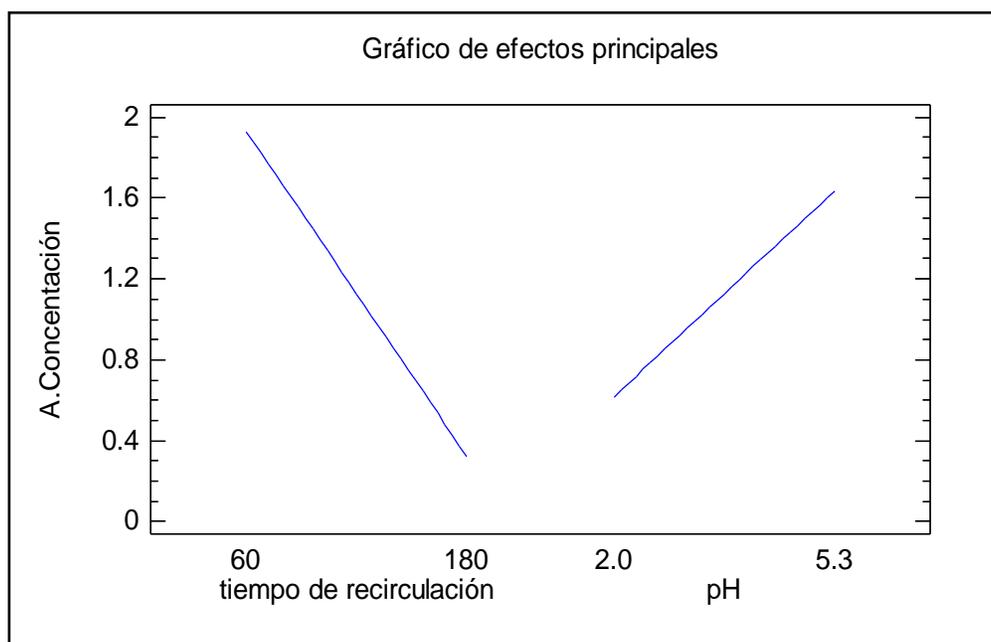


Figura 4. 5 Gráfico de los Efectos Principales para la Concentración de Azul de Metileno.

Tabla 4. 3 Estimación de los efectos de los factores para la concentración de azul de metileno (ppm)

Efectos	Estimación	Intervalos de confianza	F.I.V
promedio	1.12575	+/- 0.461426	
A:tiempo de recirculación	-1.6085	+/- 0.922851	1.0
B:pH	1.0165	+/- 0.922851	1.0

Tabla 4. 4 Análisis de varianza para la concentración del Azul de Metileno.

Factor	Suma de Cuadrados	df	Media Cuadrada	F- Calculado	P-Valores
A:Tiempo de recirculación	5.17454	1	5.17454	12.34	0.0171
B:pH Inicial	2.06654	1	2.06654	4.93	0.0772
Error total	2.09744	5	0.419488		
Total (corr.)	9.33853	7			

Como puede observarse de la figura 4.5 la concentración de Azul de Metileno tiende a la disminución en la medida que aumentan los niveles del tiempo de recirculación y disminuyen los niveles de pH inicial de la solución. La pendiente de la línea, puede ser un indicador de la mayor influencia de los efectos, y se observa, en este caso, que el tiempo de recirculación presenta una mayor pendiente. Lo que también se puede concluir del análisis de varianza ya que el efecto del tiempo de recirculación es significativo tanto al 10% como al 5%.

c) VERIFICACIÓN DEL DIAGNÓSTICO

Del análisis anterior se obtiene que los únicos efectos significativos para la concentración de azul de metileno son el **tiempo de recirculación** = -1.6085 y el **pH inicial de la solución** = 1.0165 (ver Tabla 5.9). Por lo tanto las concentraciones de azul de metileno estimadas estarán dadas por la ecuación 4.1:

$$C_{(ppm)} = 1.12575 - 0.80425 * t - 0.50825 * pH \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

Donde los valores de las variables están especificados en sus unidades originales de la siguiente forma:

C = Concentración de Azul de Metileno (ppm)

t = tiempo de recirculación

pH= pH inicial de la solución

En la Tabla 4.5, se presentan los valores de las concentraciones generadas a partir de la ecua. 4.1 y los residuos para las 8 observaciones.

Tabla 4. 5 Residuos para el Análisis de resultados de Azul de Metileno

Valores Observados	valores predichos	residuos
1.93	1.42175	0.50825
0.06	-0.18675	0.24675
2.50	2.43825	0.06175
0.056	0.82975	-0.77375
0.48	1.42175	-0.94175
0.00	-0.18675	0.18675
2.81	2.43825	0.37175
1.17	0.82975	0.34025

El coeficiente de determinación, R-cuadrado, tiene un valor de 77.5399%, este estadístico indica que el modelo ajustado en base a los factores tiempo de recirculación y pH inicial de la solución explica en promedio el 77.54% de la variabilidad en la concentración de azul de metileno. El error estándar de la estimación muestra que la desviación estándar del error experimental es de 0.6477, y el error absoluto medio, que es el promedio de los valores absolutos de los residuos del modelo, es de 0.4289. El primero es usado para construir intervalos de predicción para la respuesta y el segundo indica el error medio de predicción de la respuesta observada al usar el modelo ajustado.

En la figura 4.6 se muestra la gráfica de probabilidad normal de los residuos y en la Tabla 4.6 se presentan los estadísticos de la distribución de los residuos.

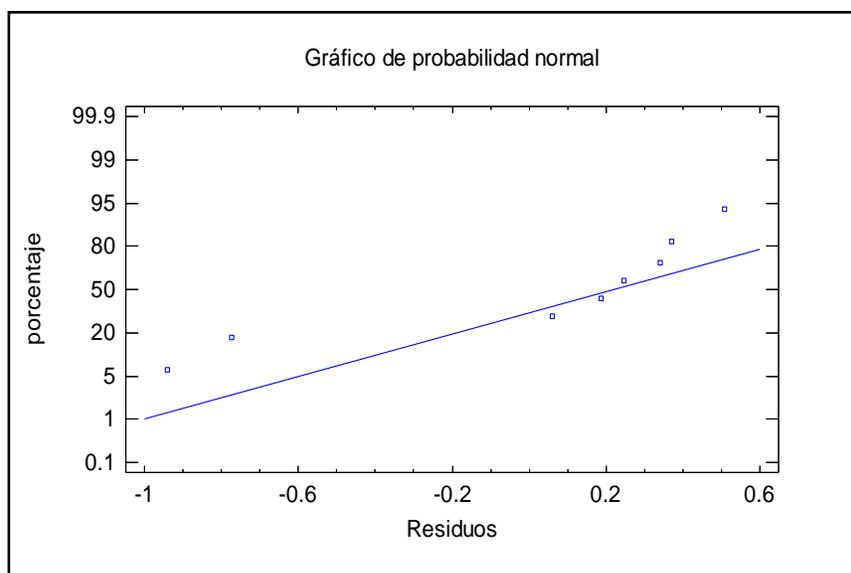


Figura 4. 6 Gráfica de Probabilidad Normal de los Residuos.

Tabla 4. 6 Sumario de estadísticos de los residuos

Conteo	8
Promedio	0.0
Desviación estándar	0.547389
Coef. de variación	-7.88871E18%
Mínimo	-0.94175
Máximo	0.50825
Rango	1.45
Coef. de asimetría	-1.41425
Coef. de curtosis	-0.0748386

Los puntos de la gráfica 4.6 y los valores de los coeficientes de curtosis y asimetría estandarizados de la Tabla 4.6, indican que es aceptable la distribución normal de los residuos.

De acuerdo al test Estadístico de Durbin-Watson para los residuos, la probabilidad de ocurrencia del estadístico de Durbin Watson ($D.W = 1.01916$) es de 0.1108, lo que indica que no existe ninguna correlación significativa de los residuos a un nivel significancia del 5%.

El gráfico 4.7 presenta el comportamiento de los residuos contra los valores predichos, observándose una distribución aleatoria de puntos.

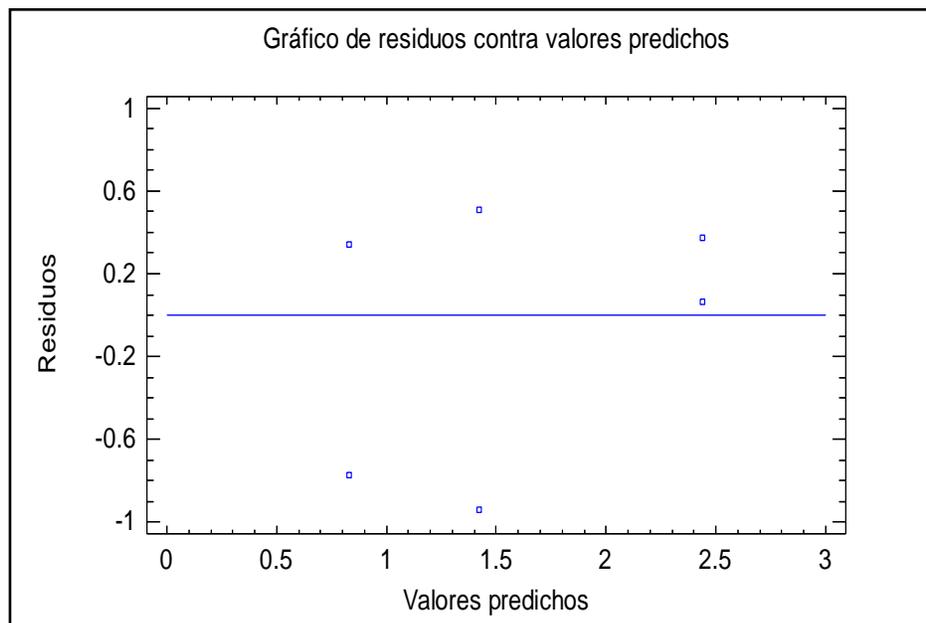


Figura 4. 7 Gráfica de Residuos contra los valores predichos.

Ambas pruebas brindan el apoyo a la conclusión de que el **tiempo de recirculación** y el **pH inicial de la solución** son los únicos efectos significativos al 10% y que se satisfacen los supuestos fundamentales del análisis.

4.1.2. Superficie Respuesta estimada para Azul de Metileno

La gráfica 4.8 indica que si se quiere minimizar la concentración de azul de metileno, la variable tiempo de recirculación debe estar a un nivel alto y la variable pH a un nivel bajo.

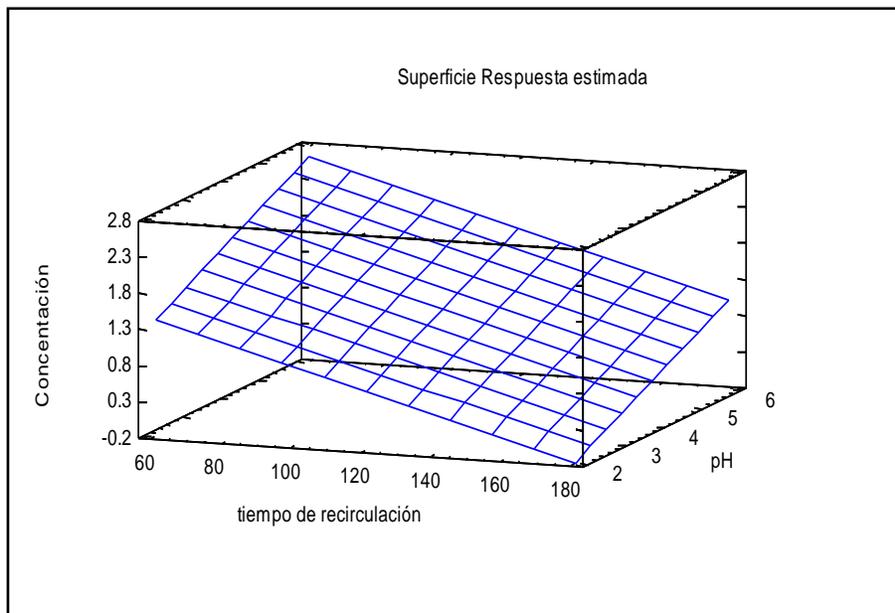


Figura 4. 8 Gráfico de Superficie respuesta para la concentración de azul de metileno, cuando la adición de peróxido de hidrógeno es igual a cero.

4.2. Análisis de funcionamiento del reactor para la reducción del cromo VI a cromo III.

En la figura 4.9 se presentan los resultados de los ensayos de la reducción con el tiempo de Cromo VI a Cromo III, a diferentes concentraciones iniciales de la solución y a diferentes porcentajes de adición de etanol.

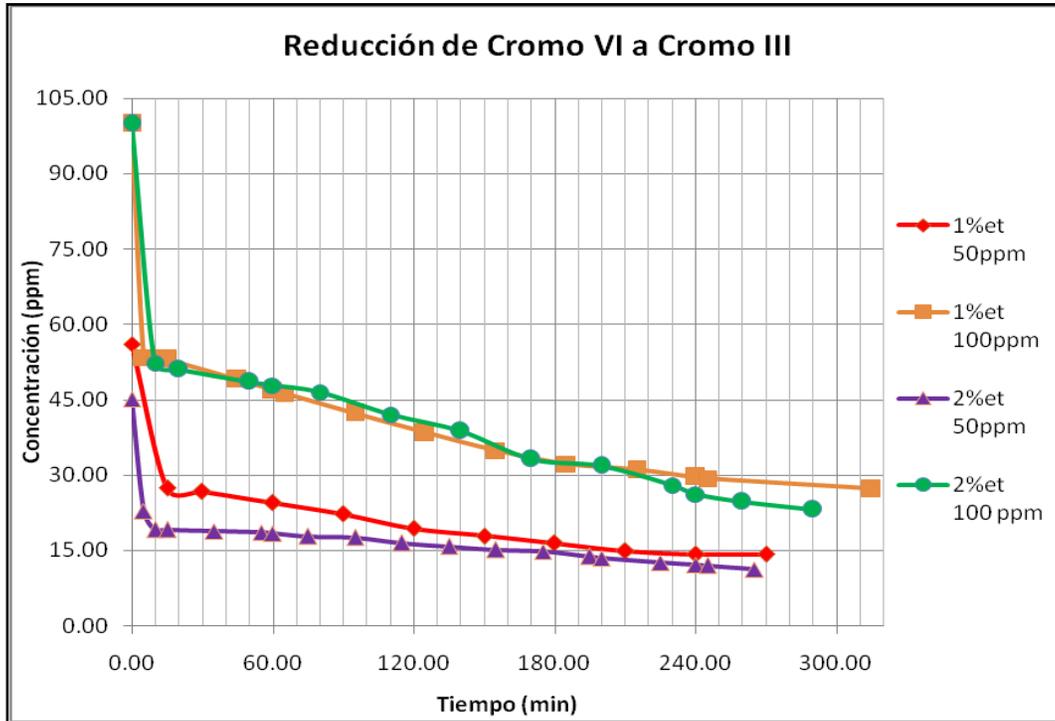


Figura 4. 9 Reducción con el tiempo de Cromo VI a Cromo III a diferentes concentraciones iniciales de la solución y a diferentes porcentajes de adición de etanol.

Donde se puede observar claramente que en todas las combinaciones de tratamientos de las variables concentraciones iniciales de la solución y porcentajes de adición de etanol, existe una tendencia que indica que la reducción de Cromo VI a Cromo III con el tiempo, a diferentes concentraciones iniciales de la solución y a diferentes porcentajes de adición de etanol aumenta a medida aumenta el tiempo de recirculación.

También se observa una diferencia en la disminución de la concentración de Cromo VI con el tiempo de recirculación entre las distintas combinaciones de tratamientos de las variables concentraciones iniciales de la solución y porcentajes de adición de etanol.

4.2.1. Análisis de la significancia de los factores sobre la disminución de la concentración de Cromo VI

El estudio de la significancia del efecto de los factores sobre la disminución de la concentración de Cromo VI se hará a través de análisis descriptivo y de análisis cuantitativo. El análisis descriptivo se valdrá de la observación de los siguientes gráficos: i) Gráfico de probabilidad normal de los efectos (prueba de Daniel, como se describe en Anexo 4.1); ii) Gráfico de Pareto de efectos.

El análisis cuantitativo se hará a través de un ANOVA (Análisis de la Varianza) en el que de forma cuantitativa se reparte la variabilidad de la Concentración de Cromo VI en porciones separadas de acuerdo al efecto de cada uno de los factores. Probando la significancia estadística de cada efecto a través de la comparación de la media cuadrada contra un estimado del error experimental.

a) ANALISIS CUANLITATIVO

Los gráficos 4.10, 4.11 y 4.12 muestran la significancia de los efectos de los factores sobre la disminución en la concentración de Cromo VI en las muestras de agua.

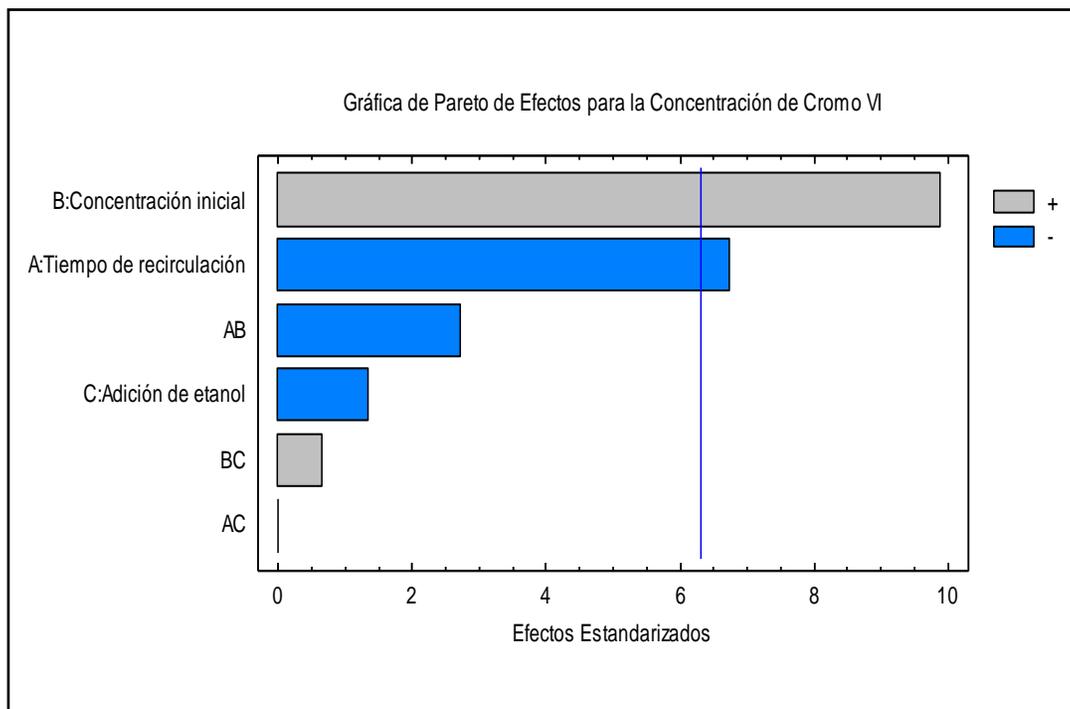


Figura 4. 10 Gráfico de Pareto de los efectos para la concentración de Cromo VI.

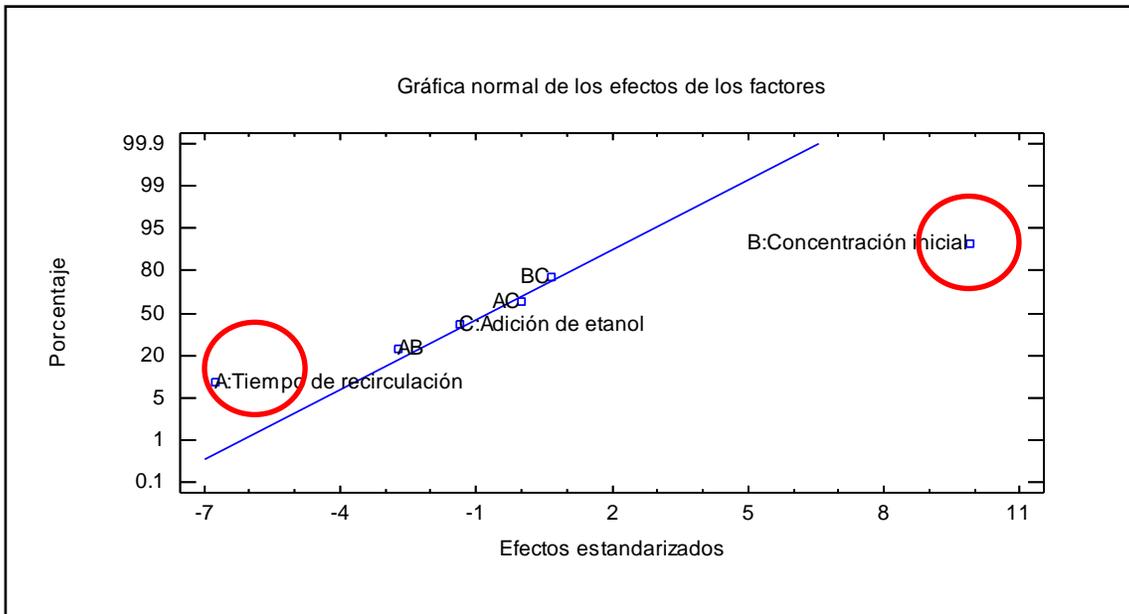


Figura 4. 11 Gráfico de Probabilidad Normal de los efectos para la concentración de Cromo VI.

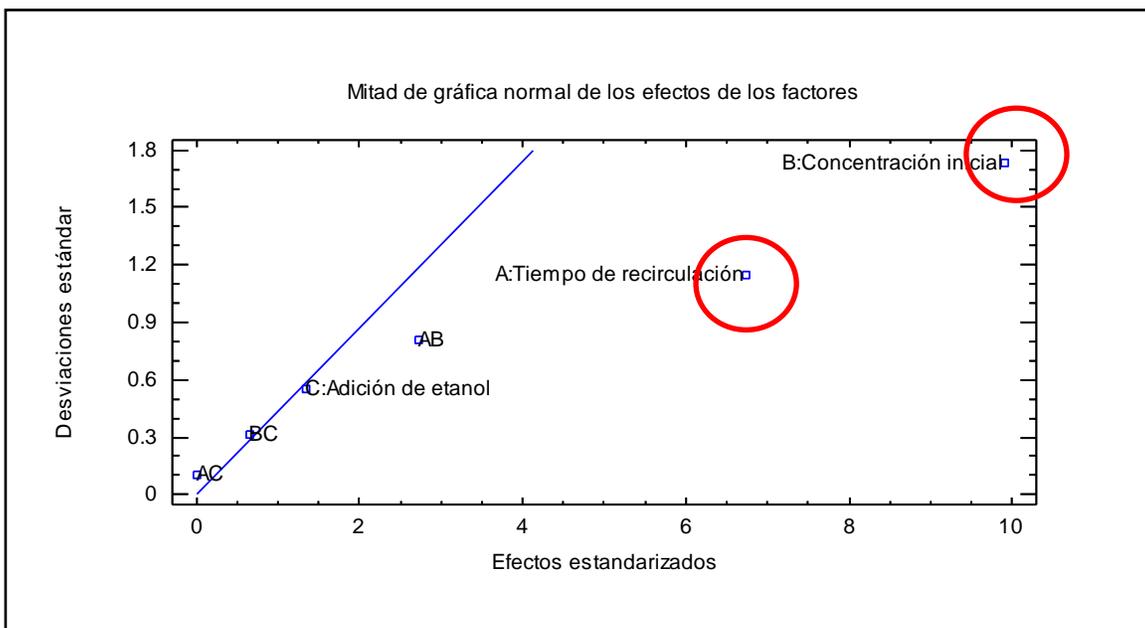


Figura 4. 12 Gráfico de Probabilidad Normal por la mitad de los efectos para la concentración de Cromo VI.

En la Tabla 4.7 se presenta la estimación de los efectos incluyendo sus interacciones sobre la concentración de Cromo VI.

Tabla 4. 7 Estimación de los efectos sobre la concentración de Cromo VI (ppm)

Efectos	Estimación	Intervalos de confianza	F.I.V.
Promedio	27.4387	+/- 13.008	
A:Tiempo de recirculación	-13.8125	+/- 26.016	1.0
B:Concentración inicial	20.2625	+/- 26.016	1.0
C:Adición de etanol	-2.7425	+/- 26.016	1.0
AB	-5.5775	+/- 26.016	1.0
AC	0.0075	+/- 26.016	1.0
BC	1.3525	+/- 26.016	1.0

Con un Intervalo de confianza del 95.0 % y con un error total del 1 d.f. (t = 12.7062)

Como puede observarse gráficamente los efectos significativos pueden ubicarse en los factores tiempo de recirculación (A) y concentración inicial de la solución (B). No se observa que los factores de interacción y el factor adición de etanol ejerzan un efecto significativo sobre la disminución de la concentración del Cromo VI.

b) ANALISIS CUANTITATIVO.

En la Tabla 4.8 se presenta el análisis de la varianza para el estudio del efecto de los factores: Tiempo de recirculación, concentración inicial de la solución, adición de etanol y las interacciones de orden dos de estos factores sobre la disminución en la concentración de Cromo VI.

Tabla 4. 8 Análisis de la Varianza para la Concentración de Cromo VI

Factor	Suma de Cuadrados	df	Media Cuadrada	F- Calculado	P-Valores
A:Tiempo de recirculación	381.57	1	381.57	45.51	0.0937
B:Concentración inicial	821.138	1	821.138	97.94	0.0641
C:Adición de etanol	15.0426	1	15.0426	1.79	0.4083
AB	62.217	1	62.217	7.42	0.2240
AC	0.0001125	1	0.0001125	0.00	0.9977
BC	3.65851	1	3.65851	0.44	0.6284
Total error	8.38451	1	8.38451		
Total (corr.)	1292.01	7			

Como puede observarse, en este caso los efectos de los factores tiempo de recirculación y concentración inicial de la solución tienen P-valores menores de 0.10, indicando que estos son significativamente diferentes de cero, a un nivel de confianza del 90%.

Dado que tanto el análisis cualitativo como el cuantitativo proporcionan evidencia que los factores tiempo de recirculación y concentración inicial de la solución ejercen un efecto significativo sobre la concentración de Cromo VI al 10% de significancia, se decide realizar la descripción y la validación del análisis de comportamiento de los efectos, incluyendo solamente a dichos factores significativos.

En la figura 4.13 se presenta el comportamiento de la concentración de Cromo VI con respecto a los niveles de los factores tiempo de recirculación y concentración inicial de la solución. En las Tablas 4.9 y 4.10 se presentan, respectivamente, la estimación de los efectos de los factores y el análisis de la varianza, en los que se ha tomado en cuenta, únicamente, los efectos de los factores significativos al 10% que son tiempo de recirculación y concentración inicial de la solución.

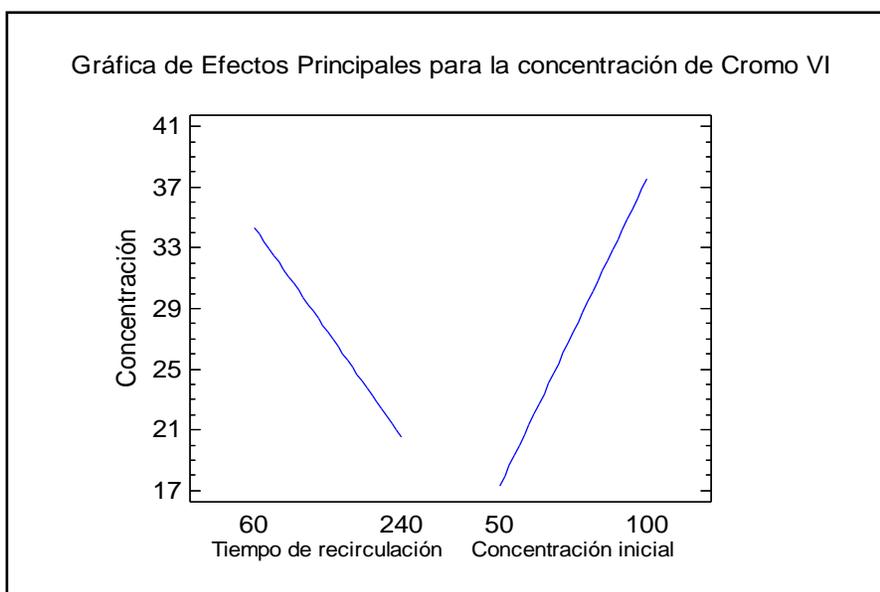


Figura 4. 13 Grafico de los Efectos Principales para la Concentración de Cromo VI.

Tabla 4. 9 Estimación de los efectos para la concentración de Cromo VI (ppm)

Efectos	Estimación	Intervalos de confianza	F.I.V.
promedio	27.4387	+/- 3.84092	
A:Tiempo de recirculación	-13.8125	+/- 7.68184	1.0
B:Concentración inicial	20.2625	+/- 7.68184	1.0

Los intervalos de confianza al 95% están basados en el error total con 5 d.f. ($t=2.57059$)

Tabla 4. 10 Análisis de varianza para la Concentración de Cromo VI

Factor	Suma de Cuadrados	df	Media Cuadrada	F- Calculado	P-Valores
A:Tiempo de recirculación	381.57	1	381.57	21.36	0.0057
B:Concentración inicial	821.138	1	821.138	45.97	0.0011
Total error	89.3028	5	17.8606		
Total (corr.)	1292.01	7			

Como puede observarse de la figura 4.13 la concentración de Cromo VI tiende a la disminución en la medida que aumentan los niveles del tiempo de recirculación y disminuyen los niveles de concentración inicial de la solución. La pendiente de la línea, puede ser un indicador de la mayor influencia de los efectos, y se observa, en este caso, la concentración inicial de la solución presenta una mayor pendiente.

d) VERIFICACIÓN DEL DIAGNÓSTICO

Del análisis anterior se obtiene que los únicos efectos significativos para la concentración de Cromo VI son el **tiempo de recirculación** = -13.8125 y la **concentración inicial de la solución** = 20.2625 (ver Tabla 5.18). Por lo tanto las concentraciones de Cromo VI estimadas estarán dadas por ecuación 4.2:

$$C_{(ppm)} = 27.4387 - 6.90625 * t + 10.1313 * C_o \quad (\text{Ecuación 4.2})$$

Donde los valores de las variables están especificados en sus unidades originales de la siguiente forma:

C = Concentración de Cromo VI (ppm)

t = tiempo de recirculación

C_o = concentración inicial de la solución

En la Tabla 4.11, se presentan los valores de las concentraciones generadas a partir de la ecua. 4.2 y los residuos para las 8 observaciones.

Tabla 4. 11 Resultados generados para la concentración de Cromo VI.

Corrida	Valor		Residuos	L.C inferior 95.0%	L.C Superior 95.0%
	Observado	Generado		Media	Media
1	12.17	10.4012	1.76875	3.74858	17.0539
2	29.59	30.6638	-1.07375	24.0111	37.3164
3	24.5	24.2137	0.28625	17.5611	30.8664
4	18.35	24.2137	-5.86375	17.5611	30.8664
5	46.94	44.4763	2.46375	37.8236	51.1289
6	26.16	30.6638	-4.50375	24.0111	37.3164
7	47.59	44.4763	3.11375	37.8236	51.1289
8	14.21	10.4012	3.80875	3.74858	17.0539

El coeficiente de determinación, R-cuadrado, tiene un valor de 93.0881 %, este estadístico indica que el modelo ajustado en base a los factores tiempo de recirculación y concentración inicial de la solución explica en promedio el 93.09% de la variabilidad en la concentración de Cromo VI. El error estándar de la estimación muestra que la desviación estándar del error experimental es de 4.22617, y el error absoluto medio, que es el promedio de los valores absolutos de los residuos del modelo, es de 2.86031. El primero es usado para construir intervalos de predicción para la respuesta y el segundo indica el error medio de predicción de la respuesta observada al usar el modelo ajustado.

En la figura 4.14 se muestra la gráfica de probabilidad normal de los residuos y en la Tabla 4.12 se presentan los estadísticos de la distribución de los residuos.

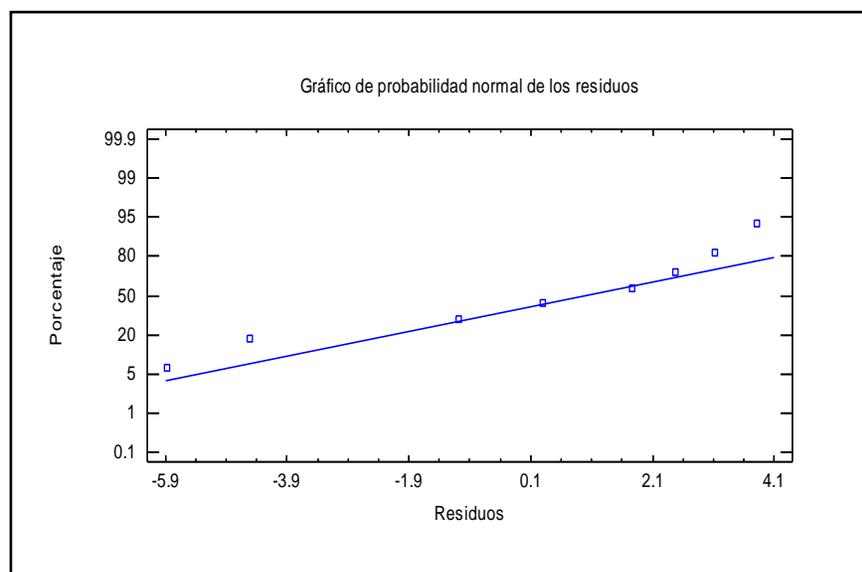


Figura 4. 14 Gráfica de Probabilidad Normal para la Concentración de Cromo VI

Tabla 4. 12 Sumario de estadísticos de los residuos

Conteo	8
Promedio	0.0
Desviación estándar	3.57177
Coef. de variación	1.28687E19%
Mínimo	-5.86375
Máximo	3.80875
Rango	9.6725
Coef. de asimetría	-0.908667
Coef. de curtosis	-0.462128

Los puntos de la gráfica 4.14 y los valores de los coeficientes de curtosis y asimetría estandarizados de la Tabla 4.12, indican que es aceptable la distribución normal de los residuos.

De acuerdo al test Estadístico de Durbin-Watson para los residuos, la probabilidad de ocurrencia del estadístico de Durbin Watson ($D.W = 2.51005$) es de 0.7960, lo que indica que no existe ninguna correlación significativa de los residuos a un nivel significancia del 5%.

El gráfico 4.15 presenta el comportamiento de los residuos contra los valores predichos, observandose una distribución aleatoria de puntos.

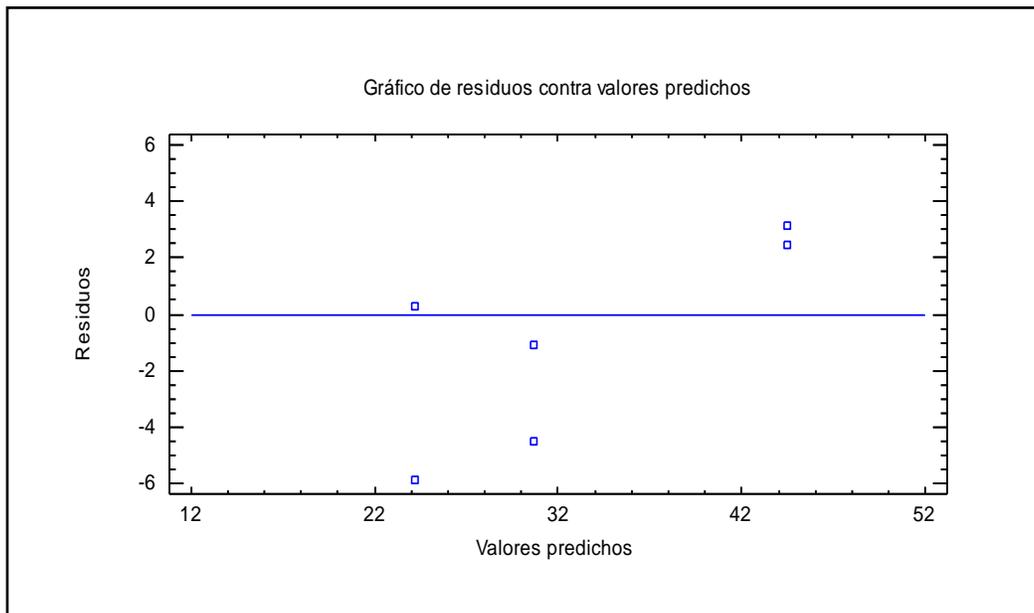


Figura 4. 15 Gráfica de Residuos contra los valores predichos.

Ambas pruebas brindan el apoyo a la conclusión de que el **tiempo de recirculación** y la **concentración inicial de la solución** son los únicos efectos significativos al 10% y que se satisfacen los supuestos fundamentales del análisis.

4.2.2. Superficie Respuesta estimada para la concentración de Cromo VI

La gráfica 4.16 indica que si se quiere minimizar la concentración de cromo VI, la variable tiempo de recirculación debe estar a un nivel alto y la variable concentración inicial de la solución a un nivel bajo.

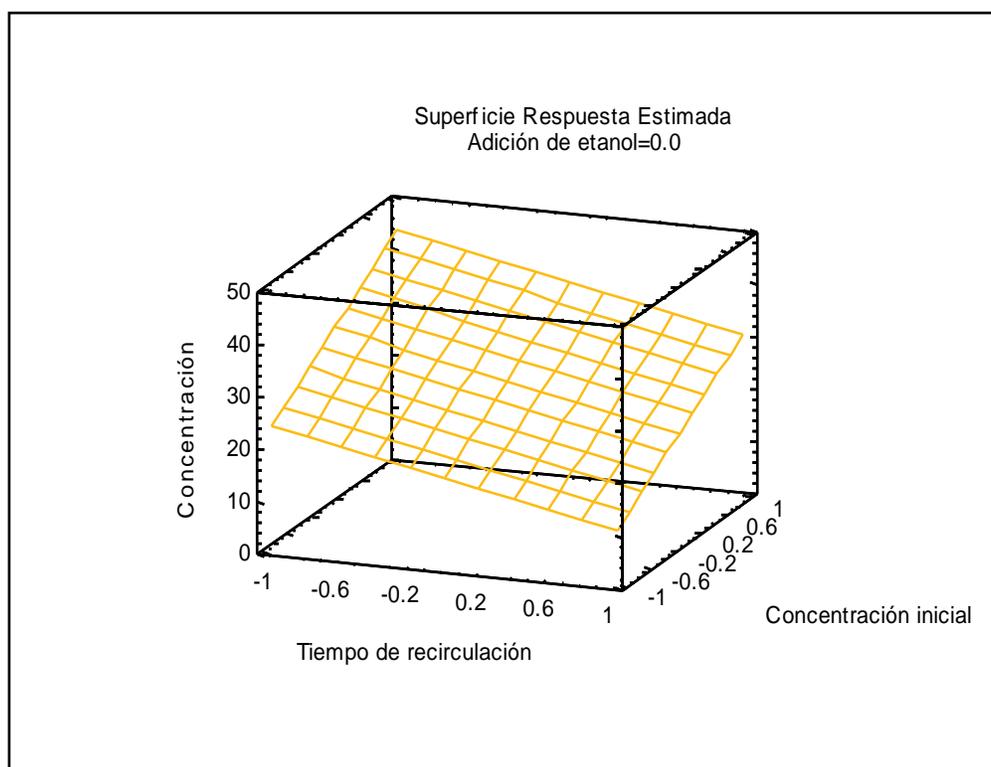


Figura 4. 16 Gráfico de Superficie respuesta para la concentración de Cromo VI, cuando la adición de Etanol es igual a cero.

4.3. Manual de uso e Instalación del reactor fotocatalítico.

Para la correcta instalación del reactor fotocatalítico se proporcionan las instrucciones detalladas a continuación y para el desarrollo de la práctica de laboratorio ver Anexo 4.2.

4.4. Manual de Instalación del equipo.

4.4.1. Partes que conforman el sistema de tratamiento fotocatalítico

A continuación en la Tabla 4.13 se presentan los equipos y estructuras que forman parte del sistema de tratamiento fotocatalítico, para describir de manera gráfica la instalación y unión de los diferentes dispositivos.

Tabla 4. 13 Partes del sistema del equipo de tratamiento fotocatalítico

Fuente: Elaboración Propia

EQUIPO	DESCRIPCIÓN	CANTIDAD	CÓDIGO
<p>Bomba de Agua</p> 	<p>Little Giant Pump Co A 503403 Modelo 3E-12N 115v o 60 Hz 3.2A 1Phase Thermally Protected. (Protegida térmicamente). Está conectada a la tubería de recirculación (L4) que inicia en T2 hacia T1.</p>	1	B1
<p>Tanque de alimentación</p> 	<p>H1/Y/1.5/250/85 GB1/149 V=200 litros Está conectado con la tubería de alimentación (L0) y con el final de la tubería de recirculación (L4)</p>	1	T1

<p>Tanque Receptor</p>  <p>Vista lateral del T1</p>  <p>Vista superior de T2</p>	<p>V=121 litros</p> <p>Está conectado con el inicio de la tubería de recirculación (L4) y la manguera de salida del reactor fotocatalítico (L3). Además contiene la bomba sumergible (B1).</p>	<p>1</p>	<p>T2</p>
<p>Estructura de soporte de tanque</p>  <p>Vista de la estructura E1</p>	<p>Estructura metálica recubierta con pintura anticorrosiva</p> <p>Alto 2m</p> <p>Ancho 1m</p> <p>Sostiene el T1.</p>	<p>1</p>	<p>E1</p>

<p>Estructura de soporte de placas</p>  <p>Vista lateral de la estructura</p>	<p>Estructura metálica recubierta con pintura anticorrosiva, con plataforma giratoria y de ángulo de inclinación ajustable. Sostiene las placas con TiO₂ inmovilizado.</p>	<p>1</p>	<p>E2</p>
<p>Placas</p>  <p>Vista lateral de placa</p>	<p>Dimensiones:0.5x0.6 m Placas desmontables y deslizantes. Son colocadas con el extremo metálico hacia abajo.</p>	<p>3</p>	<p>P1 P2 P3</p>

4.4.2. Partes que conforman el sistema de tuberías.

A continuación en la Tabla 4.14 se presentan las tuberías que forman parte del sistema de tratamiento fotocatalítico, para describir de manera gráfica la instalación y unión de los diferentes dispositivos.

Tabla 4. 14 Partes del sistema de tuberías del equipo de tratamiento fotocatalítico

Fuente: Elaboración Propia

TUBERÍA	DESCRIPCIÓN	CANTIDAD	CÓDIGO
<p>Tubería de alimentación</p>  <p>Vista frontal de válvula</p>	<p>Tubería de PVC de ½", con válvula de globo.</p> <p>La válvula V1 es la que regula el flujo de alimentación al reactor</p>	<p>1 tubería 1 válvula</p>	<p>L0</p>

 <p>Vista frontal de tubería de alimentación</p>	<p>fotocatalítico en la manguera de alimentación (L1).</p>		
<p>Manguera de alimentación</p> 	<p>Manguera flexible ¾" transparente.</p> <p>Está conectada al sistema de distribución en la entrada del reactor.</p>	<p>1</p>	<p>L1</p>
<p>Distribuidor de la alimentación</p>  <p>Vista frontal</p>  <p>Vista lateral</p>	<p>Tubería de PVC de ½" con 48 orificios de 3 mm de diámetro.</p> <p>Distribuye uniformemente el volumen de control sobre la placa P1.</p>	<p>1</p>	<p>L2</p>

<p>Manguera de salida hacia tanque receptor.</p>  <p>Vista frontal de manguera</p>  <p>Vista lateral de manguera</p>	<p>Manguera flexible ¾" transparente</p> <p>Está conectada a la salida del reactor y finaliza su descarga en el T2.</p>	<p>1</p>	<p>L3</p>
<p>Tubería de recirculación</p>  <p>Final de tubería hacia T1</p>  <p>Inicio de tubería desde T2</p>	<p>Tubería de PVC de ½", con un largo de 8 m.</p> <p>Es la tubería armada mas larga, inicia en la salida de la bomba sumergible B1 y se conecta al T1 para la descarga del recirculado.</p>	<p>1</p>	<p>L4</p>

4.4.3. Esbozo del reactor fotocatalítico

En la figura 4.17 se presenta un esbozo de la configuración del reactor fotocatalítico completamente instalado.

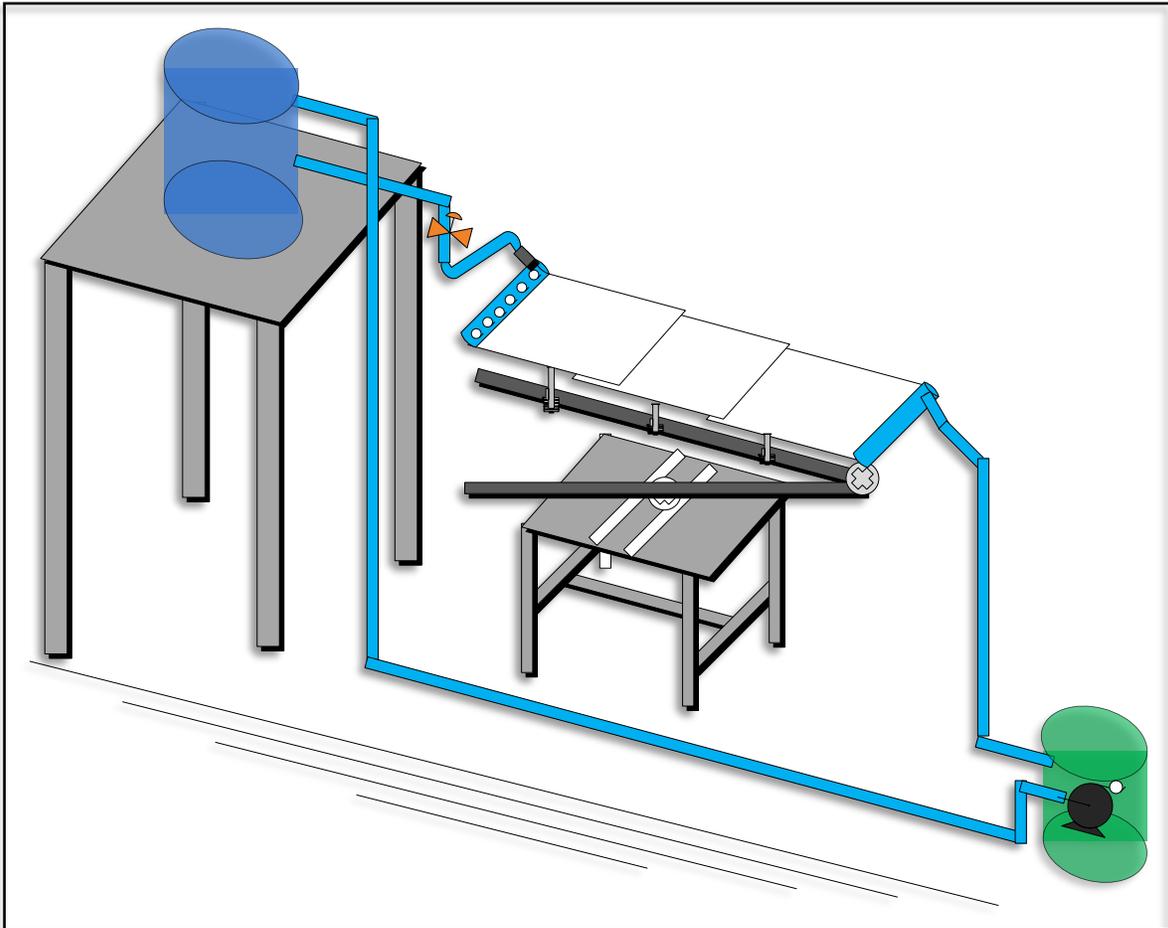


Figura 4. 17 Dibujo del Sistema de Tratamiento Fotocatalítico

4.4.4. Recomendaciones de uso del sistema de tratamiento fotocatalítico.

- 1) El montaje del equipo debe ser como el de la figura 4.17
- 2) El lugar donde se montara el equipo debe de cumplir con las siguientes condiciones:
 - Suficiente espacio para la movilización de las placas.

- Que este en la medida de lo posible libre de edificios, arboles y otros objetos que puedan causar interferencias o captación de los rayos UV.
 - Que cuente con abastecimiento cerca de agua y energía eléctrica.
- 3) El equipo para la degradación de contaminantes por medio de la aplicación fotocatalítica consta de:
- Tanques: dos tanques el primero que actúa como contenedor (T1) y otro como receptor (T2), para evitar fugas se recomienda revisar las uniones de las tuberías, así como las válvulas.
 - Placas: cuenta con tres placas de vidrio recubiertos con un catalizador que es dióxido de titanio, las cuales se encuentran enumeradas del 1 al 3, estas deben ubicarse en orden ascendente de arriba hacia abajo.
 - Bomba: la bomba utilizada para el equipo trabaja a un voltaje de 110 V por eso es importante verificar el voltaje de conexión. También es sumergible por lo cual esta debe ir dentro del tanque receptor (T2).
- 4) Los parámetros del equipo que se puede variar son:
- El caudal de trabajo, que en este caso se maneja como a $\frac{1}{4}$ de abertura o $\frac{1}{2}$ de abertura de la válvula. Esta última abertura fue la utilizada en los experimentos que equivale a 0.036 litros/s.
 - El ángulo de inclinación de las placas. El funcionamiento del reactor puede ser ensayado a diferentes ángulos de inclinación de las placas, pero la orientación mas adecuada según la zona geográfica de San Salvador es a un ángulo de inclinación de 13° para mejor captación de rayos UV (Salomón, 2009). Esta modificación en el reactor se hace utilizando el goniómetro fijando el ángulo deseado en el y luego moviendo con una llave cangreja los tornillo grandes bajo las placas hasta que estén estén el mismo nivel del goniómetro.
- 5) La base de las placas cuentan con una plataforma giratoria. Primero debe buscarse la perpendicularidad al sol con la ayuda del seguidor solar (ubicada a un extremo de la placa 1) a la hora de inicio del experimento, luego cada sesenta minutos es necesario mover esta plataforma 15° durante todo el tiempo del experimento para mantener la perpendicularidad al sol.

- 6) Los tanques fueron probados para una capacidad de 50 gal y 25 gal de volumen de tratamiento. Seleccionar el volumen de trabajo, agregar el volumen a tratar en los tanques, mezclar hasta que se encuentre uniforme y encender la bomba.
- 7) El volumen de agua utilizado para realizar los experimentos debe presentar las características adecuadas para no dañar la bomba sumergible.
- 8) Cuando se cumpla el tiempo determinado para el experimento apagar la bomba, después de verificar que los niveles del contaminante están dentro de los límites para descarga, desconectar el codo adaptado al tubo distribuidor de agua girando hacia la izquierda y ponerlo en un desagüe de agua, encender la bomba, sino hay ningún desagüe cerca hacerlo manualmente con el uso de un guacal grande.
- 9) El equipo trabaja de forma discontinua, por lo cual después de un batch es necesario lavarlo con agua de chorro. Si no se hará cambio del contenido químico del agua únicamente deben lavarse las placas, de lo contrario deberá lavarse también los tanques y tuberías, retirando las partes móviles del reactor.

4.5. Manual de Mantenimiento del reactor fotocatalítico.

El tipo de mantenimiento requerido por cada componente que conforma el reactor fotocatalítico se detalla a continuación:

- La base del reactor fotocatalítico y la base del tanque alimentación se construyeron de hierro y fueron recubiertas con pintura anticorrosivas por lo cual el único cuidado que debe tenerse es que el equipo no este a la intemperie cuando no se este utilizando y después de ser utilizado se lave con abundante agua para quitar restos de acido u otros químicos contenidos en el agua que se haya tratado y evitar de esa forma el deterioro de las estructuras.
- Las tuberías como son de PVC y los barriles de plástico no requieren ningún tipo de mantenimiento, únicamente lavarlos con detergente y agua abundante antes y después de que sean utilizados.

- Las placas de vidrio recubiertas con dióxido de titanio deben lavarse con abundante agua después de ser utilizadas y si aun así no recuperan su color natural (blanco) utilizar un cepillo y frotarlas suavemente, luego enjuagar nuevamente con abundante agua y dejar secar. Cuando ya estén secas forrarlas con pliegos de papel bond y tirro para guardadas.

Si estas ya se encuentran muy erosionadas o desgastadas, será necesario adicionarles una capa de dióxido de titanio, esto se puede realizar de la siguiente manera:

- 1) Asegurarse de que las placas estén completamente limpias y secas.
- 2) Pesar 0.20 kg de dióxido de titanio, que es la cantidad a depositar en cada una de las placas.
- 3) Ubicar la placa que se va a recubrir en una mesa o superficie plana y esparcir uniformemente sobre ella el dióxido de titanio, luego compactar utilizando las palmas de las manos (usar guantes limpios y secos) con suaves golpecitos en toda la superficie de la placa, tratando de que la superficie de este quede lo más uniforme posible, hacer esto hasta que se vea un cambio en la consistencia (compactado fuertemente) del catalizador. Dejar reposar durante 48 horas y luego colocarlas en posición vertical para que se desprenda el exceso de dióxido de titanio (se puede frotar con sus manos de arriba hacia abajo para ayudar al desprendimiento), después instalarlas en el equipo y recircularles únicamente agua para quitar el último excedente de dióxido de titanio.

Para recuperar el dióxido de titanio desprendido de las placas separarlo por sedimentación, luego realizar una operación de secado en la estufa a 60°C durante 20 minutos, o hasta que el contenido de humedad sea mínimo.

RESULTADOS

1. Se comprobó que la técnica fotocatalítica es eficiente en sustratos contaminados a bajas concentraciones, como el Azul de Metileno cuya concentración inicial fue de 4 ppm.
2. Se comprobó que la técnica fotocatalítica es aplicable en sustratos contaminados a concentraciones moderadas de metales, como el Cromo VI cuya concentración inicial fue de 50 y 100 ppm.
3. Se determinó por medio del Análisis estadístico de los datos, que los factores que influyen significativamente sobre el proceso fotocatalítico de degradación de Azul de Metileno son el Tiempo de recirculación y el pH inicial de la solución, al 10% de significancia, siendo el primero el factor más significativo de los dos mencionados.
4. Se obtuvo el mejor resultado de concentración final de Azul de metileno a un pH 2 y adición de peróxido de hidrógeno (1%), con un valor de 0.000 ppm en 180 minutos de recirculación, y un valor generado por el modelo obtenido de 0.187 ppm, teniendo, en orden de significancia que los factores que influyen en el mecanismo de reacción son: 1) Tiempo de recirculación y 2) pH inicial de la solución.
5. Se determinó por medio del Análisis estadístico de los datos, que los factores que influyen significativamente sobre el proceso fotocatalítico de reducción de Cromo VI a Cromo III son el Tiempo de Recirculación y la Concentración Inicial de la solución, al 10% de significancia, siendo este último el factor más significativo de los dos mencionados.
6. Se obtuvo que el máximo porcentaje de reducción de Cromo VI fue a una Concentración inicial de 100 ppm y adición de Etanol del 2%, y se alcanzó en 290 minutos de recirculación siendo este del 76.80% (23.199 ppm de Cr VI).
7. Se obtuvo el mejor resultado de concentración final de Cromo VI a una concentración inicial de 50 ppm y adición de Etanol al 2%, alcanzando un valor de 12.17 ppm en 240 minutos de recirculación, y un valor generado por el modelo obtenido de 10.40 ppm, teniendo, en orden de significancia que los factores que influyen en el mecanismo de reacción son: 1) Tiempo de recirculación y 2) Concentración inicial de la solución.

8. Se encontró que la solución de Azul de metileno al final del tratamiento cumplía con el parámetro permisible por la Norma Salvadoreña de aguas residuales descargadas a un cuerpo receptor NSO.13.49.01:09 (color visible), por lo tanto este efluente no causaría ningún incremento en el color visible al cuerpo receptor.
9. Se encontró que la solución de dicromato de potasio, al final del tratamiento no cumplía con el valor permisible por la Norma Salvadoreña de aguas residuales descargadas a un cuerpo receptor (0.100 ppm), NSO.13.49.01:09. Sin embargo se hace destacar que la técnica fotocatalítica produjo buenos resultados en la reducción de concentraciones moderadas de Cromo VI, ya que se lograron las mayores reducciones de la concentración de Cromo VI de 50 ppm a 11.250 ppm (75.07% de reducción en 265 min) y de 100ppm a 23.199 ppm (76.80% de reducción en 290 min). Según estos resultados es posible lograr reducir el Cromo VI hasta los valores permisibles cuando se tienen concentraciones iniciales bajas de Cromo VI.
10. Se demostró que los criterios de diseño y construcción del sistema de tratamiento fotocatalítico fueron los adecuados para el proceso de reacción ya que el equipo cumplió satisfactoriamente la demanda técnica del fenómeno de la fotocatálisis heterogénea.
11. Se demostró que la configuración del sistema de tratamiento fotocatalítico es versátil, es segura, de fácil manejo y mantenimiento, y además cumple con las exigencias de espacios reducidos, pero a cielo abierto.
12. En el Análisis de los Resultados se trabajó al 10% de significancia en función de la observación del proceso fotocatalítico, ya que se conoce de investigaciones anteriores la dependencia del proceso de los factores estudiados, y a menudo los efectos que no son significativos al 5% en una escala pequeña pueden ser significativos en una escala mayor del sistema.
13. Se elaboraron los Manuales de Uso y Mantenimiento del Sistema de Tratamiento Fotocatalítico de aguas.

RECOMENDACIONES

1. Realizar el escalamiento a nivel industrial del reactor fotocatalítico y efectuar un análisis económico del tratamiento de una determinada agua residual, que permita optimizar los recursos necesarios para la aplicación de la técnica fotocatalítica.
2. Realizar nuevas investigaciones en nuestro país incluyendo:
 - El estudio de otros factores en la degradación o reducción fotocatalítica de los contaminantes como: i) intensidad de radiación solar, ii) presencia de otros componentes en el agua a tratar, iii) tipos de deposición del fotocatalizador, iv) tipos de catalizador, v) dopado de catalizador, entre otros factores.
 - Los diferentes métodos de deposición del fotocatalizador TiO_2 y además determinar la eficiencia, vida útil y costos del catalizador soportado.
 - La ecuación de velocidad general de la degradación de Azul de metileno y la Reducción de Cromo VI, gestionando la accesibilidad de los instrumentos y equipos necesarios para efectuar las mediciones de los parámetros como la intensidad de la radiación solar incidente sobre las placas del reactor en cascada.
 - El tratamiento de aguas crudas para procesos industriales, así como, para el tratamiento terciario de agua residuales de origen industrial.
 - La implementación en sistemas caseros de descontaminación y desinfección de agua de consumo humano.
 - La viabilidad y factibilidad de esta técnica en diferentes sustratos de aguas residuales y/o compuestos químicos en solución.
 - El tratamiento adecuado para la eliminación de los productos resultantes de la degradación fotocatalítica del colorante Azul de Metileno, como los nitratos y sulfatos.
3. Es importante una buena caracterización del agua residual a tratar, proveniente de una industria, para el correcto dimensionamiento del reactor y una adecuada selección de los materiales utilizados para su construcción.
4. Debido a que los modelos de diseño de reactores fotocatalíticos solares de placas en cascada con TiO_2 soportado no han sido desarrollados, es necesaria la obtención de la ecuación de velocidad general de la reacción en el fotoreactor en cascada para cada uno de los contaminantes estudiados, dichos modelos serán utilizados para llevar a cabo el escalamiento del sistema de tratamiento.

5. Automatizar el sistema de tratamiento fotocatalítico construido en el presente trabajo, mediante la adaptación de un control por PLC, para la recirculación del volumen de agua de tratamiento.

6. Con el seguimiento de las investigaciones se puede sugerir al sector industrial en El Salvador, que generan desechos líquidos donde la técnica fotocatalítica es aplicable y que presentan cierto grado de dificultad para cumplir con los valores permisibles establecidos por la NSO.13.49.01:09. Tomar en cuenta la aplicación de la técnica de la fotocatalisis heterogénea en el tratamiento terciario de sus aguas residuales como una alternativa.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acevedo-Aguilar, F.A. y otros 9 autores; Hexavalent chromium removal in Vitro and from industrial wastes, using chromate-resistant strains of filamentous fungi indigenous to contaminated wastes, *Canadian Journal of Microbiology*: 52(9): 809-815, 2006.
- Acher, A. J., Sunlight photooxidation of organic pollutants in wastewater, *Water Sci. Tech.*, 17, 623-632, 1984.
- Acosta, I., Cárdenas, J. F., Alvarado, D. y Moctezuma, M. G., Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas, Centro de Investigación y de Estudios de Posgrado, s.f.
- Amadelli, R.; Maldotti, A.; Sostero, S.; Carassitti, V. J. *Chemical Society Faraday Trans.*, 87, pp. 3267, 1991.
- Armienta-Hernández, M. y Rodríguez Castillo; R., Environmental exposure to Chromium compounds in the valley of León, México, *Environmental Health Perspectives*: 103, 47- 51, 1995.
- Baena López, Nelly Mariana; Degradación de fenol mediante aireación y foto fenton: estudio de las variables de operación a nivel planta piloto, Tesis para obtener el grado de maestro en Ciencias, Escuela Superior De Ingeniería Química e industrias extractivas, Instituto Politécnico Nacional, Mexico D.F. Páginas 33-34, Junio 2005.
- Banat, I.M.; Poonam, N.; Singh, D.; Marchant R.; *Bioresidual Technology* 58, pp. 217-227, 1996.
- Bandara, J.; Morrison, C.; Kiwi, J.; Pulgarin, C.; Peringer, P. "Degradation/decoloration of concentrated solutions of Orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via fenton type reagents". *Photochem Photobiol. A Chemistry*, 99, pp. 57-66, 1996.
- Barbé, C. F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzman, V. Shklover y M. Gratzel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 3157-3171, 1997.
- Bekbolet, M. and Balcioglu, I. Photocatalytic degradation kinetics of humid acid in aqueous TiO₂ dispersions: the influence of hydrogen peroxide and bicarbonate ion. *Water Science & Technology*. Vol. 34. No. 9. P. 73-80. 1996.
- Bischoff, B.L. y M.A. Anderson, *Chem. Mater.*, 7, 1772-1778, 1995.
- Blake D.M. a) Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. B) Update Number 1 to June 1995. c) Update Number 2 to October 1996. National Technical Information Service, US Department of Commerce, Springfield, VA22161, USA., (1994, 1995, 1996).

- Blake, D. Technical Report NREL/TP-430-6084. National Renewable Energy Laboratory, 1994.
- Blake, D. Technical Report NREL/TP-570-26797. National Renewable Energy Laboratory, 1999.
- Blanco, J., Gálvez, S. Malato Rodríguez, P. Fernández Ibáñez, J. Cáceres Vázquez, A. Campos Rodríguez, A. Carrión Muñoz,. Informes Técnicos CIEMAT, 923, febrero 2000.
- Borgarello, E.; Serpone, N.; Eno, G.; Harris, R.; Pelizzetti, E.; Minero, C. *Inorganic Chemistry*. 25, pp. 4499, 1986.
- Borja, R.; Banks, C.J.; Maestro-Durán, R.; Alba, J. "The effects of the most important constituents of olive mill wastewater on batch anaerobic methanogenesis". *Environmental Technology* 17, pp. 167-174, 1996
- Brinker, C. J. & G.W. Scherer; "Sol-Gel Science", Capítulo 13, 787-837. Academic Press INC, 1990.
- Bumpus, Jhon. Et al. Remediation of water contaminated with azo dye: an undergraduate laboratory experiment utilizing an inexpensive photocatalytic reactor. *Journal of Chemistry Education*. Vol 76. No. 12, December, 1999.
- Burnside, S.D.; V. Shklover, C. Barbé, P. Comte, F. Arendse, K. Brooks y M. Gratzel, *Chem Mater.*, 10, 2419-2425, 1998.
- Burnside, S.D.; V. Shklover, C. Barbé, P. Comte, F. Arendse, K. Brooks y M. Gratzel, *Chem Mater.*, 10, 2419-2425, 1998.
- Cáceres Vázquez, Julia; Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar, Tesis para optar al grado de Doctora en Ciencias Químicas, Departamento de Hidrogeología y Química Analítica, Ministerio de Ciencia y Tecnología, CIEMAT & PSA, pag 42-43, 52-55, 56-58, 2002.
- Cadena Agroalimentaria del Café Programa estratégico de necesidades de investigación y transferencia de tecnologías del estado de Chiapas. Monterrey: Tecnólogo de Monterrey, 2003.
- Calvo y R.J. Candal, XII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, San Martín de los Andes, Argentina, 23-27 abril 2001.
- Candal, R.; Bilmes, S.A. y M.A. Blesa, *Semiconductores Con Actividad Fotocatalítica, en Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*», Segunda edición, editores B. Sánchez Cabrero y M.A. Blesa, Editorial CIEMAT, Madrid. ISBN 84-7834-489-6, Capítulo 4, 101, 2004.
- Candal, R.; J. Rodríguez, G. Colón, S. Gelover, E. Vigil Santos, A. Jiménez y M.A. Blesa, *Materiales para Fotocatálisis y Electrofotocatálisis, en Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*», Segunda edición, editores B. Sánchez Cabrero y M.A. Blesa, Editorial CIEMAT, Madrid. ISBN 84-7834-489-6, Capítulo 7, 189-210, 2004.

- Cavaliere, J.J.; D.P. Colombo, y R.M. Bowman, *J. Phys. Chem. B.*, 102, 1341, 1998.
- Cervantes, C., J. y otros 6 autores; *Interactions of chromium with microorganisms and plants*, FEMS Microbiology Review 25, 333-347, 2001.
- Cervera, S.; Giménez, J.; Curcó, D.; Aguado, M.A. "Study of the technical feasibility of the photocatalytic detoxification processes with concentrated solar light". Final Report. Procitec, Universidad de Barcelona, 1993.
- CETIS Minimización de contaminantes de la industria Textil, Perú, (s.f)
- Chemseddine, A. y T. Moritz, *Eur. J. Chem.*, 235-245, 1999.
- Chen, L., *Water Residual* 34(3), pp. 974-982, 2000.
- Chi-Wang, C. y J.Y. Ying, *Chem. Mater.*, 11, 3113-3120, 1999.
- Chun, H.; Yizhong, W., *Chemosphere*, 39(12), pp. 2107-2115, 1999.
- Ciardelli, G.; Brighetti, G. En *La Química e l'Industria*, 81, pp. 605-609, 1999.
- CIEMAT (s.f.). *Purificación de Aguas Por Fotocatálisis Heterogénea*.
- CIEMAT, (s.f.). *Destoxificación fotocatalítica de efluentes industriales*, España.
- Colombo D.P. y R.M. Bowman, *J. Phys. Chem.*, 99, 11752, 1995.
- Cuaderno sobre Desarrollo Humano N°5. El agua. Una valoración económica de los recursos hídricos en El Salvador ISBN:99923-55-07-7, pag 36-37, 2006
- CYTE, *Degradación De Plaguicidas*, S.f.
- D.F. Ollis, *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, 593-622. Kluwer Academic Publishers, 1991
- Domènech, X.; Wilson F. Jardim y Marta I. Litter, *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*, en *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Segunda edición, editores B. Sánchez Cabrero y M.A. Blesa, Editorial CIEMAT, Madrid. ISBN 84-7834-489-6, Capítulo 1, 46, 22-28, 2004.
- Eisenberg, T. N., Middlebrooks, E. J. y Adams, V. D. Sensitized photooxidation for wastewater disinfection and detoxification, *Water Sci. Tech.*, 19, 1255-1258, 1987.
- Equipamiento presentado por Zentox Corporation, N. Y., 5th International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, 2000.
- Fernández, A., G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipe, J.M. Herrmann, H. Tahiri e Y. Ait-Ichou, *App. Catal. B: Environmental*, 7, 49, 1995.
- Fox, M.A.; Dulay, M.T., *Chem. Rev.*, 93, 341, 1993.

- Franco, A. et al. Fotocatálisis de Hg^{2+} y Cr^{6+} en aguas residuales. Revista Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquía. No. 24, p. 7-13, Diciembre, 2001.
- Fujishima, A., K. Hashimoto y T. Watanabe, TiO_2 Photocatalysis: fundamentals and applications, Bkc, Inc. Koyo printing Co., Ltd, Japan, 1999.
- Fundación Natura, Potencial Impacto Ambiental de las Industrias en el Ecuador, Ecuador: EDUNAT III, 1991.
- G. Rothenberger, J. M. J. Am. Chem. Society, 107, 1985.
- Galicia García, José Driden; Diseño de un reactor para procesos de oxidación avanzada con aireación, Tesis para obtener el grado de maestro en Ciencias, Escuela Superior De Ingeniería Química e industrias extractivas, Instituto Politécnico Nacional, Mexico D.F. Páginas 3, 18-19, 36-37, Junio, 2005.
- Gallego, D., Manrique L., Penagos P., Suárez, W.; Efecto de la estructura química de los colorantes en su fotooxidación catalítica. Estudio con dos colorantes tipo reactivo utilizando TiO_2 y luz UV; Universidad Nacional de Colombia, 2006
- Gapen Jr., D.C., MS Thesis, University of Wisconsin, Madison, s.f.
- Garcés G., Luis F., y otros. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Revista Lasallista de investigación. Corporación Universitaria Lasallista. Vol. 1 No. 1; p. 83-92, Junio, 2004.
- Garces Giraldo, Luis F. Fotocatálisis con TiO_2 de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar. Medellín; 208 p. Tesis de Maestría. Universidad de Antioquía. Facultad de Ingeniería, Agosto, 2003.
- Gómez, L. et al. Fotooxidación de vertidos químicos: Revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada. En ingeniería Química. Madrid. No. 371; p. 211-216, septiembre, 2000.
- Gonçalves, M.; Oliveira-Campos, A.; Pinto, E.; Plasencia, P.; Queiroz, M. Chemosphere, 39(5), pp. 781-786, 1999.
- González-Vila, F.J.; Verdejo, T.; Martín, F. "Characterization of wastes from olive and sugarbeet processing industries and effects of their application upon the organic fraction of agricultural soils". Intern. J. Environmental Anal. Chem. 46, pp. 213-222, 1992.
- Grätzel, M. y K. Kalyanasundaram, Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds, K. Kalyanasundaram y M. Grätzel, Editores, Kluwer Academic Publishers, 247 (1993).
- Grela, M.A. y A.J. Colussi, J. Phys. Chem. B, 103, 2614, 1999.

- Grela, M.A., Loeb, B., Restrepo, G.M., Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos, en *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Segunda edición, editores B. Sánchez Cabrero y M.A. Blesa, Editorial CIEMAT, Madrid. ISBN 84-7834-489-6, Capítulo 5, (2004).
- Ha, H.Y. y M.A. Anderson, *J. Environ. Engr.*, 122, 217-221, 1996.
- Haastriek, A. *Environ. Sci. Tech*, 30, 817, 1996.
- Hagfeldt, A. y M. Grätzel, *Chem. Rev.*, 95, 49, 1995.
- Herman, J.M: Guillar, C. and Pichat, P., *Catalysis today* No.17,7-20, 1993.
- Hernández M. & Argueta L. La fotocatalisis y sus aplicaciones. Tesis de Licenciatura en Ciencias Químicas no publicada, Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Universidad de El Salvador, 1999.
- Herrmann, J. M., Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea. Laboratorio de Química del Medioambiente, (LACE, UMR CNRS N°5634), Université Claude Bernard Lyon1, Villeurbanne Cedex, Francia, 2002.
- Herrmann, J. M.; Disdier, J.; Pichat, P. *Journal Catalysis* 113, pp.72, 1988a
- Herrmann, J. M.; Disdier, J.; Pichat, P. *Journal Physical Chemistry* 90, 99. 6028, 1986.
- Hodak, J.; C. Quinteros, M.I. Litter, M.I. y E. San Román, *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, 92, 5081, 1996.
- Hoffmann, M.R.; S.T. Martin, W. Choi y D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 95, 69-96, 1995.
- Informacion técnica Vol 19(1), 69-74, Remoción de Cromo (VI) en Solución Acuosa por la Biomasa Celular de *Paecilomyces* sp., 2008.
- J. Blanco y S. Malato, ISBN 84-8108-106-X. Editorial Instituto de Estudios Almerienses, Almería 1996.
- J. Blanco, S. Malato, D. Bahnemann, D. Bockelman, D. Weichgrebe, F. Carmona y F. Martínez, *Proceedings of 7th Inter. Symp. on Solar Thermal Conc. Tech.*, IVTAN Ed. ISBN 5-201-09540-2,.540-550, Moscow, Russia, 1994.
- Kamat, P.V., *Chem. Rev.*, 93, 267, 1993.
- Kapoor, A., T. Viraraghavan, y D.R. Cullimore; Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*, *Bioresource Technology*: 70, 95-104, 1999.
- Kim, D.H., M.A. Anderson y W.A. Zeltner, *J. Environ. Engr.*, 590-594, 1995.
- Kim, D.H., y M.A. Anderson, *Envir. Sci. Technol.*, 28(3), 479-483, 1994.
- Kormann, C.; D. Bahnemann y M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, 92, 5196, 1988.

- Lachheb H., Puzenat E., Houas A., Ksibi M., Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. A. C. B: E. 1025, 2002.
- Lassaletta, G. A. Fernandez, J.P. Espinosa y A.R. Gonzalez-Elipe, J. Phys. Chem., 99, 1484, 1995.
- Lazlo, Joseph. Regeneration of azo-dye. Saturated sellulosic anion exchange resin by burkholdeara cepacia anaerobic dye reduction. Environmental science & technology. No. 34; p. 167-172, enero, 2000.
- Lepore, G.P.; C.H. Langford, J. Víchová y A. Vlcek .Jr., J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 75, 67, 1993.
- Li, X. Z. y Li, F. B. Study of Au/Au³⁺-TiO₂ photocatalysis toward visible Photooxidation for water and wastewater treatment. Environmental science & technology. No. 35; p. 2381-2387, 2001.
- Litter, Marta I. & Tullio, Luis A.; Sistemas de tratamiento de efluentes industriales por procesos avanzados de oxidación acoplados con tratamientos biológicos; Unidad de Actividad Química - Centro Atómico Constituyentes - Comisión Nacional de Energía Atómica & INTI-Ingeniería Ambiental - Instituto Nacional de Tecnología Industrial. S. f. Universidad de San Martín, Argentina, s.f.
- Lopez, A., Machuca, F. y Colina, J. Decoloración fotocatalítica de Azul de Metileno en agua. Grupo de investigación Procesos Avanzados de Oxidación para Tratamientos Químicos y Biológicos-GAOX. Universidad del Valle, Escuela de ingeniería Química, Cali, Colombia, s.f.
- Mäkinen, P. M. y col. "Chlorophenol Toxicity Removal and Monitoring in Aerobic Treatment: Recovery from Process Upsets". Environmental Science Technology., 27, pp. 1434-1439, 1993.
- Malato Rodríguez, Sixto el al. Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante Fotocatálisis solar. Madrid: Ciemat, pag. 189, 2001.
- Maldonado Rubio, Manuel Ignacio; Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante fotocatalisis solar; Tesis doctoral, Departamento de ingeniería química y CIEMAT, PSA, Área de química solar, Facultad de ciencias experimentales, , Universidad de Almería, diciembre 2000.
- Manilal, V. B.; Haridas, A.; Alexander, R.; Surender, G.D. "Photocatalytic treatment of toxic organics in wastewater: toxicity of photodegradation products". Water Res. 26(8), pp. 1035-1038, 1992.
- MARN, Diagnóstico Técnico Y Legal De Las Aguas Residuales, El Salvador: Imprenta Nacional, 2008.

- MARN, Levantamiento de fuentes contaminantes del recurso hídrico. Programa de descontaminación de áreas crítica. El Salvador: Imprenta Nacional, 2008
- Martin, S.T.; H. Herrmann y M.R. Hoffmann, J. Chem. Soc. Faraday Trans.,90, 3323, 1994.
- Martin, S.T.; H. Herrmann, W. Choi y M.R. Hoffmann, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 90, 3315,1994.
- McLean, J. y T.J. Beveridge; Chromate reduction by a pseudomonad isolated from a site contaminated with chromated copper arsenate, Appl. Environ. Microbiology: 67, 1076-1084 , 2001.
- Mena, Zulma Diagnóstico Nacional de la Calidad de las Aguas Superficiales;. Ministerio del Medio Ambiente y Recursos Naturales & Servicio Nacional de Estudios Territoriales, Servicio Hidrológico Nacional, paginas 59 61-86, 94-95, Marzo 2007.
- Merck KGaA, Product Sheet ,64271 Darmstadt, Alemania Abril 2004
- Miller, L.W., M.I. Tejedor-Tejedor y M.A. Anderson, Environ. Sci. Technol., 33(12), 2070-2075, 1999.
- Miller, L.W., M.I. Tejedor-Tejedor, B.P. Nelson y M.A. Anderson, J. Phys. Chem. B, 103(40), 8490-8492, 1999.
- Minero C. and Maurino V. Photodegradation, 1989.
- Moreno, M.T. “Estudio del residuo de la industria del corcho como sustrato hortícola”. Lectura de Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla, 1994.
- Morrison, S.R. “Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes”. Editorial Plenum Press. Nueva York, EEUU, 1980.
- Nakajima, A.; A. Fujishima y T. Watanabe, 5th, International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of water and Air, 16-17. London, Ontario, Canadá, 26-30 Junio, 2000.
- Nemerow N. Aguas Residuales Industriales. Madrid, 1980.
- Nguyen Dinh An, Christine; Dussaud, J.; Guillard, C.;Disdier, J.; Malato, S.; And Herrmann, J. M.; Solar Efficiency Of A New Deposited Titania Photocatalyst: Pesticide And Dye Removal Applications Plataforma Solar de Almería, 2001.
- Orellana, G., Villén, L., y Jiménez, M. E., Desinfección mediante fotosensibilizadores:principios básicos. Laboratorio de Fotoquímica Aplicada, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España, s.f.

- Park, C.H., y otros 4 autores; Purification to homogeneity and characterization of a novel *Pseudomona putida* chromate reductase, *Appl. Environ. Microbiology*: 66(5), 1788-1795, 2000.
- Paz, Y. y A. Heller, *J. Mater Res.*, 12, 2759-2766, 1997.
- Peill, M.J. y M.R. Hoffmann, *Environ. Sci, Tech.*, 29, 2974, 1995.
- Peill, N.J., M.R. Hoffmann, *Environ. Sci, Tech.*, 30, 2806, 1995.
- Peñuela M., Gustavo A. Fotólisis y fotodegradación sensibilizada con Fe^{3+} y TiO_2 de pesticidas en aguas industriales. Universidad de Barcelona. Departamento de Química Analítica. 149 p. Diciembre de 1998.
- Peñuela M., Gustavo. Destoxificación solar de aguas mediante fotocatalisis o fotosensibilización. Revista facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquía. Medellín. No. 19, diciembre de 1999.
- Pérez M., Torrades F., García-Hortal J. A., Domènech X., Peral J. "Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions". *Applied Catalysis. B. Environmental.*, 36, pp. 63-74, 2002.
- Pérez, L., Sánchez, M., Ma., Leal, M. T., Bandala E., Degradación De Desechos De Laboratorio Mediante Fotocatalisis Solar. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Morelos, México, Octubre de 2002.
- Pozzo, R.L.; M.A. Baltanás y A.E. Cassano, *Catal. Today*, 39, 219-231, 1997.
- Ramírez-Ramírez, R. y otros siete autores; Cr(VI) reduction in a Chromate-resistant strain of *Candida maltose* isolated from the leather industry, *Antonie van Leeuwenhoek*: 85, 63-68, 2004.
- Rodríguez J., Tratamiento Fotoquímico Para la Descomposicion del Fenantreno. Mexico, D.F.: Universidad Autonoma Metropolitana Azcapotzalco, (s.f).
- Rosemberg, J., J.R. Brock y A. Heller, *J. Phys. Chem.*, 96, 3423, 1992.
- Rothenberger, G.; J. Moser, M. Grätzel, N. Serpone y D.K. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 8054, 1985.
- Saadoun, L.; J.A. Ayllón, J. Jiménez Becerril, J. Peral, X. Domenèch y R. Rodríguez Clemente, *Mat. Res. Bull*, 35, 193-200, 2000.
- Sag, Y. e Y. Aktay; Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and CU(II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*. *Biochemical Engineering Journal*: 12, 143-153, 2002.
- Schwitzgebel, J., J.C. Ekerdt, H. Gerischer y A. Heller, *J. Phys. Chem.*, 99, 5633, 1995.
- Sclafani, A.; L. Palmisano y M. Schiavello, *J. Phys. Chem.*, 94, 829, 1990.

Serpone, N. y A. Salinaro, *Pure & Appl. Chem.*, 303, 1999.

Serpone, N.; Borgarello, E.; Barbeni, M.; Pelizzetti, E.; Pichat, P.; Herrmann, J. M.; Fox, M.A. *Journal Photochem* 36, pp. 373, 1987.

Serpone, N.; D. Lawless, R. Khairutdinov y E. Pelizzetti, *J. Phys. Chem.*, 99, 16655, 1995.

Sirisuk., A.; C.G. Hill Jr. y M.A. Anderson, *Catal. Today*, 54, 159-164, 1999.

Skinner, D.E.; D.P. Colombo, J.J. Cavaleri y R.M. Bowman, *J. Phys. Chem.*, 99, 7853, 1995.

Soto Bessi, *Mediciones en Laboratorio de calidad de aguas, Laboratorio fisicoquímico de aguas SNET*, p. unica, 2009.

Tahiri, H.; Serpone, N.; Le van Mao, R. *Journal Photochem. Protobiol. A. Chemistry*, 93, pp. 199, 1996.

Tanaka, K.; Harada, K.; Murata, S. *Solar Energy*, 36 pp. 159, 1986.

Tenakone, K.; C.T.K. Tilakaratne y I.R.M. Kottegoda, *J. Photochem. Photobiol. A*, 87, 177, 1995.

Tewari, N., P. Vasudevan, y B. Guha; Study on biosorption of Cr(VI) by *Mucor hiemalis*, *Biochemical Engineering Journal*: 23, 185-192, 2005.

Tomanelli, R., *Acqua-Aria*, november-december, 1997.

Vandevivere, P.C.; Bianchi, R.; Verstraete, W. *Journal Chemical Technol. Biotechnol.* 72, pp. 289-302, 1998.

Vidal, A. et al. Procesos solares fotocatalíticos en el tratamiento de afluentes: aplicaciones al tratamiento de aguas de lavado conteniendo plaguicidas. En *Ingeniería Química*. Madrid. No. 386; p. 106-111, Enero 2002.

Vinodgopal, K. y P.V. Kamat, *Chemtech*, 26, 18-22, 1996.

Vinodgopal, K., S. Hotchandani y P.V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, 97, 9040-9044, 1993.

Warman, J.M.; M.P. de Haas, P. Pichat y N.J. Serpone, *J. Phys. Chem.*, 95, 8858, 1991.

Watanabe, T.; A. Nakajina, K. Hashimoto, Y. Shigesato, T. Harada y N. Ohnishi, 5th, *International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of water and Air*; 14-15. London, Ontario, Canadá, 26-30 Junio, 2000.

Xu, Q. y M.A. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 1939-1945, 1994.

Xu, Q. y M.A. Anderson, *J. Mater. Res.*, 6, 1073-1081, 1991.

Xu, Y. y H. Langford, *J. Phys. Chem.*, 99, 11501, 1995.

Yoldas, B.E., *J. Mater. Sci.*, 21, 1087, 1986.

Zang, L.; Rodgers, M.A., *J.Phys.Chem. B*, 104, 468, 2000.

Zeltner, W. A.; C.G. Hill Jr. y M.A. Anderson, *Chemtech*, 21, 1993.

Zorn, M.E.; D.T. Tompkins, W.A. Zeltner y M.A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, 34(24), 5206-5210, 2000.

Zouboulis, A.I., K.A. Kydros y K.A. Matis; Removal of hexavalent Chromium anions from solutions by pyrite fines, *Water Research*: 29 (7), 1755-1760, 1995.

A n e x x o s

ANEXO 2.1: NORMA SALVADOREÑA OBLIGATORIA NSO.13.49.01:09. "AGUAS RESIDUALES DESCARGADAS A UN CUERPO RECEPTOR."

**NORMA
SALVADOREÑA**
CONACYT
CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

NSO 13.49.01:09

AGUA.

AGUAS RESIDUALES DESCARGADAS A UN CUERPO RECEPTOR.

CORRESPONDENCIA: Esta norma es una adaptación de la Propuesta de Norma de Aguas Residuales Descargadas a un Cuerpo Receptor. Ministerio de Salud, El Salvador. Octubre de 1996.

ICS 13.060

Editada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, Colonia Médica, Avenida Dr. Emilio Alvarez, Pasaje Dr. Guillermo Rodríguez Pacas, # 51, San Salvador, El Salvador, Centro América. Teléfonos: 2234-8400, 2225-6222; Fax. 2225-6255; e-mail: info@ns.conacyt.gob.sv.

Derechos Reservados.

INFORME

Los Comités Técnicos de Normalización del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, son los organismos encargados de realizar el estudio de las normas. Están integrados por representantes de la Empresa Privada, Gobierno, Organismo de Protección al Consumidor y Académico Universitario.

Con el fin de garantizar un consenso nacional e internacional, los proyectos elaborados por los Comités se someten a un período de consulta pública durante el cual puede formular observaciones cualquier persona.

El estudio elaborado fue aprobado como NSO 13.49.01:09 AGUA. AGUAS RESIDUALES DESCARGADAS A UN CUERPO RECEPTOR, por el Comité Técnico de Normalización de Aguas Residuales. La oficialización de la norma conlleva la ratificación por Junta Directiva y el Acuerdo Ejecutivo del Ministerio de Economía.

Esta norma está sujeta a permanente revisión con el objeto de que responda en todo momento a las necesidades y exigencias de la técnica moderna. Las solicitudes fundadas para su revisión merecerán la mayor atención del organismo técnico del Consejo: Departamento de Normalización, Metrología y Certificación de la Calidad.

MIEMBROS PARTICIPANTES DEL COMITE 49

Ana Cecilia Hernández	INDUSTRIAS LA CONSTANCIA
Aída Martínez	RASA
Albert Salmerón	MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES
Jeannette Monterrosa	MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES
Jose Alberto Fabián	MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES
Karen E. Cruz	MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES
Antonio Candray	MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES
Roberto Escalante	MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES
Julio Alvarado	MINISTERIO DE SALUD PUBLICA Y ASISTENCIA SOCIAL
Celia de Mena	ANDA
Héctor A. Dueñas	ANDA
Alex Villeda	ANDA
Marcela Fuentes	DEFENSORIA DEL CONSUMIDOR
Diana Burgos	CENTRO PARA LA DEFENSORIA DEL CONSUMIDOR
Juan Francisco Sifontes	AVES
Humberto Figueroa	AVES
Nelson Vaquero	CAMAGRO/CNPML
Julio Arroyo	ASOCIACIÓN AZUCARERA
Ana Bravo	ASOCIACIÓN AZUCARERA
Marcelino Samayoa	ABECAFE
Antonio Arévalo	ABECAFE
Ana Graciela Cortez de Urrutia	ABECAFE
John McCormack	ANEP
Henry Hernández	UES
Eliú Flores	UTLA
Claudia Verónica Ortez	INGENIO LA CABAÑA

Carlos F. Lara C.	INGENIO LA MAGDALENA
Milagro de Romero	INQUIFAR
Renato Cea	CAESA
María Bercian	INGENIO CHAPARRASTIQUE
Magnoly Miranda	INGENIO CHAPARRASTIQUE
Rosario Jiménez	INGENIO EL ANGEL
Wanquiriam Castañeda	INGENIO EL ANGEL
Claudia Alemán	COMPAÑIA AZUCARERA SALVADOREÑA
Miguel A. Ayala	INGENIO JIBOA
Félix Alberto Zelaya	INGENIO LA CABAÑA
Fredy Benavides	GRUPO CALVO
Otto Cabrera	HILASAL
Evelyn de Vanegas	CONACYT
Evelyn Xiomara Castillo	CONACYT

NORMA SALVADOREÑA

NSO 13.49.01:09

1. OBJETO

Esta norma establece las características y valores fisico-químicos, microbiológicos y radiactivos permisibles que debe presentar el agua residual para proteger y rescatar los cuerpos receptores.

2. CAMPO DE APLICACION

Esta norma se aplica en todo el país para la descarga de aguas residuales vertidas a cuerpos de agua receptores superficiales. Deberá observarse el cumplimiento de los valores permisibles establecidos en esta norma, de forma que no se causen efectos negativos en el cuerpo receptor, tales como color, olor, turbiedad, radiactividad, explosividad y otros.

El aprovechamiento del suelo como elemento para el reuso o tratamiento de las aguas residuales queda sujeto a lo establecido en el Reglamento Especial de Aguas Residuales, los respectivos permisos ambientales emitidos y la norma de Reuso de Aguas Residuales que se adopte.

3. DEFINICIONES

3.1 Agua residual: es el agua resultante de cualquier uso, proceso u operaciones de tipo agropecuario, doméstico e industrial, sin que forme parte de productos finales.

3.2 Aguas residuales de tipo especial: agua residual generada por actividades agroindustriales, industriales, hospitalarias y todas aquellas que no se consideran de tipo ordinario.

3.3 Aguas residuales de tipo ordinario: agua residual generada por las actividades domésticas de los seres humanos, tales como uso de servicios sanitarios, lavatorios, fregaderos, lavado de ropa y otras similares.

3.4 Aceite y grasa: sustancia química no miscible en el agua pero soluble en solventes designados en los métodos de análisis recomendados en esta norma.

3.5 Compuestos fenólicos sintéticos: son compuestos orgánicos que se clasifican como: mono, di, o polihídricos dependiendo del número de grupos hidróxilos unidos al anillo aromático del benceno.

3.6 Contaminación: es la alteración de la calidad física, química, biológica y radiactiva en detrimento de la biodiversidad.

3.7 Cuerpo de agua superficial: masa de agua estática o en movimiento permanente, tales como: ríos, lagos, lagunas, fuentes, mares, embalses y humedales.

3.8 Cuerpo receptor: se refiere al cuerpo de agua superficial expuesto a recibir descargas. No aplican como cuerpo receptor el suelo y los mantos acuíferos.

3.9 Descarga: agua residual vertida a un cuerpo receptor.

NORMA SALVADOREÑA

NSO 13.49.01:09

- 3.10 Demanda bioquímica de oxígeno 5 (DBO₅) a 20 °C:** cantidad de oxígeno necesaria para la oxidación biológica de sustancias orgánicas biodegradables presentes en el agua, a los 5 días a 20 °C.
- 3.12 Demanda química de oxígeno (DQO):** cantidad de oxígeno necesaria para producir la oxidación química fuerte de sustancias susceptibles de origen inorgánico y orgánico presentes en el agua.
- 3.13 Dilución:** es el efecto de disminuir la concentración de soluto presente en una solución, aumentando la cantidad de disolvente.
- 3.14 Grupo coliforme total:** bacterias coliformes de bacilos cortos gram-negativos que fermentan lactosa y forman ácido y gas, son anaerobios facultativos y se multiplican con mayor rapidez a temperaturas de 30 a 37°C
- 3.15 Grupo coliforme fecal:** Son aquellos microorganismos que crecen y producen gas a partir de la lactosa en un medio que contiene sales biliares u otros agentes selectivos equivalentes, incubados a temperaturas de 44 a 45,5°C.
- 3.16 Industria:** se considera la instalación industrial y sus anexos y dependencias, ya sean cubiertas o descubiertas, que se dediquen a la manipulación, elaboración o transformación de productos naturales o artificiales mediante tratamiento físico, químico, biológico y otros, utilizando o no maquinaria.
- 3.17 Material flotante:** sustancias que permanecen temporal o permanentemente en la superficie del cuerpo de agua limitando su uso.
- 3.18 Parámetro:** aquella característica que puede ser sometida a medición.
- 3.19 Radiactividad:** es la propiedad de determinados elementos químicos (elementos radiactivos) de descomponerse en forma espontánea, liberando energía en forma continua de radiación nuclear: alfa, beta, gamma.
- 3.20 Responsable de la descarga:** titular de la actividad sea persona natural o jurídica que vierte las aguas residuales a un cuerpo receptor.
- 3.21 Reuso de aguas residuales:** aprovechamiento de aguas residuales tratadas antes o en vez de su vertido.
- 3.22 Sólidos sedimentables:** materia que se deposita por acción de la gravedad en el fondo de cualquier recipiente o cuerpo receptor que contenga agua.
- 3.23 Sólidos totales:** cantidad de materia sólida que permanece como residuo, posterior a la evaporación total del agua.
- 3.24 Sólidos totales disueltos:** cantidad de materia que permanece como residuo, posterior a la evaporación total de agua en una muestra a la cual se le ha realizado separación de sólidos.

NORMA SALVADOREÑA

NSO 13.49.01:09

3.25 Sólidos suspendidos totales o en suspensión: son los sólidos no solubles que representan la diferencia entre los sólidos totales y los sólidos totales disueltos.

3.26 Tratamiento de aguas residuales: es la utilización de procesos físicos, químicos y/o biológicos, definidos para depurar las condiciones de las aguas residuales a través de operaciones y procesos unitarios: preliminares, primarios, secundarios o avanzados a fin de cumplir con las normas vigentes.

3.27 Turbiedad (Turbidez): es la medida de la transparencia de una muestra de agua debido a la presencia de partículas en suspensión, expresada en NTU.

3.28 Vertido: sinónimo de descarga.

3.29 Valores máximos permisibles: son los valores, rangos y concentraciones de los parámetros establecidos en esta norma, que debe cumplir el responsable de cada descarga.

4. SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

°C	Grado Celsius ó Centígrado
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxígeno a los cinco días a 20°C
DQO	Demanda Química de Oxígeno
ml	Mililitro
ml/l	Mililitros por litro
mg/l	Miligramos por litro
NMP	Número más Probable
NTU	Unidades Nefelométricas de Turbiedad
ST	Sólidos totales
STD	Sólidos totales disueltos
Pt - Co	Unidades platino cobalto
SAAM	Sustancias activas al azul de Metileno

5. REQUISITOS

Los niveles máximos permisibles de los parámetros de esta norma deberán ser alcanzados por medio de los tratamientos respectivos. Para alcanzar dichos niveles no permite la dilución.

NORMA SALVADOREÑA

NSO 13.49.01:09

Tabla 1. Valores máximos de parámetros de aguas residuales de tipo ordinario, para descargar a un cuerpo receptor.

ACTIVIDAD	DQO (mg/l)	DBO _{5,20} (mg/l)	Sólidos Sedimentables (ml/l)	Sólidos Suspendedos Totales (mg/l)	Aceites y grasas (mg/l)
AGUAS RESIDUALES DE TIPO ORDINARIO	150	60	1	60	20

Tabla 2. Valores máximos permisibles de parámetros para verter aguas residuales de tipo especial al cuerpo receptor por tipo de actividad

ACTIVIDAD	DQO (mg/l)	DBO _{5,20} (mg/l)	Sólidos sedimentables (ml/l)	Sólidos suspendidos totales (mg/l)	Aceites y grasas (mg/l)
I. ANIMALES VIVOS Y PRODUCTOS DEL REINO ANIMAL					
1. Producción agropecuaria ¹⁾	800	300	15	150	50
2. Matanza de ganado y preparación y conservación de carnes	400	200	15	125	50
3. Procesamiento de camarón, mariscos en forma congelada	750	250	15	350	130
4. Enlatados de mariscos y fabricación de sus harinas	300	150	15	100	50
5. Productos avícolas	800	300	15	150	50
6. Porcicultura	1800 ²⁾	300	15	150	50
7. Procesamiento del atún y sus derivados	1800	600	15	350	50
II. PRODUCTOS DEL REINO VEGETAL					
1. Productos de molinería	400	200	15	200	50
2. Beneficiado de café	2500 ²⁾	2000 ²⁾	40	1000	30
3. Fabricación de productos de panaderías	250	200	15	70	100
4. Fabricas y refinerías de azúcar	600	400	30	150	30
5. Fabricación de chocolate y artículos de confitería, procesamiento de cacao	400	250	15	150	100
6. Elaboración de alimentos preparados para animales	250	60	15	100	50
7. Industria del tabaco	100	60	15	60	20
III. GRASAS Y ACEITES ANIMALES Y VEGETALES					
1. Extractoras de aceites y grasas	700	400	15	150	200
2. Refinadora de aceites y grasas	300	150	15	100	200
IV. PRODUCTOS DE LAS INDUSTRIAS ALIMENTARIAS, BEBIDAS, LIQUIDOS ALCOHOLICOS, TABACO Y SUCEDÁNEOS					
1. Fabricación de productos lácteos	900	600	75	300	75
2. Envasado y conservación de frutas y legumbres, incluyendo la elaboración de jugos	400	150	15	150	60
3. Elaboración de productos alimenticios diversos	400	150	15	150	45
4. Destilación, rectificación y mezclas de bebidas espirituosas	3500	3000	15	1000	20
5. Bebidas malteadas y de malta	800	260	30	100	30
6. Industrias de bebidas no alcohólicas y aguas gaseosas	400	200	30	100	30
V. PRODUCTOS MINERALES					
1. Extracción de minerales no ferrosos	100	60	15	100	20
2. Fabricación de objetos de barro, loza y porcelana	300	100	15	100	20
3. Fabricación de vidrio y productos de vidrio	100	60	15	40	30
4. Fabricación de productos minerales no metálicos	100	60	15	100	20
5. Industrias básicas de hierro y acero	200	60	10	30	30
6. Industrias básicas de metales no ferrosos	200	60	10	30	30

¹⁾ No estarán incluidas en esta actividad las ya expuestas en la tabla

²⁾ Siempre y cuando el cuerpo receptor lo permita.

Continuación...

NORMA SALVADOREÑA

NSO 13.49.01:09

Continuación...

ACTIVIDAD	DQO (mg/l)	DBO _{5,20} (mg/l)	Sólidos sedimentables (ml/l)	Sólidos suspendidos totales (mg/l)	Aceites y grasas (mg/l)
VI. PRODUCTOS DE LAS INDUSTRIAS QUIMICAS					
1. Fabricación de abonos	180	60	10	50	30
2. Fabricación de resinas sintéticas, materias plásticas y fibras artificiales, excepto el vidrio	500	250	15	100	20
3. Fabricación de pinturas, barnices y lacas	300	100	15	100	30
4. Fabricación de productos farmacéuticos y medicamentos	300	100	15	100	30
5. Fabricación de jabones y preparados de limpieza, perfumes, cosméticos y otros productos de tocador	450	300	15	200	40
6. Refinación y/o Fabricación de productos diversos derivados del petróleo y del carbón	600	200	30	200	30
7. Industrias de llantas y cámaras	100	60	15	60	20
8. Expendios de combustibles	100	60	15	70	20
9. Lavado de vehículos	100	40	15	60	30
10. Lavanderías, tintorerías	300	100	15	100	30
11. Rellenos sanitarios y otras instalaciones de manejo de desechos	1500	500	15	200	20
12. Fabricación de baterías	400	200	15	800	20
VII. MATERIAS PLASTICAS, CAUCHO Y SUS MANUFACTURAS					
1. Fabricación de productos plásticos	100	50	15	60	30
VIII. PIELS, CUEROS, TALABARTERÍA Y PELETERIA					
1. Curtidurías y talleres de acabado	1500	850	15	150	50
IX. PASTAS DE MADERA, PAPEL Y CARTÓN, MANUFACTURAS Y APLICACIONES					
1. Fabricación de pulpa de madera, papel y cartón	350	200	15	300	20
2. Fabricación de envases y cajas de cartón	400	150	15	100	30
3. Fabricación de envases y cajas de papel y de cartón	400	150	15	100	30
X. MATERIAS TEXTILES Y SUS MANUFACTURAS					
1. Hilados, tejidos y acabados textiles	400	200	15	150	35
XI. CALZADO Y ARTICULOS ANÁLOGOS					
1. Fabricación de productos de cuero y artículos sucedáneos de cuero	180	60	15	60	30
XII. PERLA, PIEDRAS Y METALES PRECIOSOS					
1. Fabricación de joyas y artículos conexos	300	100	15	100	30
XIII. METALES COMUNES Y SUS MANUFACTURAS					
1. Fabricación de cuchillería, herramientas manuales y artículos generales de ferretería	300	100	15	100	30
2. Fabricación de muebles y accesorios principalmente metálicos	300	100	15	100	30
3. Fabricación de productos metálicos estructurales	300	100	15	100	30
4. Fabricación de productos metálicos exceptuando maquinaria y equipo	300	100	15	100	30

Continuación...

NORMA SALVADOREÑA

NSO 13.49.01:09

Continuación...

ACTIVIDAD	DQO (mg/l)	DBO _{5,20} (mg/l)	Sólidos sedimentables (ml/l)	Sólidos suspensidos totales (mg/l)	Aceites y grasas (mg/l)
XIV. MAQUINARIA Y APARATOS, MATERIAL ELECTRICO Y MANTENIMIENTO					
1. Construcción de maquinaria para trabajar los metales y la madera	300	100	15	100	30
2. Construcción de materiales y equipos especiales para las industrias, excepto la maquinaria para trabajar los metales y la madera	300	100	15	100	30
3. Construcción de maquinas y aparatos eléctricos industriales	300	100	15	100	30
4. Fabricación y reparación de automóviles, motocicletas	300	100	15	100	30
5. Fabricación de equipos para diferentes usos	300	100	15	100	30
6. Fabricación de instrumentos de música	300	100	15	100	30
7. Fabricación y ensamble de componentes electrónicos	1500 ²⁾	100	15	100	30

¹⁾ No estarán incluidas en esta actividad las ya expuestas en la tabla

²⁾ Siempre y cuando el cuerpo receptor lo permita

Dependiendo del tipo de industria o actividad productiva, la caracterización del vertido deberá incluir, además de los análisis descritos en las tablas 1 y 2, otros parámetros de calidad para determinar y controlar la presencia de los contaminantes de las aguas residuales, descritos en la tabla 3 de esta norma, de conformidad con la clasificación de actividades contenidas en el Reglamento Especial de Aguas Residuales. Emitido por el Ministerio del Ambiente y Recursos Naturales.

NORMA SALVADOREÑA

NSO 13.49.01:09

Tabla 3. Parámetros Complementarios sobre Valores Permisibles para Aguas Residuales Descargadas a un Cuerpo Receptor

Parámetros	Valores máximos permisibles
Aluminio (Al) mg/l	5
Arsénico (As) mg/l	0,1
Bario total (Ba) mg/l	5
Berilio (Be) mg/l	0,5
Boro (B) mg/l	1,5
Cadmio (Cd) mg/l	0,1
Cianuro total (CN ⁻) mg/l	0,5
Cinc (Zn) mg/l	5
Cobalto (Co) mg/l	0,05
Cobre (Cu) mg/l	1
Coliformes fecales NMP/100ml	2 000
Coliformes totales NMP/100ml	10 000
Color	1)
Compuestos fenólicos sintéticos mg/l	0.5
Cromo hexavalente (Cr ⁺⁶) mg/l	0,1
Cromo total (Cr) mg/l	1
Detergentes (SAAM) mg/l	10
Fluoruros (F) mg/l	5
Fósforo total (P) mg/l	15
Organofluorina mg/l	0,1
Fosfatina mg/l	0,1
Benzimidazol mg/l	0,1
Piretroides mg/l	0,1
Bipiridilos mg/l	0,1
Fenoxi mg/l	0,1
Triazina mg/l	0,1
Fosfónico mg/l	0,1
Hierro total (Fe) mg/l	10
Litio (Li) mg/l	2

Continúa

1) efluente líquido no deberá incrementar color visible al cuerpo receptor

NORMA SALVADOREÑA

NSO 13.49.01:09

Continuación...

Tabla 3. Parámetros Complementarios sobre Valores Permisibles para Aguas Residuales Descargadas a un Cuerpo Receptor

Parámetros		Valores máximos permisibles
Manganeso total (Mn)	mg/l	2
Materiales flotantes	mg/l	Ausentes
Mercurio (Hg)	mg/l	0,01
Molibdeno (Mo)	mg/l	0,1
Níquel (Ni)	mg/l	0,2
Nitrógeno total (N)	mg/l	50
Organoclorados	mg/l	0,05
Organofosforados y Carbamatos	mg/l	0,1
pH	Unidades	5,5 – 9,0 ²⁾
Plata (Ag)	mg/l	0,2
Plomo (Pb)	mg/l	0,4
Selenio (Se)	mg/l	0,05
Sulfatos (SO ₄ ⁻²)	mg/l	1000
Sustancias radiactivas	-	0
Temperatura	°C	20-35 °C ³⁾
Turbidez (Turbiedad)	NTU	⁴⁾
Vanadio (V)	mg/l	1

²⁾ El valor de pH 5,5-9,0 aplica para descargas en aguas limnias; definiéndose un valor de pH entre 6.0-9.5 para vertidos en aguas costero marinas

³⁾ En todo caso la temperatura del H₂O de descarga al cuerpo receptor no podrá alterar ± 5 °C, con respecto a la temperatura natural del cuerpo hídrico receptor.

⁴⁾ No se incrementara en 5 Unidades la turbidez del cuerpo receptor.

NORMA SALVADOREÑA

NSO 13.49.01:09

**Tabla 4. Requerimiento para toma de muestras
Recipientes para Muestreo y Preservantes de Componentes en Agua**

Parámetros	Recipientes	Preservante	Tiempo máximo de almacenamiento	Vol. mínimo de muestra mL
Aceites y grasas	Vidrio	5 mL (1+1) H ₂ SO ₄ /L muestra. Enfriar a 4 °C	24 horas	1 000
Acido fenoxiacético, herbicida	Vidrio	H ₂ SO ₄ a pH < 2, inferior a 4 °C	Preferible extraer inmediatamente	1 000
Aluminio	Polietileno	2 ml. Conc. HNO ₃ /L muestra	6 meses	1 000
Arsénico	Polietileno	Enfriar 4 °C	6 meses	1 000
Bario	Polietileno	2 ml. Conc. HNO ₃ /L muestra	6 meses	1 000
Berilio	Polietileno	2 ml. Conc. HNO ₃ /L muestra	6 meses	1 000
Boro	Polietileno	Enfriar 4 °C	6 meses	1 000
Cadmio	Polietileno	2 ml. Conc. HNO ₃ /L muestra	6 meses	1 000
Carbamato (plaguicida)	Vidrio	H ₂ SO ₄ a pH < 4 y 10 g Na ₂ SO ₄ /L muestra	Preferible extraer inmediatamente	2 500
Cianuro	Polietileno	1 mL NaOH al 10 % / 100 mL muestra	24 horas	500
Cinc	Polietileno	2 ml. Conc. HNO ₃ /L muestra	6 meses	1 000
Color	Polietileno	Enfriar 4 °C	24 horas	500
Cromo	Polietileno	2 ml. Conc. HNO ₃ /L muestra	24 horas	1 000
DBO	Polietileno	Enfriar 4 °C	4 horas	1 000
DQO	Polietileno	Enfriar 4 °C	24 horas	1 000
Fenoles	Vidrio	H ₃ PO ₄ a pH < 4 y 1,0 g CuSO ₄ /L, enfriar 4 °C	24 horas	1 000
Fluoruro	Polietileno	Enfriar 4 °C	7 días	300
Fósforo disuelto inorgánico ortofosfato total	Vidrio	Filtrando in situ, usando membrana filtrante de 0,45 µm enfriar 4 °C	24 horas	1 000
Hierro	Polietileno	2 mL. conc. HNO ₃ /L muestra	6 meses	1 000
Litio	Polietileno	2 mL. conc. HNO ₃ /L muestra	6 meses	1 000

NORMA SALVADOREÑA

NSO 13.49.01:09

Parámetros	Recipientes	Preservante	Tiempo máximo de almacenamiento	Vol. mínimo de muestra mL
Manganeso	Polietileno	2 mL. conc. HNO ₃ /L muestra	6 meses	1 000
Mercurio	Vidrio o teflón	1 mL. conc. H ₂ SO ₄ y 1 mL solución K ₂ Cr ₂ O ₇ al 5% / 100 mL muestra	1 mes	1 000
Molibdeno	Polietileno	2 mL. conc. HNO ₃ /L muestra	6 meses	1 000
Níquel	Polietileno	2 mL. conc. HNO ₃ /L muestra	6 meses	1 000
Nitrógeno amoniacal por Kjeldahl nitrato+nitrato	Polietileno	Enfriar 4 °C	24 horas	1 000
Pentaclorofenol	Vidrio	H ₂ SO ₄ a pH < 4 y 0,5 g CuSO ₄ /L enfriar 4 °C	24 horas	1 000
pH	Polietileno	Ninguno	Preferible tomar de inmediato	200
Plaguicidas organoclorados	Vidrio	Enfriar 4 °C	Preferible extraer inmediatamente	2 500
Plata	Polietileno	0,4 g disódico EDTA/100 mL muestra	10 días	1 000
Plomo	Polietileno	2 mL. conc. HNO ₃ /L muestra	6 meses	1 000
Selenio	Polietileno	Enfriar 4 °C	6 meses	1 000
Sulfato	Polietileno	Enfriar 4 °C	7 días	1 000

6. METODOS DE ANALISIS

Tabla 5. Métodos de Análisis para la Determinación de los Parámetros Contemplados en la Norma

Parámetros	Número de referencia Standard Methods	Número de referencia ASTM
Aceites y grasas	5520	D 3921 - 96
Aceites y grasas (Refinerías de petróleos)	5520	D 3921 - 96
Aluminio	3500 - Al	D 857 - 02
Arsénico	3500 - As	D 2972 - 97
Bario total	3500 - Ba	D 4382 - 02
Berilio	3500 - Be	D 3645 - 02
Boro	4500 - B	D 3082 - 92
Cadmio	3500 - Cd	D 3557 - 02
Cianuro total	4500 CN	D 2036 - 98

NORMA SALVADOREÑA

NSO 13.49.01:09

Parámetros	Número de referencia Standard Methods	Número de referencia ASTM
Cinc (Zinc)	3500 - Zn	D 1691 - 02
Cloruros	4500 - Cl ⁻	D 512 - 89
Cobalto	3500 - Co	D 3558 - 94
Cobre	3500 - Cu	D 1688 - 02
Coliformes fecales	9221	-
Coliformes totales	9221	-
Color	2120	-
Compuestos fenólicos sintéticos	5530 y 6420	D 1783 - 01
Cromo hexavalente	3500 - Cr	D 5257 - 97
Cromo total	3500 - Cr	D 1687 - 92
DBO (aguas domésticas)	5210	-
DBO (aguas industriales)	5210	-
Detergentes aniónicos	5540	-
DQO (aguas industriales)	5220	D 1252 - 02
DQO (aguas domésticas)	5220	D 1252 - 02
Fluoruros	4500 - F ⁻	D 1179 - 99
Fósforo total	4500 - P	D 515 - 88
Herbicidas totales	6640 y 6651	D 5812 - 96
Hierro total	3500 - Fe	D 1068 -96
Litio	3500 - Li	-
Manganeso total	3500 - Mn	-
Material flotante	2530	-
Mercurio	3500 - Hg	D 3223 - 02
Molibdeno	3500 - Mo	D 3372 - 02
Níquel	3500 - Ni	D 1886 - 94
Nitrógeno total	4500 - N	D 3590 - 02
Organoclorados	6630	D 5812 -96
Organos fosforados y carbamatos	6610	-
pH	4500 - H ⁺	D 1293 - 99
Plata	3500 - Ag	D 3866 - 02
Plomo	3500 - Pb	D 3559 - 96
Recolección y preservación de las muestras	1060	-
Selenio	3500 - Se	D 3859 - 98
Sólidos sedimentables	2540 F	-
Sólidos suspendidos (aguas domésticas)	2540 D	-
Sólidos suspendidos (aguas industriales)	2540 D	-
Sulfatos	4500 - SO ₄ ⁻²	D 516 - 02
Temperatura	2550	-
Trihalometanos	6232	-
Turbidez (Turbiedad)	2130	D 1889 - 00
Vanadio	3500 - V	D 3373 - 93

Nota 1. Se recomienda el uso de los métodos "ASTM" y "STANDARD METHODS". Pueden utilizarse también los métodos empleados para los laboratorios acreditados por el CONACYT.

NORMA SALVADOREÑA

NSO 13.49.01:09

7. DOCUMENTO DE REFERENCIA

- Propuesta de norma de las Aguas Residuales Descargadas a un Cuerpo Receptor. El Salvador, 1996. **MINISTERIO DE SALUD PUBLICA Y ASISTENCIA SOCIAL**
- Análisis del impacto de establecimiento de normas de vertidos y tratamiento de aguas residuales en la tarifas de disposición final y tratamiento para el subsector de agua potable y alcantarillado.

8. CUMPLIMIENTO Y VERIFICACION

8.1 Corresponde al Ministerio de Medio Ambiente y Recursos Naturales (MARN), velar por el cumplimiento de esta norma obligatoria, de conformidad con lo establecido por la Ley del Medio Ambiente.

8.2 De conformidad a lo establecido por los Arts. 107, 108 y 109 de la Ley del Medio Ambiente y Art. 5 del Reglamento Especial de Normas Técnicas de Calidad Ambiental y Art. 5 del Reglamento Especial de Aguas Residuales, los titulares de las actividades, obras o proyectos que se encuentren en ejecución a la entrada en vigencia de esta norma, podrán presentar un Programa de Adecuación Ambiental, o en su caso, solicitar al MARN la realización de una Auditoria Ambiental, cuyos resultados servirán de insumo al Titular para presentar a la aprobación del expresado Ministerio un Diagnostico Ambiental y su correspondiente Plan de Aplicación Voluntaria que impliquen el cumplimiento de las presentes normas técnicas dentro del plazo que el mismo Programa o Plan establezca. El Plazo estará sujeto a lo estipulado por los mencionados artículos.

8.3 Las actividades, obras o proyectos que cuenten con Permiso Ambiental de construcción y/o funcionamiento, deben cumplir con los parámetros establecidos en dicho Permiso, aunque aquellos sean más restrictivos a lo establecido en la presente norma. En caso que sean menos restrictivos deben adecuarse a esta norma.

Para toda actividad no regulada en la presente norma, el MARN establecerá los parámetros de descarga tomando en cuenta los elementos técnicos de la actividad, las características del cuerpo receptor y la normativa técnica internacional.

8.4 Las nuevas actividades, obras o proyectos, estarán sujetas a lo establecido por los Arts. 21 y 22 de la Ley del Medio Ambiente.

ANEXO A

Bibliografía

1. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. NSO 13.07.01:97. Agua Potable. El Salvador, 1997.
2. Superintendencia de Servicios Sanitarios. Norma técnica relativa a Descargas de Residuos Industriales Líquidos. Chile, 1992.
3. Comisión Nacional del Medio Ambiente. Autoridad para el manejo sustentable de la cuenca y el Lago de Amatitlán, Propuesta de modificación. Guatemala. Julio, 1997.
4. Reglamento de Vertido y Reuso de Aguas Residuales. La Gaceta. Costa Rica. Junio, 1997.
5. Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos. Venezuela. Diciembre de 1995.
6. Pollution Control Measures. Water Pollution Control Law. International Center for Environmental Technology Transfer, ICETT. Japón, 1995.
7. Aguas Limpias para Colombia al menor costo. Ministerio del Medio Ambiente. Colombia. Agosto, 1997.
8. Legislación Ambiental en Colombia. Asociación Colombiana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Colombia. Agosto, 1997.
9. Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, Norma para las Descargas de Aguas Residuales en Aguas y Bienes Nacionales. México 1996.
10. Manual de Gestión de la Calidad Ambiental. Ing. Raúl Prando. Uruguay. OEA/GTZ, 1996.
11. Normas de Laboratorio, Standard Methods. Edición 1998.
12. Anual Book of ASTM standards; Water and Environmental Technology. American Society for Testing and Materials, ASTM. USA, 2002.
13. Análisis del impacto de establecimiento de normas de vertidos y tratamiento de aguas residuales en las tarifas de disposición final y tratamiento para el subsector de agua potable y alcantarillado

- FIN DE LA NORMA -

2º) El presente Acuerdo entrará en vigencia seis meses después de su publicación en el Diario Oficial, de acuerdo a la Conferencia Ministerial de la OMC, Cuarto Período, DOHA, 9 – 14 de noviembre de 2001. **COMUNIQUESE.** RICARDO ESMAHAN, **MINISTRO**

ANEXO 3.1: TABULACIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES PARA LA DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO Y REDUCCIÓN DE CROMO VI EN AGUA.

1. TABULACIÓN DE DATOS PARA AZUL DE METILENO.

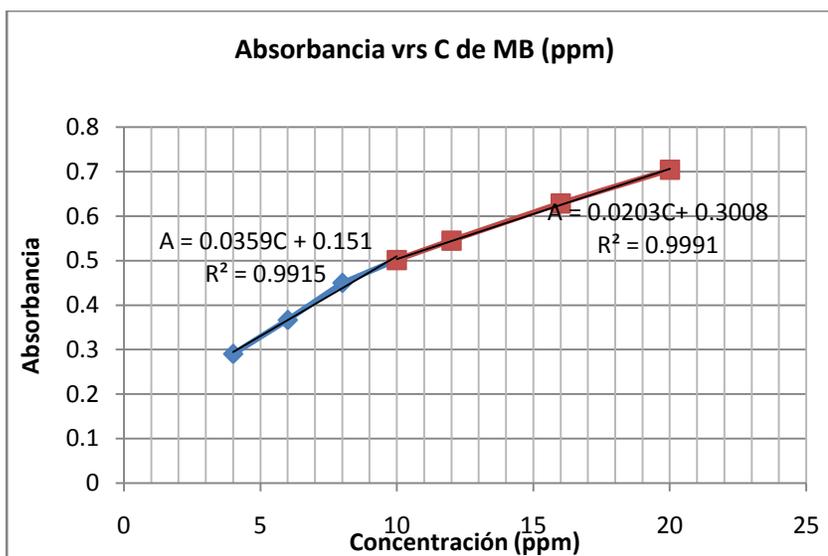
- **Corrida 1-2.**

Fecha: 18 de Junio de 2009

Condiciones experimentales:pH: 5.3 (solución inicial);%0.0 H₂O₂;%0.0 HCl.

Tabla A 2.1: Lectura de tramitancia para la elaboración de la curva de calibración.

C (ppm)	%T	T	Absorbancia
2	67.5	0.675	0.170696227
4	51.25	0.5125	0.29030613
6	43	0.43	0.366531544
8	35.5	0.355	0.449771647
10	31.5	0.315	0.501689446
12	28.5	0.285	0.54515514
16	23.5	0.235	0.628932138
20	19.75	0.1975	0.7044329

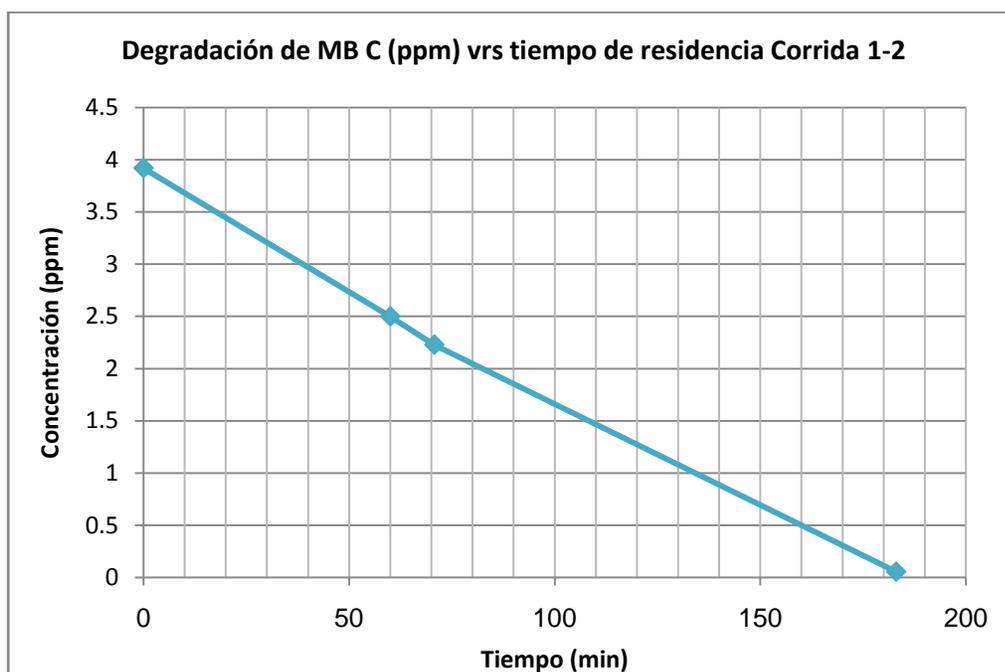


Gráfica A 2.1: Absorbancia contra Concentración de Azul de Metileno

Tabla A 2.2: Lectura de tramitancia para la determinación de la concentración final de las muestras y presentación de valores de variables de clima medidas.

Corrida 1-2					% de Nubosidad	V.V.	Temperatura (°C)	
Tiempo (min)	%Tramitancia	Tramitancia	Absorbancia	C (ppm)		(km/h)	T _{bs}	T _{bh}
0	51.08	0.5108	0.292	3.92	75	1.3	30	32
60				2.5				
70.7	58.75	0.5875	0.231	2.23	75	1.1	31	29
183	70.25	0.7025	0.153	0.056	50	2.1	31.5	23

Degradación de MB= 98.6% en 183 min de exposición.



Gráfica A 2.2: Degradación de la concentración de Azul de Metileno a medida aumenta el tiempo de recirculación.

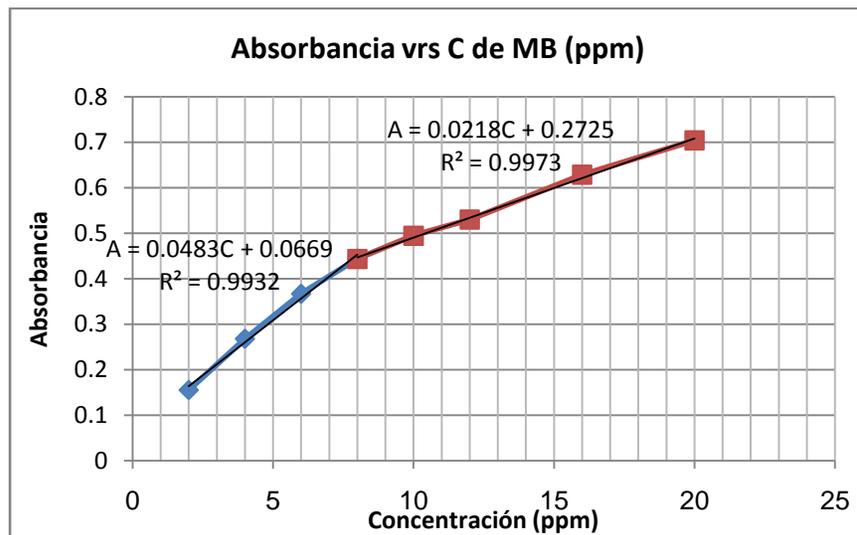
- **Corrida 3-4**

Fecha: 9 de Julio de 2009

Condiciones experimentales:pH: 2.0; %0.0 H₂O₂; %0.6 HCl

Tabla A 2.3: Lectura de tramitancia para la elaboración de la curva de calibración.

C (ppm)	%T	T	A
2	70	0.7	0.15490196
4	54	0.54	0.26760624
6	43	0.43	0.366531544
8	36	0.36	0.443697499
10	32	0.32	0.494850022
12	29.5	0.295	0.530177984
16	23.5	0.235	0.628932138
20	19.75	0.1975	0.7044329

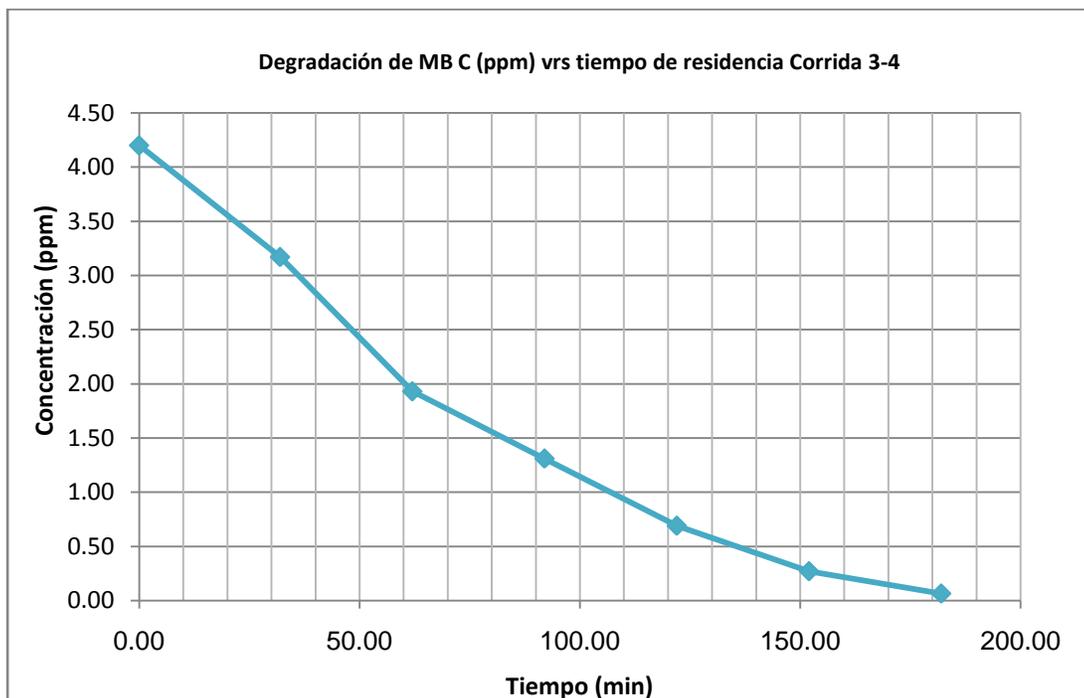


Gráfica A 2.3: Absorbancia contra Concentración de Azul de Metileno.

Tabla A 2.4: Lectura de tramitancia para la determinación de la concentración final de las muestras y presentación de valores de variables de clima medidas.

Corrida 3-4						V.V.	Temperatura (°C)	
Tiempo (min)	%Tramitancia	T	Absorbancia	C (ppm)	% de Nubosidad	(km/h)	T _{bs}	T _{bh}
0.00	53.36	0.53	0.27	4.20	25	1.5	26	20
32.00	60.50	0.61	0.22	3.17	25	1.5	26	20
62.00	68.67	0.69	0.16	1.93	10	0	26	25
92.00	73.50	0.74	0.13	1.31	30	0.5	29	27
122.00	78.83	0.79	0.10	0.69	100	0	27	22
152.00	83.67	0.84	0.08	0.27	60	0.8	28.5	27
182.00	84.33	0.84	0.07	0.06	5	1.2	28	22

Degradación de MB= 98.47% en 182 min de exposición



Gráfica A 2.4: Degradación de la concentración de Azul de Metileno a medida aumenta el tiempo de recirculación.

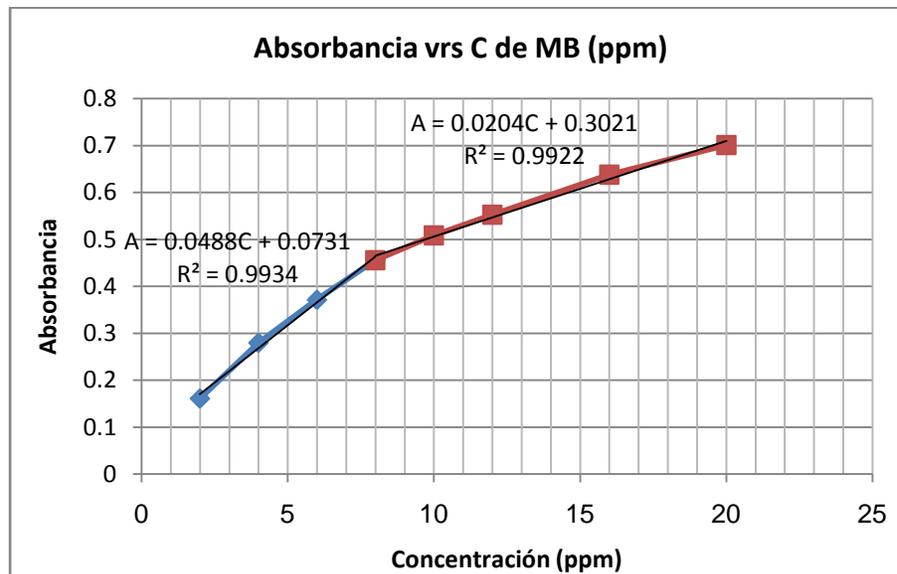
- **Corrida 5-6**

Fecha: 8 de julio de 2009

Condiciones experimentales:pH: 5.3 (solucion inicial);%1.0 H₂O₂;%0.0 HCl.

Tabla A 2.5: Lectura de tramitancia para la elaboración de la curva de calibración.

C (ppm)	%T	T	A
2	69	0.69	0.161150909
4	52.5	0.525	0.279840697
6	42.5	0.425	0.37161107
8	35	0.35	0.455931956
10	31	0.31	0.508638306
12	28	0.28	0.552841969
16	23	0.23	0.638272164
20	19.9	0.199	0.701146924



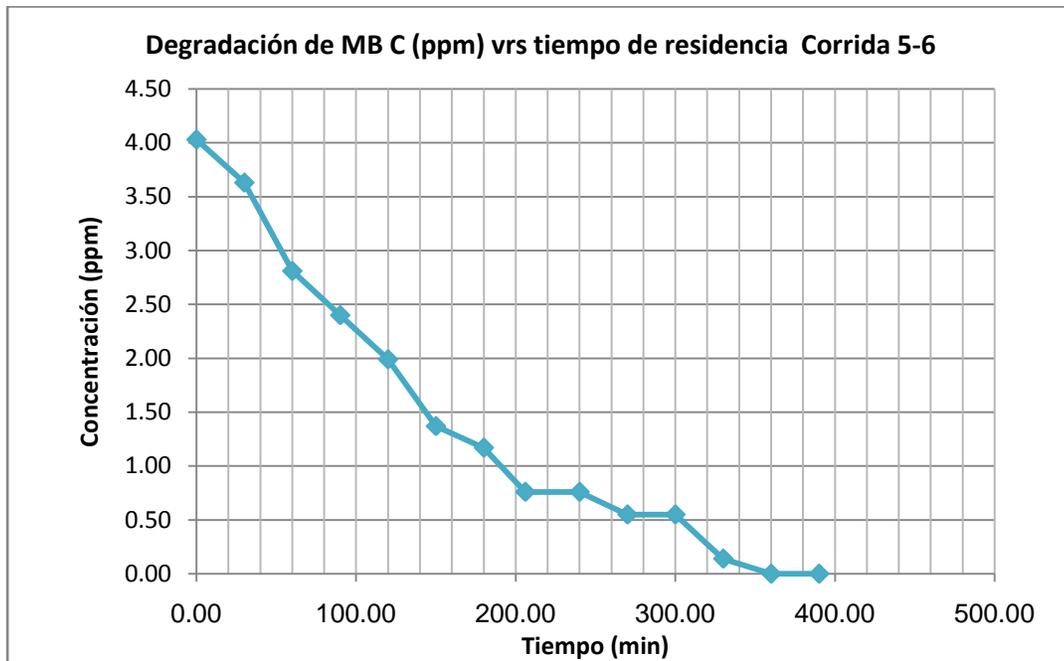
Gráfica A 2.5: Absorbancia contra Concentración de Azul de Metileno

Tabla A 2.6: Lectura de tramitancia para la determinación de la concentración final de las muestras y presentación de valores de variables de clima medidas.

Corrida 5-6					Velocidad de Viento (Km/h)	% Nubosidad	T(°C)	
Tiempo (min)	Tramitancia	T	A	C (ppm)			Ts	Th
0.00	53.36	0.53	0.27	4.03	0.70	50.00	29.00	28.00
30.00	56.83	0.57	0.25	3.630	0.70	50.00	29.00	28.00
60.00	62.00	0.62	0.21	2.810	0.70	50.00	30.00	31.00
90.00	64.63	0.65	0.19	2.40				
120.00	67.87	0.68	0.17	1.990	0.80	50.00	29.00	28.00
150.00	72.67	0.73	0.14	1.370				
180.00	74.67	0.75	0.13	1.170	0.80	100.00	27.00	21.50
206.00	77.00	0.77	0.11	0.760				
240.00	77.03	0.77	0.11	0.760	0.80	100.00	26.00	21.00
270.00	80.08	0.80	0.10	0.550				
300.00	80.33	0.80	0.10	0.550	0.70	100.00	27.00	21.00
330.00	82.42	0.82	0.08	0.140				
360.00	84.36	0.84	0.07	0.000				
390.00	85.27	0.85	0.07	0.000	0.70	100.00	26.00	20.00

Entre el tiempo de 330-360 min se degrado por completo el MB

Degradación de MB= 100% en aproximadamente 360 min de exposición.



Gráfica A 2.6: Degradación de la concentración de Azul de Metileno a medida aumenta el tiempo de recirculación.

- **Corrida 7-8**

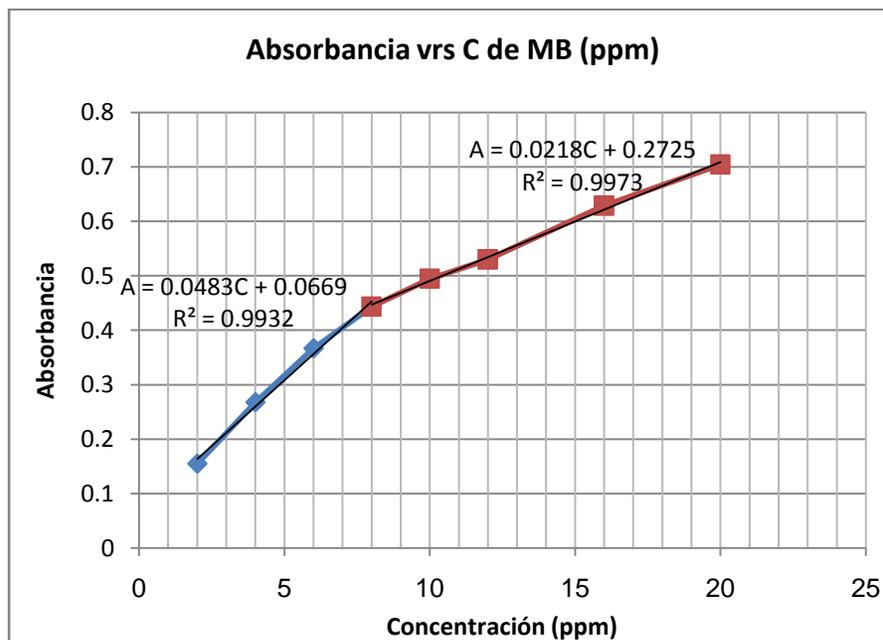
Fecha: 10 de julio de 2009

Condiciones experimentales según diseño: pH: 2.0;%1.0 H₂O₂;%0.6 HCl

Observación: En esta prueba se resto la contribucion (%T=61.5) de la matriz de los aditivos.

Tabla A 2.7: Lectura de tramitancia para la elaboración de la curva de calibración.

C (ppm)	%T	T	A
2	70	0.7	0.15490196
4	54	0.54	0.26760624
6	43	0.43	0.366531544
8	36	0.36	0.443697499
10	32	0.32	0.494850022
12	29.5	0.295	0.530177984
16	23.5	0.235	0.628932138
20	19.75	0.1975	0.7044329

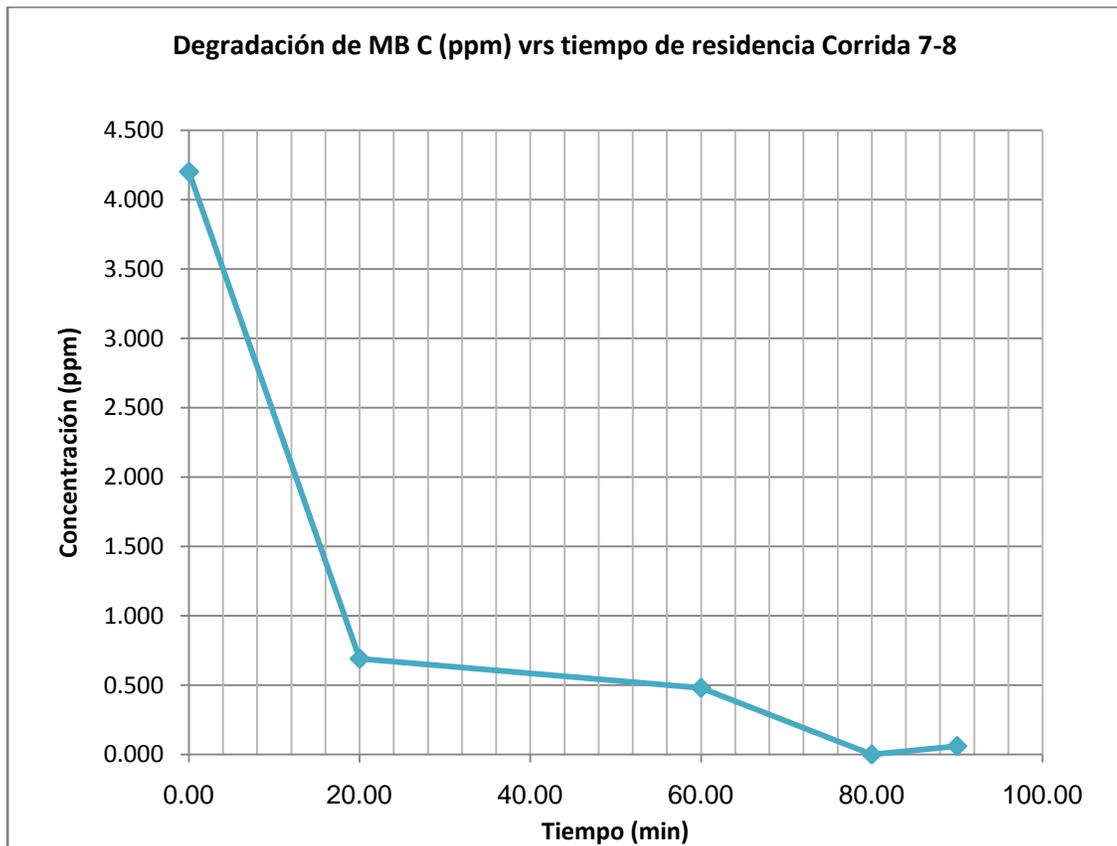


Gráfica A 2.7: Absorbancia contra Concentración de Azul de Metileno.

Tabla A 2.8: Lectura de tramitancia para la determinación de la concentración final de las muestras y presentación de valores de variables de clima medidas.

Corrida 7-8					% de Nubosidad	V.V.	Temperatura (°C)	
Tiempo (min)	%T	T	A	C (ppm)		(km/h)	T _{bs}	T _{bh}
0.00	53.36	0.53	0.27	4.200	10	1	29	29
20.00	79.17	0.79	0.10	0.690				
60.00	81.10	0.81	0.09	0.48	5.00	1.10	29.00	29.00
80.00	86.83	0.87	0.06	0.000				
90.00	84.83	0.85	0.07	0.06	5.00	0.80	30.00	29.00
					7.5	1.05	29	29

Degradación de MB= 100% en 80 min de exposición.



Gráfica A 2.8: Degradación de la concentración de Azul de Metileno a medida aumenta el tiempo de recirculación.

2. TABULACION DE DATOS PARA CROMO VI

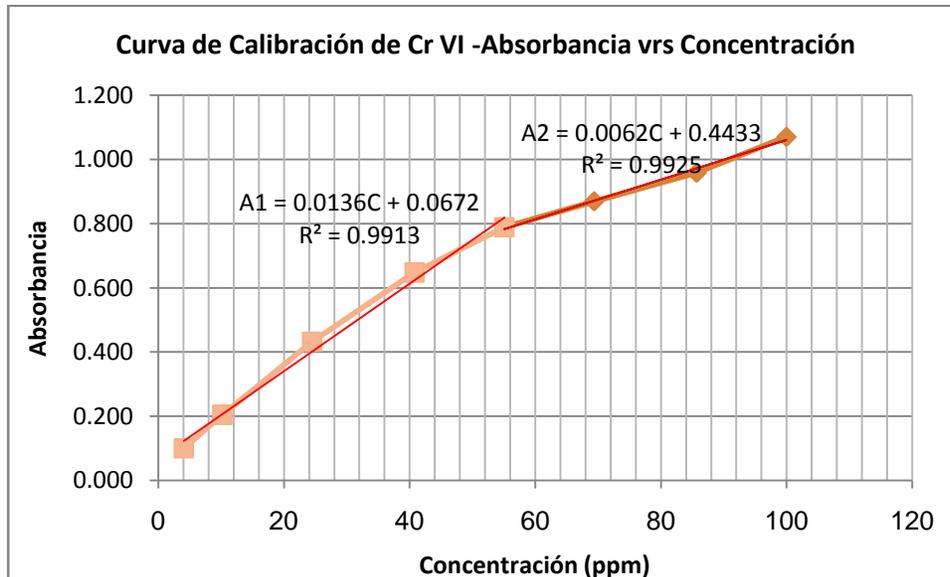
- **Corrida 1-2**

Fecha: 15 de Julio de 2009

Condiciones experimentales:pH: 4.0 (aproximadamente);%1.0 EtOH; C inicial 50 ppm de Cr VI.

Tabla A 2.9: Lectura de tramitancia para la elaboración de la curva de calibración.

C(ppm)	%T	T	A
99.96	8.5	0.085	1.071
85.68	11	0.110	0.959
69.36	13.5	0.135	0.870
55.08	16.25	0.163	0.789
40.8	22.5	0.225	0.648
24.48	37	0.370	0.432
10.2	62.5	0.625	0.204
4.08	79.5	0.795	0.100

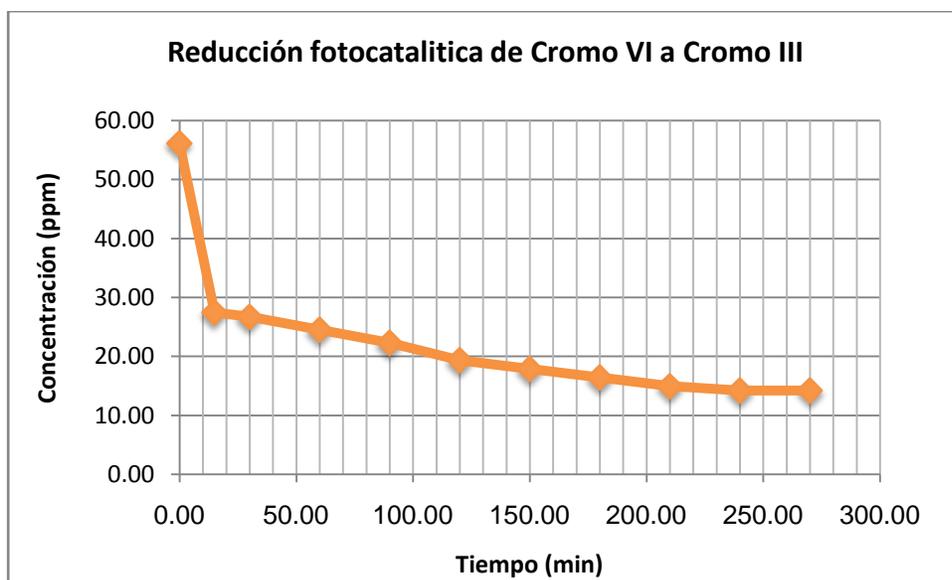


Gráfica A 2.9: Absorbancia contra Concentración de Cromo VI.

Tabla A 2.10: Lectura de tramitancia para la determinación de la concentración final de las muestras y presentación de valores de variables de clima medidas.

Corrida 1-2					% de Nubosidad	V.V. (km/h)	T(°C)	
Tiempo (min)	% Tramitancia	T	A	C (ppm)			T _{bs}	T _{bh}
0.00	17.00	0.170	0.77	56.12	25.00	1.40	29.00	31.00
15.00	41.83	0.418	0.38	27.45				
30.00	42.90	0.429	0.37	26.71	25.00	1.30	30.00	31.00
60.00	45.97	0.460	0.34	24.50				
90.00	49.00	0.490	0.31	22.30	0.00	2.10	30.00	31.00
120.00	53.33	0.533	0.27	19.36				
150.00	56.47	0.565	0.25	17.88	5.00	0.80	29.00	26.00
180.00	59.00	0.590	0.23	16.42				
210.00	61.42	0.614	0.21	14.95	10.00	0.80	29.00	24.00
240.00	62.97	0.630	0.20	14.21				
270.00	63.33	0.633	0.20	14.21	30.00	2.30	30.00	24.00

Degradación de Cr VI= 74.68% en 270 min de exposición



Gráfica A 2.10: Degradación de la concentración de Cromo VI a medida aumenta el tiempo de recirculación.

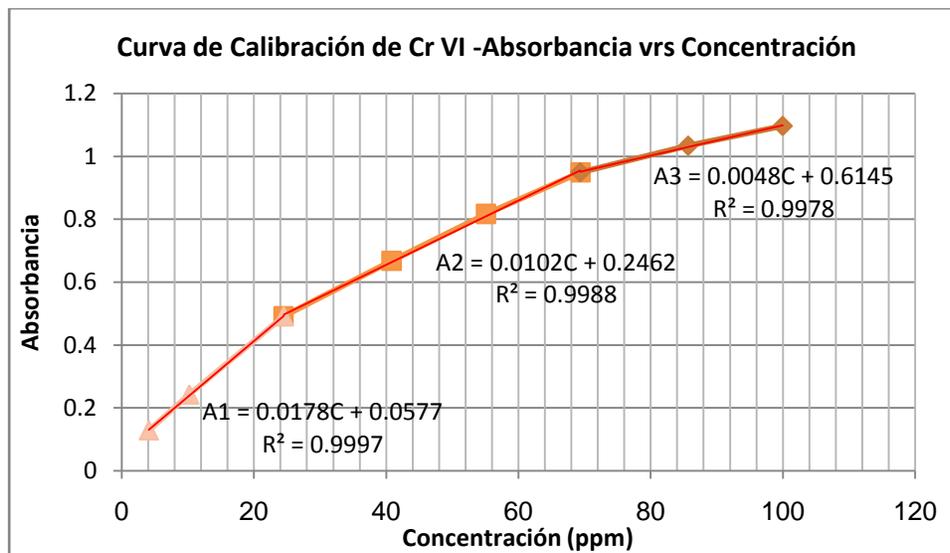
- **Corrida 3-4**

Fecha: 16 de Julio de 2009

Condiciones experimentales: pH: 4.0 (aproximadamente); %1.0 EtOH; C inicial 100 ppm de Cr VI/90 ml de HCl.

Tabla A 2.11: Lectura de tramitancia para la elaboración de la curva de calibración.

C (ppm)	%T	T	A
99.96	8	0.08	1.096910013
85.68	9.25	0.0925	1.033858267
69.36	11.25	0.1125	0.948847478
55.08	15.25	0.1525	0.816730156
40.8	21.5	0.215	0.66756154
24.48	32.25	0.3225	0.491470281
10.2	57.25	0.5725	0.242224509
4.08	74.5	0.745	0.127843727

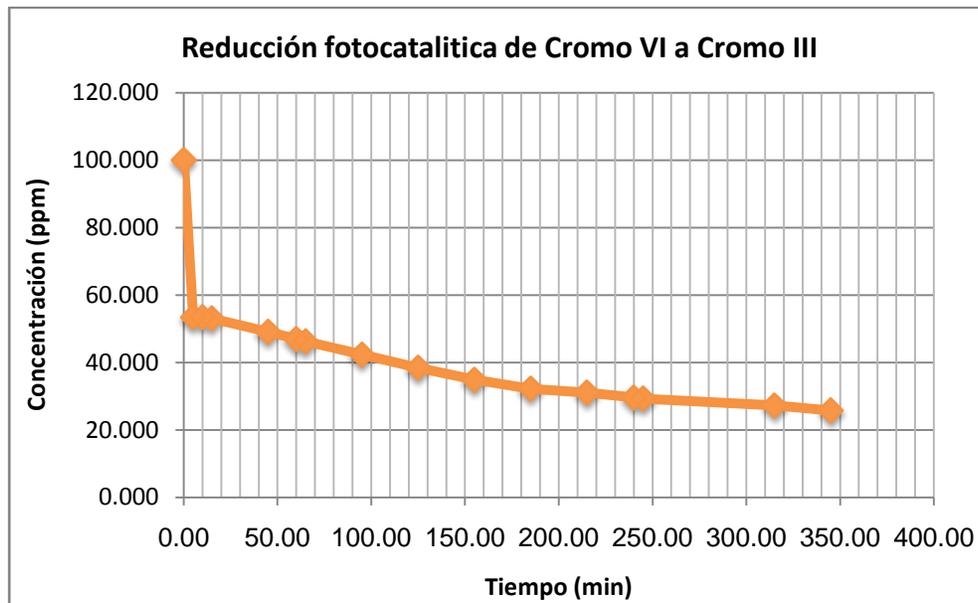


Gráfica A 2.11: Absorbancia contra Concentración de Cromo VI.

Tabla A 2.12: Lectura de tramitancia para la determinación de la concentración final de las muestras y presentación de valores de variables de clima medidas.

Corrida 3-4							T(°C)	
Tiempo (min)	Tramitancia	T	A	C (ppm)	% Nubosidad	V.V. (km/h)	T _{bs}	T _{bh}
0.00	8.12	0.081	1.090	100.000				
5.00	16.17	0.1617	0.791	53.410				
10.00	16.17	0.1617	0.791	53.410				
15.00	16.33	0.1633	0.787	53.020				
45.00	17.92	0.1792	0.747	49.090				
60.00	18.82	0.1882	0.725	46.940				
65.00	19.13	0.1913	0.718	46.250				
95.00	21.00	0.21	0.678	42.330				
125.00	23.00	0.23	0.638	38.410				
155.00	25.00	0.25	0.602	34.880				
185.00	26	0.26	0.585	32.220				
215.00	27.33	0.2733	0.563	31.050				
240.00	28.30	0.283	0.548	29.590				
245.00	28.5	0.285	0.545	29.290				
315.00	29.90	0.299	0.524	27.240				
345.00	31	0.31	0.509	25.760				

Degradación de Cr VI= 74.24% en 345 min de exposición



Gráfica A 2.12: Degradación de la concentración de Cromo VI a medida aumenta el tiempo de recirculación.

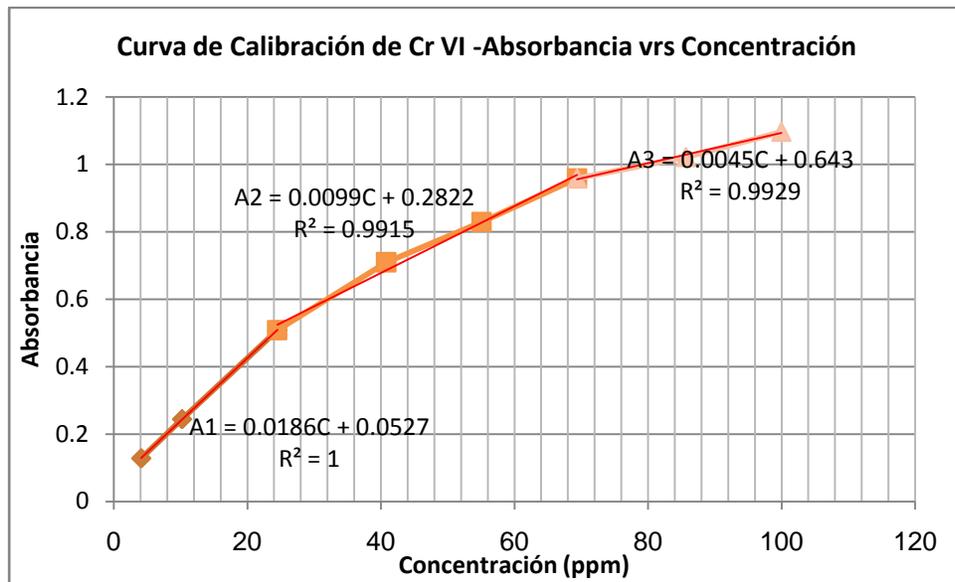
- **Corrida 5-6**

Fecha: 18 de julio de 2009

pH: 4.0 (aproximadamente); %2.0 EtOH; C inicial 50 ppm de Cr VI

Tabla A 2.13: Lectura de tramitancia para la elaboración de la curva de calibración.

C (ppm)	%T	T	A
99.96	8	0.08	1.096910013
85.68	9.5	0.095	1.022276395
69.36	11	0.11	0.958607315
55.08	14.8	0.148	0.829738285
40.8	19.5	0.195	0.709965389
24.48	31	0.31	0.508638306
10.2	57	0.57	0.244125144
4.08	74.5	0.745	0.127843727



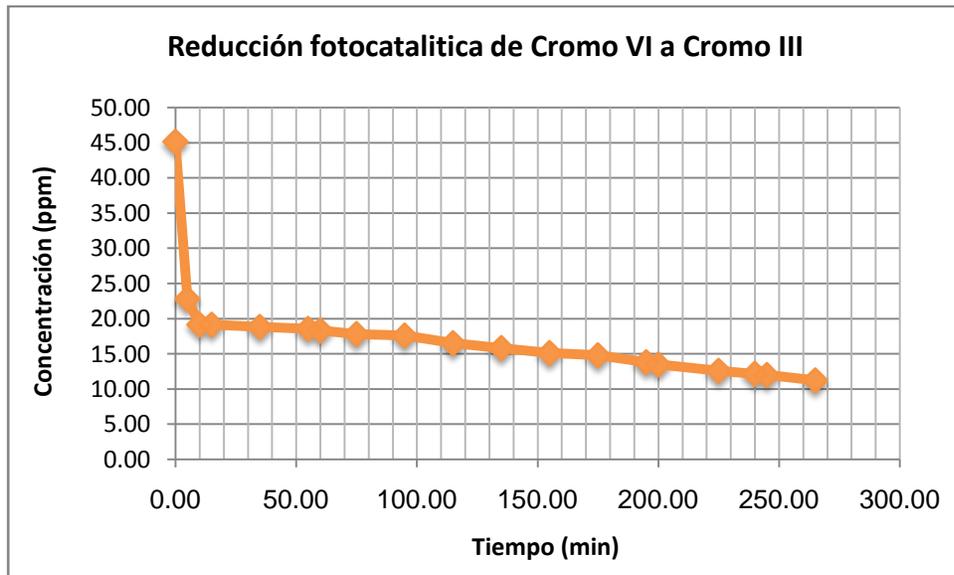
Gráfica A 2.13: Absorbancia contra Concentración de Cromo VI.

Tabla A 2.14: Lectura de tramitancia para la determinación de la concentración final de las muestras y presentación de valores de variables de clima medidas.

Corrida 5-6					Veloc (Km/h)	% Nubosidad	T(°C)	
Tiempo (min)	Tramitancia	T	A	C (ppm)			Ts	Th
0.00	18.67	0.1867	0.729	45.13	1.30	0.00	29.00	22.00
5.00	33.33	0.3333	0.477	22.81				
10.00	39.00	0.39	0.409	19.160				
15.00	39.00	0.39	0.409	19.16				
35.00	39.50	0.395	0.403	18.830				
55.00	40.00	0.4	0.398	18.56	4	0	31	26
60.00	40.33	0.4033	0.394	18.35				
75.00	41.33	0.4133	0.384	17.810				
95.00	41.67	0.4167	0.380	17.6				
115.00	43.67	0.4367	0.360	16.52	2.20	0.00	29.00	24.00
135.00	45.00	0.45	0.347	15.82				

155.00	46.33	0.4633	0.334	15.12				
175.00	47.03	0.4703	0.328	14.80	1.70	0.00	29.00	24.00
195.00	49.00	0.49	0.310	13.83				
200.00	49.63	0.4963	0.304	13.51				
225.00	51.60	0.516	0.287	12.60				
240.00	52.63	0.5263	0.279	12.17				
245.00	52.97	0.5297	0.276	12.00	1.40	2.00	30.00	23.00
265.00	54.67	0.5467	0.262	11.25				

Degradación de Cr VI=75.07% en 265 min de exposición.



Gráfica A 2.14 Degradación de la concentración de Cromo VI a medida aumenta el tiempo de recirculación.

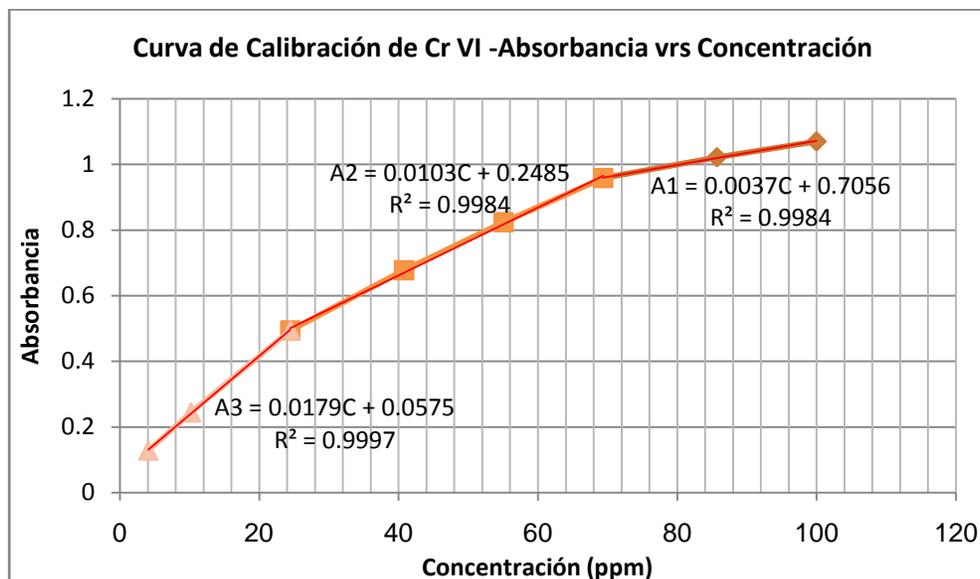
- **Corrida 7-8**

Fecha: 17 de julio de 2009

Condiciones experimentales:pH: 4.0 (aproximadamente);%2.0 EtOH; C inicial 100 ppm de Cr VI/90 ml de HCl.

Tabla A 2.15: Lectura de tramitancia para la elaboración de la curva de calibración.

C (ppm)	%T	T	A
99.96	8.5	0.085	1.070581074
85.68	9.5	0.095	1.022276395
69.36	11	0.11	0.958607315
55.08	15	0.15	0.823908741
40.8	21	0.21	0.677780705
24.48	32	0.32	0.494850022
10.2	57	0.57	0.244125144
4.08	74.5	0.745	0.127843727

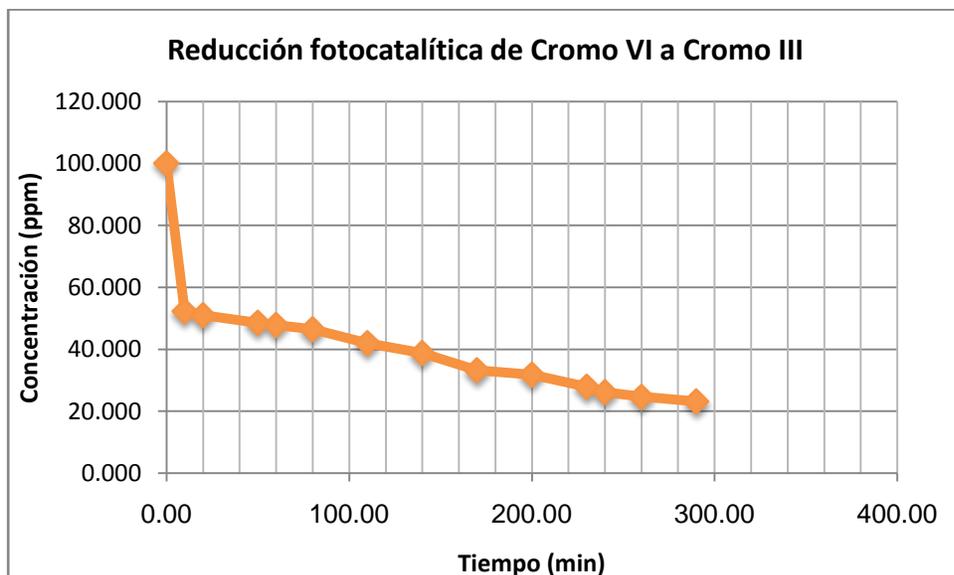


Gráfica A 2.15: Absorbancia contra Concentración de Cromo VI.

Tabla A 2.16: Lectura de tramitancia para la determinación de la concentración final de las muestras y presentación de valores de variables de clima medidas.

Corrida 7-8					Veloc (Km/h)	% Nubosidad	T(°C)	
Tiempo (min)	%Tramitancia	T	A	C (ppm)			Ts	Th
0.00	4.32	0.0432	1.364516253	100.000	1.10	5.00	22.00	21.00
10.00	16.33	0.1633	0.787013815	52.283				
20.00	16.83	0.1683	0.773915884	51.011				
50.00	17.83	0.1783	0.748848657	48.578				
60.00	18.14	0.18137	0.741434547	47.858				
80.00	18.75	0.1875	0.726998728	46.456				
110.00	20.83	0.2083	0.68131073	42.020	1.20	0.00	30.00	28.00
140.00	22.50	0.225	0.647817482	38.769				
170.00	25.67	0.2567	0.590574131	33.211	1.80	3.00	31.00	21.00
200.00	26.50	0.265	0.576754126	31.869				
230.00	29.08	0.2908	0.536405598	27.952	1.20	10.00	29.00	19.00
240.00	30.34	0.3034	0.517984424	26.164				
260.00	31.42	0.3142	0.502793819	24.689				
290.00	33.67	0.3367	0.472756884	23.199	1.20	5.00	30.00	22.00

Degradación de Cr VI= 76.80% Degradación de Cr VI= 76.80% en 290 min de exposición



Gráfica A 2.16: Degradación de la concentración de Cromo VI a medida aumenta el tiempo de recirculación.

ANEXO 4.1: PRUEBA DE DANIEL.

6

Prueba de Daniel

Otra forma de obtener los efectos significativos es la prueba gráfica desarrollada por Daniel (1959), para el caso de tener una sola réplica, aunque también se puede aplicar si se tienen más réplicas. El procedimiento es:

1. Elaborar la siguiente tabla:

i	$F = 100(i - 0.5)/E$	Efectos ordenados	ID
1			
2			
...			
E			

$$E = \text{número de efectos} = 2^k - 1$$

2. Graficar en papel probabilístico normal.

Los efectos no significativos siguen una distribución normal con media cero. Los significativos tienden a separarse de dicha distribución, es decir, a estar fuera de la línea recta ajustada.

Ejemplo 4.12

Aplicando la prueba de Daniel al ejemplo 4.11 resulta la tabla 4.30, y graficando en papel probabilístico normal se obtiene la figura 4.31.

i	$F = 100(i - 0.5)/N$	Efectos	ID
1	7.14	-0.300	A
2	21.43	0.125	ABC
3	35.71	0.350	AC
4	50.00	0.775	AB
5	64.29	1.675	C
6	78.57	2.000	BC
7	92.86	4.250	B

Tabla 4.30. Tabla para la prueba de Daniel

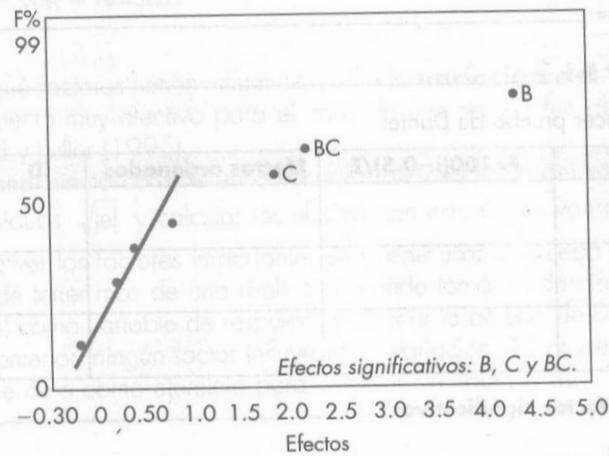


Figura 4.31. Prueba de Daniel

Los resultados de esta prueba coinciden con los del Anova (tabla 4.28). ■

Ejercicio 4.10

Aplicar la prueba de Daniel y obtener además los residuos para los siguientes resultados de un experimento (ver tabla 4.31).

Turno	Polvo	
	1(-)	2(+)
1(-)	Y1=56, Y2=65	Y1=72, Y2=78
2(+)	Y1=58, Y2=60	Y1=63, Y2=67

Tomado de Escalante (1992)

Tabla 4.31. Información para el ejercicio 4.10

ANEXO 4.2: GUÍA DE LABORATORIO PARA LA OPERACIÓN DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO.

REACTIVOS

- Azul de metileno
- Dicromato de Potasio
- Agua destilada

MATERIAL Y EQUIPO

EQUIPO

- Spectronic 20
- Celdas del Spectronic 20
- Gradillas para Celdas del Spectronic 20
- Balanza semianalítica
- Sistema fotocatalítico para el tratamiento de aguas residuales.

MATERIAL

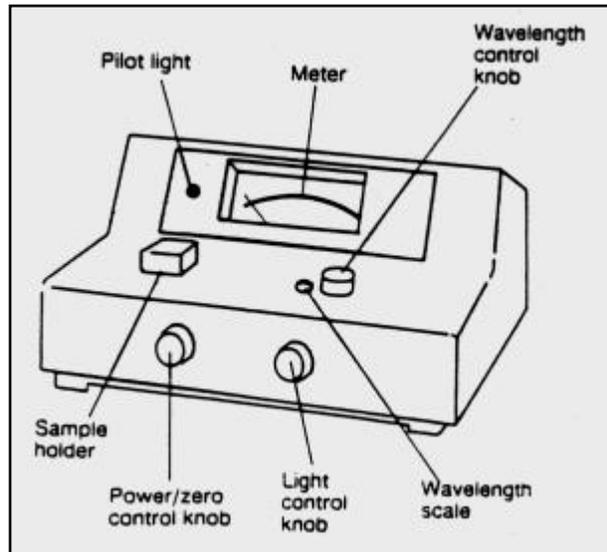
Cantidad	Material
8	Balones volumétricos de 50 ml
1	Balón volumétrico de 1000 ml
1	Vidrio reloj mediano
1	Espátula
1	Embudo
1	Piseta
1	Pipeta volumétrica de 1,2,3,5,6,8,10 ml.
7	Tubos de ensayo
1	Gradilla para tubos de ensayo
1	Pera
1	Pilot azul
1	Beaker de 500 ml para descarte
1	Rollo de papel aluminio
1	Rollo de Tirro
1	Rollo de papel toalla
1	Caja de Kleenex
1	Caja Portadora de muestras

Nota: Esta lista de material es únicamente para un análisis químico.

PREPARACIÓN DEL EQUIPO.

- Montar el sistema fotocatalítico, ver Manual de uso y mantenimiento.
- Poner en funcionamiento el sistema fotocatalítico.
- Preparar el equipo para realizar las mediciones anlyticas, asi como se detalla a continuación:

Spectronic 20



El Spectronic 20 es un espectrofotómetro. Un espectrofotómetro mide la intensidad de un rayo ligero (de luz) antes y después de que esto pasa por una muestra y compara estas dos intensidades. El Spectronic 20 informa dos tipos de medidas: % transmitancia y %absorbancia. La %transmitancia es la proporción de la intensidad de la luz que pasa por la muestra a la intensidad de la luz que brilla sobre la muestra se multiplicó por 100 %. Absorbancia es el opuesto de la transmitancia. El Spectronic 20 puede medir absorbancia y transmitancia sobre una gama de longitudes de onda.

- a. Usted debe seleccionar una longitud de onda y calibrar el instrumento en aquella longitud de onda antes de la toma de cualquier medida.
- b. El cuvette se parece a pequeños tubos de ensayo. Cada cuvette es marcado de modo que pueda ser colocado correctamente en el titular de la muestra. La señal está en lo alto del cuvette y debe ser colocada hacia el frente del espectrofotómetro tomando medidas.
- c. Maneje estos tubos con el cuidado extremo para mantener tanto las superficies interiores y exteriores limpias, sin rasguños.

Calibración del Spectronic 20

1. Enchufar y conectar el espectrofotómetro. Esto debe calentarse durante 30 minutos antes del empleo.
2. Poner el instrumento a la longitud de onda apropiada girando la perilla localizada a la derecha la superficie del espectrofotómetro. El ajuste de longitud de onda puede ser visto por la ventana al lado de la perilla.
3. Obtener cuvette correctamente limpiado y llenarlo sobre 3/4 lleno de la solución de referencia (por lo general el agua).
4. Sin cuvette en el titular de la muestra, cierre la cubierta y haga girar el botón de control cero ligero (de luz) (la perilla izquierda delantera) para mostrar una lectura de transmitancia del 0.0 %.
5. Colocar la solución de referencia en el cuvette en el titular de la muestra, cierre la cubierta, y haga girar el botón de control ligero (de luz) la perilla derecha para mostrar una lectura de transmitancia del 100.0 %. Este procedimiento debe ser repetido siempre cuando las medidas son tomadas en una nueva longitud de onda o para varias medidas hechas en la misma longitud de onda.

Medición de datos experimentales

1. Preparación de la curva de calibración:
Preparar ocho soluciones estándares que cubran la escala de concentraciones que se usaran en los análisis rutinarios en el laboratorio y que permite medir el método analítico. Las ocho soluciones estándares a preparar para darle seguimiento y elaborar la curva de calibración de la concentración de azul de metileno son: 2 ppm, 4 ppm, 6 ppm, 8 ppm, 10 ppm, 12 ppm, 16 ppm, 20 ppm, y para el seguimiento del cromo VI son: 4 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 40 ppm, 55 ppm, 70 ppm, 85 ppm, 100 ppm.
2. Efectuar las mediciones de las soluciones estándares en **Spectronic 20** de la siguiente manera. (Nota: efectuar primeramente todas las mediciones del azul de metileno y luego proceder con las del Cromato de potasio).
 - a. Calibrar el instrumento (mirar las instrucciones de arriba) en la longitud de onda usted desea medir. Para el azul de metileno utilizar **655 nm** y para el cromo VI utilizar **350 nm**.
 - b. Llenar cuvette correctamente limpio 3/4 lleno de la solución de la muestra.
 - c. Colocar su muestra cuvette en el titular de la muestra y cerrar la cubierta.
 - d. Leer absorbancia o % transmitancia como necesario.

3. Graficar los datos de transmitancia o absorbancia vs. concentración. Obteniendo así la curva de calibración.
4. Realizar las mediciones en el **Spectronic 20** de la(s) muestra(s) a las que se les desea determinar su concentración.
5. Utilizando la curva de calibración determinar la concentración de la(s) muestra(s).