



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA
Y DE LA CONSTRUCCIÓN**

**CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO
AMBIENTE**

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

**TEMA: “DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE
FENOLES EN EL ÁREA DE INFLUENCIA DE LA REFINERÍA DE
SHUSHUFINDI QUE COMPRENDA LAS MICROCUENCAS “LA SUR
Y SHUSHUFINDI” PARA SU REMOCIÓN CON NANOPARTÍCULAS
METÁLICAS.”**

AUTOR: CAIZA MORALES, LORENA ELIZABETH

DIRECTOR: MURGUEITIO, ERIKA SOFÍA

SANGOLQUI

2017



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y LA CONSTRUCCIÓN

CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO AMBIENTE

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, “**DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE FENOLES EN EL ÁREA DE INFLUENCIA DE LA REFINERÍA DE SHUSHUFINDI QUE COMPRENDA LAS MICROCUENCAS “LA SUR Y SHUSHUFINDI” PARA SU REMOCIÓN CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**” realizado por la señorita **LORENA ELIZABETH CAIZA MORALES**, ha sido revisado en su totalidad y analizado por el software anti-plagio, el mismo cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, por lo tanto me permito acreditar y autorizar a la señorita **LORENA ELIZABETH CAIZA MORALES** para que lo sustente públicamente.



Quím. Erika Murguecchio, PhD(c)
Directora del Proyecto de Titulación.

Sangolquí, 18 de Julio del 2017



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

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, **LORENA ELIZABETH CAIZA MORALES**, con cédula de identidad N° 1721675690, declaro que este trabajo de titulación **“DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE FENOLES EN EL ÁREA DE INFLUENCIA DE LA REFINERÍA DE SHUSHUFINDI QUE COMPRENDA LAS MICROCUENCAS “LA SUR Y SHUSHUFINDI” PARA SU REMOCIÓN CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS”** ha sido desarrollado considerando los métodos de investigación existentes, así como también se ha respetado los derechos intelectuales de terceros considerándose en las citas bibliográficas.

Consecuentemente declaro que este trabajo es mi autoría, en virtud de ello me declaro responsable del contenido, veracidad y alcance de la investigación mencionada.

Sangolquí, 27 de Julio del 2017

LORENA ELIZABETH CAIZA MORALES

CC: 1721675690



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

AUTORIZACIÓN

Yo, **LORENA ELIZABETH CAIZA MORALES**, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar en la biblioteca Virtual de la institución el presente trabajo de titulación **"DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE FENOLES EN EL ÁREA DE INFLUENCIA DE LA REFINERÍA DE SHUSHUFINDI QUE COMPRENDA LAS MICROCUENCAS "LA SUR Y SHUSHUFINDI" PARA SU REMOCIÓN CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS"** cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría y responsabilidad.

Sangolquí, 27 de Julio del 2017

LORENA ELIZABETH CAIZA MORALES

CC: 1721675690

Dedicatoria

A usted la mejor persona que tiene mi vida

“Maria Presentación Moso Quispe

“MAMA PRESENTITA”

por el ejemplo de amor, paciencia y sabiduría.

A mi familia

Y al ser más importante en mi vida “YO”,

por haber superado el reto, y pagado el karma

Agradecimientos

A la armoniosa combinación mestiza que me permitió nacer, crecer y ser. A la leña ubicada dejado de la azabache olla de maíz que representa la raíz de lo que soy, fui y seré. A donde pertenezco y de donde soy. A los plateados cabellos maternos que demuestran que el tiempo ha pasado y tiene su recompensa. Al error paterno que motivo el grito desesperado de la ira, la decepción y orgullo. A la sabiduría, el conocimiento y la experiencia que nunca soltaron la mano de este ser. A los hermanos que la geografía me dio el privilegio de conocer, a mis compañeros de vida, a la desesperación, al atraso, a lo diferente. A mi eterna utopía la imperfección perfecta.

A mi madre Miriam, a mi padre Lorenzo, a mi tía Graciela, y a toda mi familia por la confianza, el cariño y la comprensión.

A mi directora de tesis Quim. Erika Murgueitio PhD por el tiempo, la paciencia y todos los momentos compartidos durante el desarrollo de este proyecto

Al laboratorio de Medio Ambiente, ayudantes y pasantes.

A la señorita Raquel Castillo (Soend) por el acolite, las peleas, las sonrisas, los juegos y el tiempo dedicado al proyecto y a mí, recuerda que ese trabajo también es tuyo.

A mi conciencia Vane y a Pepito grillo Karen por nunca haberme soltado la mano en todo este tiempo.

A las Ovejas Negras y Tu primera opción por cada partido jugado y tantos momentos felices, May gracias por ser mi alma gemela en el futbol.

A Wolfgang Bólido por ser el único amigo fiel a quien le debo innumerables anécdotas.

Tabla de contenido

Certificado	ii
Autoría de responsabilidad.....	iii
Autorización.....	iv
Dedicatoria	v
Agradecimientos	vi
Índice de Figuras	xi
Índice de Tablas	xiii
Resumen.....	xiv
Abstract	xv
CAPÍTULO I	1
ASPECTOS GENERALES	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Planteamiento del problema	3
1.3. Justificación e importancia del problema	4
1.4. Descripción del área de estudio.....	6
1.5. Objetivos	8
1.5.1. Objetivo general	8
1.5.2. Objetivos específicos	8
1.6. METAS	8
CAPITULO II	9
FUNDAMENTO TEÓRICO	9
2.1. Contaminación del agua.....	9
2.2. Parámetros físico-químicos	9
2.3. Procesos de remoción de fenoles	12

2.4. Comparación en un cuadro pros y contras de los métodos convencionales	12
2.5. Nanotecnología	13
2.5.1. Nanopartículas Metálicas	14
2.5.2 Aplicaciones de las nanopartículas metálicas	14
2.6. Contaminantes comunes en la industria del petróleo	15
2.7. Fenol.....	16
2.8. Propiedades químicas para el fenol.....	18
2.9. Contaminación por fenol en sistemas acuáticos	18
2.10. Conceptos Geográficos	19
2.10.1. Sistemas de información geográficos.....	19
2.10.1.1. Aplicaciones de los SIG	20
2.10.2. Modelación.....	21
2.10.3 Interpolación Espacial	22
2.10.3.1. Métodos de Interpolación Determinísticos	22
2.10.3.1.1. Método de Interpolación IDW	22
2.10.3.2. Métodos geo estadísticos	24
2.10.3.2.1 Método de Interpolación Kriging.....	24
FUNDAMENTO LEGAL.....	27
CAPITULO III.....	30
METODOLOGÍA	30
3.1. Tipo de Investigación.....	30
3.1.2 Técnicas de recolección de información	30
3.1.2.1. Fuentes de información primaria	30
3.1.2.2 Fuentes de información secundaria.....	31
3.2 VARIABLES	31
Variable dependiente.....	31

Variable independiente.....	31
3.2 Fase ambiental.....	32
3.2.1. Compra y almacenamiento de la fruta	32
3.2.2. Extracción de los polifenoles del extracto frutal del mortiño	32
3.2.3. Síntesis de nanopartículas	32
3.2.3.1. Preparación de nanopartículas sólidas.	33
3.2.4. Determinación del contenido de polifenoles.....	33
3.2.5. Caracterización de nanopartículas.....	33
3.2.6. Ensayos de remoción de Fenoles aplicando nano partículas.	33
3.2.6.1 Diseño experimental.....	34
3.2.7. Evaluación de la remoción de los fenoles	36
3.2.8. Cálculo del Porcentaje de remoción.....	36
3.2.9 Muestro	37
3.2.9.1. Fase de campo	37
3.2.9.1.1 pH.....	37
3.2.9.1.2 Conductividad	37
3.2.9.1.3. Oxígeno Disuelto	38
3.2.9.1.4. Potencial Redox	38
3.2.9.2 Fase de laboratorio	38
3.2.9.2.1 Solidos totales disueltos	38
3.2.9.2.2. Solidos suspendidos	39
3.2.9.2.3. Dureza total	39
3.2.9.2.4. Alcalinidad	40
3.2.9.2.5. Aceites y grasas.....	41
3.4.2.6. Fenoles.	42
3.2 Fase Geográfica.....	42

3.2.1. Toma de puntos de muestreo y digitalización.....	42
3.2.2. Generación de la geodatabase.....	43
3.2.2.1. Obtención de datos.....	43
3.2.2.2. Creación de la base de datos geográfica.....	43
3.2.3. Evaluación y comparación de los métodos de interpolación.....	43
3.2.3.1. Análisis exploratorio datos.....	43
CAPÍTULO IV	46
RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN	46
4.1. Análisis de Resultados.....	46
4.1.1. Concentración de polifenoles.....	46
4.1.2 Caracterización de nanopartículas.....	47
4.1.3. Concentración de fenol en las muestras de agua antes y después del tratamiento.....	48
4.1.4. Porcentaje de Remoción.....	53
4.1.4.1. Prueba estadística de Tukey.....	54
4.1.5. Resultados análisis Físico Químicos.....	58
4.1.6. Análisis de la presencia de Fenol en el agua por punto de muestreo.....	67
4.1.7 Fase Geográfica.....	70
CAPÍTULO V	79
Conclusiones.....	79
Recomendaciones.....	80
Referencias Bibliográficas.....	81

Índice de Figuras

Figura 1. Mapa del área de estudio.....	7
Figura 2 Aplicaciones de la nanopartículas.....	15
Figura 3. Formula Estructural del Fenol	16
Figura 4. Componentes del SIG	20
Figura 5. Aplicaciones de los SIG.....	21
Figura 6 Vecindad de IDW del punto seleccionado.....	23
Figura 7 Cálculo de la diferencia cuadrada entre las ubicaciones asociadas	25
Figura 8. Pesaje de Membrana	39
Figura 9 Determinación de dureza	40
Figura 10. Técnica Volumétrica para obtener alcalinidad	41
Figura 11. Embudo de separación para extraer grasa.....	41
Figura 12. Extracción de Fenol con cloroformo.....	42
Figura 13. Diagrama de Caja.....	44
Figura 14. Recta de calibración de ácido gálico.....	46
Figura 15 Micrográficas TEM nZVI 0.1M Mortiño	48
Figura 16 Curva de calibración de 0 a 1000.....	49
Figura 17 Curva de calibración de 0 a 50 ppm.....	49
Figura 18 Curva de calibración de 0 a 10 ppm de Fenol.....	50
Figura 19 Curva de calibración de 0 a 2 ppm de Fenol.....	50
Figura 20. Gráfico de pH.....	59
Figura 21. Gráfico de Oxígeno Disuelto	59
Figura 22. Gráfico de Dureza del Río Shushufindi	60
Figura 23 Gráfico de alcalinidad del Río Shushufindi	61
Figura 24 Grafico solidos totales.....	61
Figura 25 Grafico Aceites y Grasas.....	62
Figura 26 Grafico del pH Rio La Sur	63
Figura 27 Resultados Oxígeno Disuelto.....	64
Figura 28. Resultados de Dureza Río La Sur	65

Figura 29. Gráfico de alcalinidad	65
Figura 30. Grafico Solidos totales	66
Figura 31. Gráfico de Aceites y Grasas.....	66
Figura 32. Concentración de fenoles y límites permisibles.....	68
Figura 33. Concentración de fenoles y límites permisibles.....	69
Figura 34. Mapa de concentración de fenol	71
Figura 35. Mapa de aceites y grasas	72
Figura 36. Mapa de alcalinidad	73
Figura 37. Mapa de conductividad	74
Figura 38. Mapa de dureza	75
Figura 39. Mapa de pH.....	76
Figura 40. Mapa de potencial Redox.....	77
Figura 41. Mapa de sólidos totales	78

Índice de Tablas

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los métodos convencionales de tratamiento de aguas	13
Tabla 2. Propiedades físicas del fenol.....	17
Tabla 3. Primera fase de tratamiento.....	34
Tabla 4. Cinética de Remoción	35
Tabla 5. Diseño Completamente al azar de tratamientos de remoción de fenol	35
Tabla 6. Resumen estadístico de datos.....	44
Tabla 7. Concentración de polifenoles en el extracto de mortiño.....	47
Tabla 8. Resultados primera fase	51
Tabla 9. Resultados de la cinética de remoción de fenol	51
Tabla 10. Resultados primer tratamiento	52
Tabla 11. Resultados segundo tratamiento.....	52
Tabla 12. Resultados del tercer tratamiento	53
Tabla 13. Porcentaje de Remoción.....	54
Tabla 14. Resultados Tukey Tratamiento 1	55
Tabla 15. Resultados Tukey Tratamiento 2	55
Tabla 16. Resultados Tukey Tratamiento 3	56
Tabla 17. Comparación de los Tres tratamientos Vs concentración 10ppm.....	56
Tabla 18. Comparación de los Tres tratamientos Vs concentración 5ppm.....	57
Tabla 19. Comparación de los Tres tratamientos Vs concentración 3ppm.....	57
Tabla 20. Resultados de las pruebas realizadas “insitu” en la microcuenca del Río Shushufindi.....	58
Tabla 21. Resultados de análisis en laboratorio río Shushufindi	60
Tabla 22. Resultados de la prueba realizada “insitu”	62
Tabla 23. Resultados de los análisis realizados en laboratorio Río La Sur.....	64
Tabla 24. Resultados de la concentración de fenoles en el Río Shushufindi.....	67
Tabla 25. Concentración de Fenoles	69
Tabla 26. Pruebas con las muestras de campo	70

Resumen

En el presente estudio se aplicó nanopartículas de hierro cerovalente (nZVI) para la remoción de fenol en aguas dopadas a nivel de laboratorio y contaminadas por la industria del petróleo. Las nanopartículas fueron sintetizadas mediante el método de precipitación utilizando la fruta de mortiño (*Vaccinium floribundum*) como agente estabilizador y reductor. Para la remoción de fenol con nZVI se utilizaron ensayos en lotes, con concentraciones: i) 10ppm, ii) 5ppm y 3ppm y con las siguientes relación de nZVI con agua dopada de i)1,5:100 (p/v), ii)1(p/v) y iii)0,5(p/v) con agitación orbital a 100 rpm, por el tiempo establecido de 4 horas. Las concentraciones de fenol fueron medidas por espectroscopia UV-VIS. Adicionalmente en la zona geográfica de Micro Cuencas del Río La Sur y Shushufindi donde se determinó la contaminación se realizó mapas de interpolación para representar las diferentes concentraciones de fenol. En lo que respecta resultados el análisis estadístico permitió establecer que al aplicar 1 g nZVI para las concentraciones de: i)10 ppm la remoción es 58,4%, ii) 5 ppm la remoción es de 40,18% y cuando se utiliza 0.5g nZVI para una concentración de 3 ppm remueve 39,96%. Los mapas temáticos indican que las zonas más afectadas son las de plantaciones de palma africana y PetroAmazonas. Se podría concluir que el uso de nZVI para la remoción de fenol es recomendable ya que es una alternativa ecoamigable y económicamente viable, para el tratamiento de aguas contaminadas con fenol.

PALABRAS CLAVE

- **NANOPARTÍCULAS**
- **FENOL**
- **TRATAMIENTO**
- **METÁLICAS**

Abstract

In the present study, zero-valent iron nanoparticles (nZVI) were applied for the removal of phenol in water doped at laboratory level and contaminated by the petroleum industry. The nanoparticles were synthesized by the Precipitation Method using mortiño fruit (*Vaccinium floribundum*) as stabilizing and reducing agent. For the removal of phenol with nZVI, batch tests were used with concentrations: i) 10ppm, ii) 5ppm and iii) 3ppm and with the following ratio of nZVI with doped water of i): 1.5: 100 (w / v), ii) 1 (w / v) and iii) 0.5 (w / v) with orbital agitation at 100 rpm, for the set time of 4 hours. The phenol concentrations were measured by UV-VIS spectroscopy. Additionally, in the geographic zone of Micro Watersheds of the Rio La Sur and Shushufindi where pollution was determined, interpolation maps were made to represent the different concentrations of phenol. As regards results, the statistical analysis allowed us to establish that when applying 1 g nZVI for the concentrations of: i) 10 ppm the removal is 58.4%, ii) 5 ppm the removal is 40.18% and when 0.5 G nZVI at a concentration of 3 ppm removes 39.96%. The interpolation maps indicate that the areas most affected are those of African palm plantations and PetroAmazonas. It could be concluded that the use of nZVI for the removal of phenol is advisable as it is an eco-friendly and economically viable alternative for the treatment of water contaminated with phenol.

KEYWORDS

- NANOPARTICLES
- PHENOL
- TREATMENT
- METALLIC

CAPÍTULO I

ASPECTOS GENERALES

1.1. Antecedentes

La información geográfica puede incorporarse a un SIG para generar mapas temáticos o coberturas. Por ejemplo, los tipos de suelo, las clases de cultivos, o las densidades de insectos pueden mostrarse en unos mapas independientes. Además, los mapas temáticos pueden combinarse con el fin de analizar las posibles interacciones entre las diversas variables. Los SIG permiten la manipulación de datos espaciales, sin embargo la caracterización y la modelización de los patrones de distribución espacial es muy poco factible si no se cuenta con un programa estadístico adecuado (Moral, 2004).

Lo expuesto antes se ve reflejado en el estudio: “ Interpolación espacial y visualización cartográfica para el análisis de la justicia ambiental: ensayo metodológico sobre la contaminación por partículas atmosféricas en Madrid” en donde, los métodos de interpolación espacial que se ensayan son: la media ponderada por el inverso de la distancia (IDW-PID) y el Kriging, para generar capas completas del territorio y determinar cuáles son las diferencias que emergen en los patrones obtenidos y que alteración presentan los resultados obtenidos por las diferentes interpolaciones (Torrecilla, Domínguez, & Jiménez, 2010).

Los estudios de distribución espacial de contaminantes en agua y sedimentos se centran en la caracterización del agua y sedimentos, mientras, que la distribución espacial de las concentraciones de metales pesados se analiza con el método de interpolación “Kriging”, el cual se basa en los fundamentos de la teoría geoestadística. Tal es el caso del estudio titulado Nivel de Contaminación y Distribución Espacial de Metales Pesados en Sedimentos Superficiales de Bahía Damas, Isla Coiba (Araúz, García, Rodríguez, & Zárate, 2013).

La creciente demanda ambiental para la descontaminación de aguas residuales ha desarrollado en los últimos años nuevas tecnologías, que tienen en cuenta en su aplicación factores fundamentales como la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas del sistema; la factibilidad de reusó, la economía y la eficiencia de los procesos y sus rangos de aplicación (Forero, Ortiz, & Rios, 2005).

Las tecnologías de biorremediación se han limitado para el tratamiento de compuestos orgánicos biodegradables, algunas pueden usarse para separar o disminuir la toxicidad de algunos compuestos inorgánicos no biodegradables. Este tipo de tecnologías son ambientalmente más «amigables» y sus costos no son elevados. Sin embargo, los tiempos de limpieza pueden prolongarse hasta varios meses. Las tecnologías de remediación fisicoquímicas pueden usarse para tratar sitios con características geológicas difíciles, sus costos no son demasiado elevados y los tiempos de limpieza son de corto a mediano plazo. Con las tecnologías térmicas es posible disminuir significativamente los tiempos de limpieza, aunque generalmente es necesario excavar el sitio contaminado y es el grupo de tratamientos más costoso (Volke, 2002).

En busca de procesos económicamente rentables e innovadores en el 2011 se realiza una investigación en donde se estudia la capacidad que poseen las nanopartículas de hierro elemental para destruir y reducir los bifenilos policlorados contenidos en los aceites empleados en el sector eléctrico. En donde como uno de los resultados obtenidos esta la transformación del BPC 156 en clorofenol después de la aplicación de nano partículas (Cumbal, Delgado A, & Delgado V, 2011).

Una nueva generación de tecnologías de remediación ambiental son las nanopartículas que proporcionan soluciones rentables para la limpieza ambiental, en diferentes investigaciones se ha demostrado su eficacia y velocidad para la remediación de ecosistemas. (Zhang, 2003).

Según (Murgueitio, 2016): “La obtención de nanopartículas se evidencia en la investigación titulada: “Síntesis de Nanopartículas de Hierro utilizando Extractos de Frutos Nativos de Ecuador, como Capulí (*Prunus serotina*) y Mortiño (*Vaccinium floribundum*)”, en donde la autora describe una síntesis ecológica para la producción de nanopartículas de hierro de valor cero, utilizando como materia prima extractos de capulí y mortiño para la obtención de polifenoles que funcionaran como agentes

reductores y estabilizantes de las nanopartículas”. El presente proyecto considera el procedimiento realizado en el estudio antes mencionado para la obtención de nanopartículas.

En el estudio “Síntesis de Nanopartículas magnéticas modificadas con TiO_2 para la fotodegradación de fenol en soluciones acuosas.” Con la aplicación de nanopartículas magnéticas y de dióxido de titanio se desarrolló aplicaciones ambientales que incluyen su uso como nano-bio sensores y la fotodegradación de contaminantes acuosos, se estudió la encapsulación de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) en una matriz de poli-siloxanos y su posterior modificación con una capa de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2), las cuales son sensibles para fotodegradación de fenol bajo irradiación UV, obteniéndose una degradación del 87% del contaminante orgánico (Martínez & Reyes, 2013).

En el área de la purificación del agua, la nanotecnología ofrece la posibilidad de una eficiente eliminación de contaminantes y gérmenes. Actualmente se sugiere que estas técnicas puedan ser utilizadas en el futuro en la purificación de agua a gran escala. Puesto que las nanopartículas de metal poseen propiedades únicas para desarrollar una alta capacidad de remoción que las hacen particularmente atractivas: i) son sorbentes puesto que poseen una gran superficie y además ii) las nanopartículas también pueden ser funcionados con diversos grupos químicos para aumentar su afinidad hacia los compuestos orgánicos (Dhermendra , Behari, & Prasenjit, 2008).

1.2.Planteamiento del problema

La contaminación del agua por las descargas de la industria petrolera han dejado grandes hectáreas de terreno destruido y sin tratamiento. Como consecuencia de la falta de conciencia ambiental de las industrias petroleras, las familias ecuatorianas hasta la actualidad presentan enfermedades derivadas de esta contaminación, resultados del consumo de agua contaminada o el contacto con la misma.

En este contexto, la contaminación ambiental como consecuencia de los procesos productivos de la extracción del petróleo exponen a los habitantes cercanos a la refinería de Shushufindi, a compuestos químicos nocivos para su salud y su bienestar.

Un ejemplo claro de contaminación en la zona es el ocasionado por la empresa Chevron, dejando grandes cantidades de contaminantes aun después de la aplicación de las técnicas PECS y ECUAPET realizadas para la remediación, concluyendo que estas técnicas fueron inadecuadas o insuficientes, ya que sus propios resultados de laboratorio comprueban que luego del tratamiento permanecen Hidrocarburos de Petróleo Totales (HPTs), fenoles y metales pesados en el efluente y a pesar de esto, el efluente es descargado al ambiente, produciendo el impacto ambiental consecuente (ChevronToxic, 2005).

Según Sen, 2014 “El fenol es un hidrocarburo cíclico que es incoloro en forma pura y es altamente soluble en Agua, por lo que es probable que esté presente en fuentes de agua. Debido a sus distintas propiedades, incluyendo toxicidad, efecto sobre el sabor y el olor del agua además sus efectos adversos en la salud humana y los seres vivos, los compuestos fenólicos se clasifican como contaminantes prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (US EPA)”citado por (Sedigheh, y otros, 2015).

Los niveles de fenoles existentes en las piscinas sobrepasan la norma poniendo en riesgo la salud de los pobladores y seres vivos, además de esto, los métodos de remoción físico, químico, biológico y térmico, actualmente presentan desventajas en su aplicación tales como: generación de residuos, altos costos de producción y tiempos prolongados de tratamiento, además la distribución geográfica de los compuestos fenólicos se hace necesaria para la aplicación de nuevas técnicas de recuperación, En este contexto las nanopartículas metálicas son una alternativa rentable y ecológicamente amigable.

1.3. Justificación e importancia del problema

La explotación petrolera ha generado daños irreversibles en los ecosistemas. Esta industria se ha desarrollado principalmente en la región amazónica, dejando grandes zonas afectadas en las cuales la población de estas áreas se encuentra en constante amenaza por el consumo del recurso agua. Las descargas directas han sobrepasado el límite máximo permisible según la normativa del TULSMA Anexo I Reforma No.

061, por lo que los niveles de fenol aumentan, poniendo en riesgo la salud de los pobladores.

Los compuestos fenólicos, sufren un proceso de dispersión al ser vertidos en el ambiente, por ello resulta vital prestar interés a su origen, migración y distribución en los ecosistemas ya que estos compuestos son fácilmente absorbidos por las plantas, animales y el hombre a través de la piel y las membranas mucosas. Su toxicidad afecta directamente a gran variedad de tejidos, órganos, e incluso a los cromosomas (Campos, 2009). Dados estos riesgos la United States Environmental Protection Agency (US EPA) ha incluido el monitoreo de determinados contaminantes del sitio de almacenamiento de petróleo en los que se incluye el fenol (EPA, 2014).

En la actualidad los métodos de remoción físico, químico, biológico y térmico, presentan desventajas en su aplicación tales como: altos costos de producción, generación de residuos y tiempos prolongados de tratamiento. En este contexto la nanotecnología propone un método de remediación amigable con el medio ambiente, económicamente viable y eficiente. Se ha demostrado que las partículas de hierro a escala nanométrica son muy eficaces para la transformación y la desintoxicación de una amplia variedad de contaminantes ambientales (Zhang, 2003).

En los últimos años el uso de nano partículas desarrollado por investigadores ha obtenido nuevos métodos para la síntesis de nanopartículas de hierro, el uso de extractos de frutas como capulí y mortiño sustituyen los peligrosos reactivos (Murgueitio, 2016)

Una de las áreas de aplicación más fuertes y más exitosas para el uso de la información geográfica es aquella relacionada con los problemas medio ambientales. En este contexto la modelización de contaminantes es posible con las herramientas adecuadas, puesto que la ubicación exacta de los focos de contaminación ambiental tanto en aire, agua y suelo dará paso a la generación de políticas ambientales para su remediación.

En este sentido, la investigación propuesta comprendió: i) Síntesis y caracterización de nanopartículas, ii) Muestreo en campo, iii) obtención la cinética de remoción, iv) evaluación de la remoción de los fenoles, v) generación de información geográfica necesaria para encontrar focos de contaminación por fenoles

en el área de estudio, vi) comparación diferentes técnicas de interpolación, vii) Generación de un modelo de presencia de fenoles.

1.4. Descripción del área de estudio

El área de estudio es la Cuenca del Río Napo.

Área de intervención

Sub Cuenca del Río Aguarico, aguas abajo de la Refinería de Shushufindi

Área de influencia Directa

Efluentes de las microcuencas del Río “La Sur” y Río “Shushufindi” (ver figura 1).

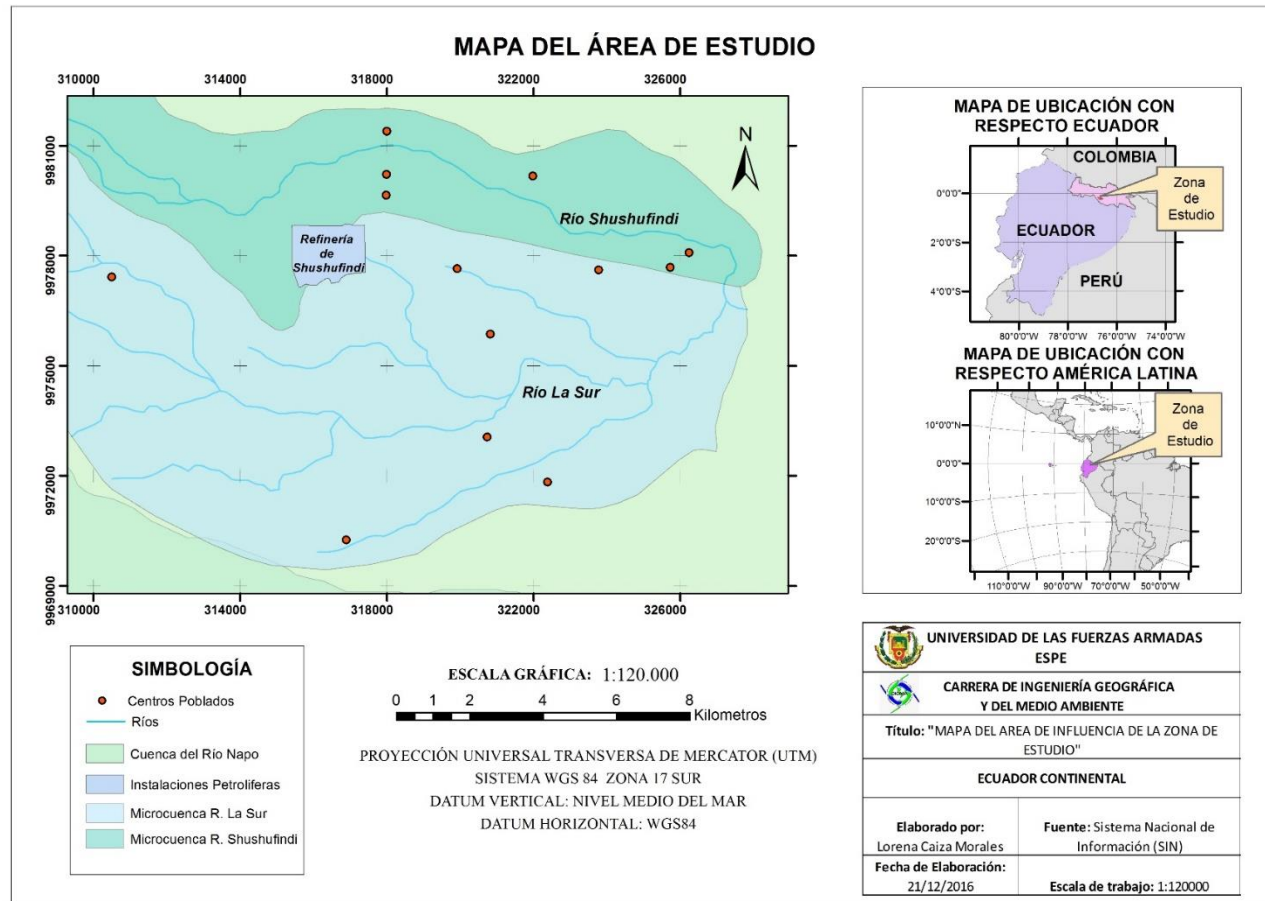


Figura 1. Mapa del área de estudio

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

Determinar la distribución espacial de fenoles en el área de influencia de la refinería de Shushufindi que comprenda las microcuencas “La Sur y Shushufindi” para su remoción con nanopartículas metálicas.

1.5.2. Objetivos específicos

1. Comparar diferentes técnicas de interpolación para la obtención de un modelo de focos de contaminación por fenoles en la zona de estudio.
2. Sintetizar nanopartículas de hierro cero valente, con extractos de frutas nativas del Ecuador
3. Evaluar la efectividad y los mecanismos de las nanopartículas metálicas en la remoción de fenoles y la viabilidad del tratamiento.
4. Determinar la cinética de remoción en aguas y sedimentos dopados a nivel de laboratorio y aplicación en aguas naturales del estero ubicado en la Refinería Shushufindi.

1.6. METAS

1. Obtener la máxima capacidad de remoción de los fenoles por acción de nanopartículas.
2. Un mapa de distribución de fenoles de la zona de estudio. Escala: 1:150000

3. Una geodatabase con la información geográfica recopilada.

CAPITULO II

FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Contaminación del agua

Definición

La contaminación del agua es cualquier cambio químico, físico o biológico en la calidad del agua que tiene un efecto dañino en cualquier cosa viva que consuma esa agua (Lenntech, 2017).

La contaminación del agua significa la introducción de cualquier materia en las aguas que cambia la condición física, química o biológica del agua. También incluye la colocación de cualquier material que pueda caer, descender, ser lavado, ser soplado o se infiltra en cualquier agua (por ejemplo, tierra que puede ser lavada en una vía acuática (NSWEPA, 1997).

2.2. Parámetros físico-químicos

La calidad de diferentes tipos de agua se ha valorado a partir de variables físicas, químicas y biológicas, evaluadas individualmente o en forma grupal. Los parámetros físico-químicos dan una información extensa de la naturaleza de las especies químicas del agua y sus propiedades físicas (Samboni Ruiz, Carvajal Escobar, & Escobar, 2007).

pH

El pH o la actividad del ión hidrógeno indican a una temperatura dada, la intensidad de las características ácidas o básicas del agua. El pH se define como el logaritmo de la inversa de la actividad de los iones hidrógeno (Aguinaga, 1996).

La calidad del agua y el pH son a menudo mencionados en la misma frase. El pH es un factor muy importante, porque determinados procesos químicos solamente pueden tener lugar a un determinado pH.

El pH del agua puede variar entre 0 y 14. Cuando el pH de una sustancia es mayor de 7, es una sustancia básica. Cuando el pH de una sustancia está por debajo de 7, es una sustancia ácida. Cuanto más se aleje el pH por encima o por debajo de 7, más básica o ácida será la solución (Lenntech, 2017). El método consiste en la determinación de la actividad de los iones hidrógeno por medidas potencio métricas usando un electrodo combinado o un electrodo estándar de hidrógeno de vidrio con un electrodo de referencia (Aguinaga, 1996).

Conductividad

La conductividad es la propiedad que poseen las soluciones acuosas para conducir la corriente eléctrica. Esta propiedad depende de la presencia de iones, su concentración, movilidad, valencia y de la temperatura de la medición. Para la determinación de la conductividad la medida física hecha en el laboratorio es la resistencia, en ohmios o megaohmios (IDEAM, 2006).

El método consiste en la medida directa de la conductividad utilizando una celda de conductividad previamente estandarizada con una solución de KCl (Aguinaga, 1996).

Sólidos totales disueltos

Es la medida en una muestra de agua de la materia más pequeña de 2 micrones y no pueden ser removida por un filtro tradicional, es básicamente la suma de todos

los minerales, metales, y sales disueltos en el agua y es un buen indicador de la calidad del agua (Singler & Bauder, 2012).

Los sólidos totales son los residuos resultantes luego de la evaporación y secado de la muestra en una estufa a 103-105°C. Los sólidos totales incluyen volátiles y fijos.

- Los sólidos fijos son los residuos resultantes luego de calcinar la muestra a 550 ± 50 °C.
- Los sólidos volátiles corresponden a los compuestos perdidos durante la calcinación a 550 ± 50 °C. Se determinan por diferencia de peso entre sólidos totales y fijos (Aguinaga, 1996).

Dureza Total

La dureza total se define como la suma de concentración de iones calcio y magnesio, expresados como carbonato de calcio, en mg/L. (Aguinaga, 1996).

Alcalinidad

La alcalinidad del agua es su capacidad para neutralizar un ácido. La alcalinidad del agua natural o tratada se debe principalmente a los aniones bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos. Alcalinidad a la fenolftaleína es la correspondiente a los iones hidróxidos más la mitad de la concentración de los iones carbonatos. Alcalinidad total es la atribuible a los iones hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos (Aguinaga, 1996).

Aceites y grasas

El contenido de grasas y aceites en los residuos domésticos, en algunos residuos industriales y en los lodos se debe considerar para su manipulación y tratamiento hasta la disposición final. Al aceite y la grasa se les concede especial atención por su escasa solubilidad en el agua y su tendencia a separarse de la fase acuosa. A pesar de que

estas características son una ventaja para facilitar la separación del aceite y la grasa mediante el uso de sistemas de flotación, su presencia complica el transporte de los residuos por las tuberías, su eliminación en unidades de tratamiento biológico y su disposición en las aguas receptoras (Barba, 2002).

2.3. Procesos de remoción de fenoles

Los tratamientos que pueden ser utilizados en la eliminación del compuesto fenol son varios, los cuales están clasificados en tratamientos físicos, químicos y biológicos. La elección del tratamiento más eficaz está condicionada por las características del efluente.

Los procesos biológicos utilizan microorganismos (bacterias, hongos, protozoos y algas) para eliminar componentes indeseables en el agua, aprovechando la capacidad metabólica de los mismos componentes, y obtener así un efluente final que pueda ser vertido al medio (Oller, Malato, & Sánchez, 2011). Varias especies de microorganismos han demostrado que pueden utilizar el fenol en condiciones aerobias como única fuente de carbono y de energía. (Buitrón, Moreno, & Moreno A, 2010)

El intercambio iónico es un proceso de adsorción, en flujo continuo, en columnas con material de intercambio específico. El efluente a tratar es bombeado a través de la columna donde los elementos son retenidos, al saturarse la columna se inicia el proceso de regeneración. La planta de tratamiento es diseñada de acuerdo a las características del agua. (Fundación Chile, 2017)

La aplicación de ozono destruye el fenol y los compuestos fenólicos siempre que la dosis que se emplee vaya en función de los tratamientos precedentes, del pH, de la naturaleza de dichos compuestos y de la concentración final deseada. (USAL, 2017)

2.4. Comparación en un cuadro pros y contras de los métodos convencionales

La aplicación de cualquier tratamiento dependerá de las características del efluente a tratar, el costo y los beneficios que traigan consigo. (Ver Tabla 1).

Tabla 1

Ventajas y desventajas de los métodos convencionales de tratamiento de aguas

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> • Poseen innovación • Simple operación • Entrega soluciones integrales • Flexibilidad en su aplicación • Existen estudios que garantizan su eficacia 	<ul style="list-style-type: none"> • Poseen costos operacionales mensuales altos por consumo de reactivos químicos • Generan lodos • Requiere uso de insumos constantes • Generan desechos que deben de ser tratados • Necesitan sistemas de control y prevención • El resultado depende de la concentración del contaminante • Tienen efectos sobre la salud

2.5. Nanotecnología

El prefijo «nano» proviene del griego y significa «enano», y en ciencia y tecnología quiere decir 10^{-9} . En la actualidad, la investigación en ciencia y tecnología se ha centrado en la fabricación de estructuras atómicas y materiales a escalas nanométricas, lo que comúnmente se conoce como “Nanotecnología” (Sandoval-Muñoz *et al.* (2017) citado a (Savage *et al.*, 2007).

La definición adoptada por la Real Sociedad de Londres para el avance de la ciencia (Royal Society) define a la nanotecnología como “el diseño, caracterización y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas complejos mediante el control de la forma, el tamaño y las propiedades de la materia a escala nanométrica”.

La nanotecnología puede considerarse en todos los sectores tecnológicos ya que reúne distintas áreas científicas que la hacen una ciencia horizontal, clave y capacitadora, además posee enfoques interdisciplinarios, que generan innovaciones con el fin de dar soluciones a problemas que enfrenta la sociedad actual (Comunicación de la Comisión , 2004).

La importancia de la nanotecnología radica en que a una escala nanométrica los materiales pueden adquirir o realzar propiedades diferentes que la macroscópica. Además, permite modificar radicalmente las propiedades de los materiales conocidos e incluso crear otros nuevos haciendo posible maquilar con extrema precisión ciertos materiales (Mendoza & Rodríguez, 2007).

2.5.1. Nanopartículas Metálicas

Una nanopartícula está definida como una unidad que tiene por lo menos una de sus dimensiones entre 1 y 100nm además puede comportarse como una unidad completa en términos de propiedades y transporte. (López, y otros, 2013).

Las nanopartículas metálicas son entidades, generalmente de forma esférica, con dimensiones entre 1 y 100 nm que se obtienen comúnmente de la síntesis y estudio de algunos metales nobles como: oro, plata, platino y paladio fundamentalmente. La particularidad de sus propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y catalíticas conjuntamente con sus posibles aplicaciones ha generado interés en la preparación de nanopartículas metálicas (Díaz del Castillo, 2012).

2.5.2 Aplicaciones de las nanopartículas metálicas

La diversidad e interacción con varias ciencias y tecnologías hace que las nanopartículas abarquen los siguientes campos aunque no están limitadas a ellos (ver figura 2):

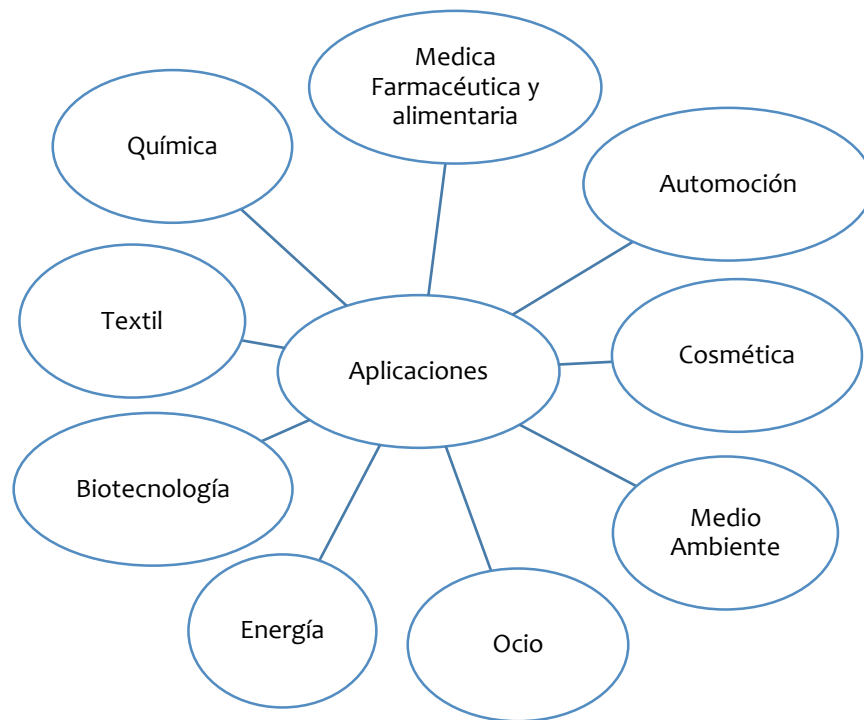


Figura 2 Aplicaciones de la nanopartículas

2.6. Contaminantes comunes en la industria del petróleo

Los principales compuestos de las aguas residuales de refinería son los fenoles, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y metales pesados (Díaz, Tapias , Roldan, & Brandao).

El crudo contiene miles de compuestos químicos diferentes que varían dependiendo de la procedencia del mismo. La mayoría de los compuestos que se encuentran en el petróleo son hidrocarburos, que llegan a suponer entre el 50% y el 98% de la composición. También se encuentran concentraciones variables de metales pesados como vanadio, níquel, cobre y hierro. Otros importantes pero menores constituyentes son el sulfuro, nitrógeno y oxígeno. (Greenpeace, 2010)

La explotación petrolera y sus industrias producen efluentes con altos contenidos de contaminantes tóxicos como fenoles. (Muñoz & Paredes, 2014).

2.7. Fenol

El fenol es la sustancia madre de una serie homóloga de compuestos que contienen un grupo hidroxilo unido directamente al anillo aromático. Pertenece a la familia de alcoholes debido a la presencia del grupo OH y es de hecho el miembro aromático más simple de esta familia. El grupo hidroxilo del fenol determina su acidez mientras que el anillo de benceno caracteriza su basicidad (Wiley, 2003).

Cuando el fenol se encuentra puro, se trata de un sólido cristalino entre incoloro y blanco, que posee un olor característico dulce y alquitranado; a temperatura ambiente se encuentra también como un polvo blanco; en contacto con el aire, sus cristales son altamente higroscópicos y toman una coloración entre rosada y rojiza (ATSDR, 2003). La fórmula molecular y estructural se presenta a continuación (Ver Figura 3) :

Fórmula Molecular: C_6H_6O

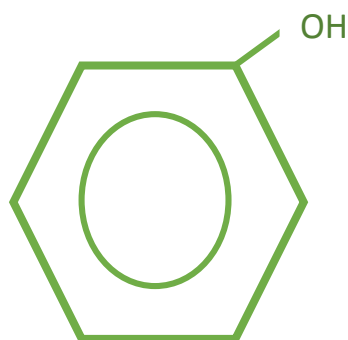


Figura 3. Formula Estructural del Fenol

El fenol es moderadamente volátil a temperatura ambiente (se evapora con mayor lentitud que el agua). Es soluble en Alcohol, Glicerol, petróleo y una cantidad moderada del mismo puede solubilizarse con agua; a temperaturas por encima de 68°C, el fenol es completamente soluble en agua, las propiedades físicas del fenol se pueden ver en la tabla 2.

Tabla 2
Propiedades físicas del fenol

Propiedad	Valor
Peso molecular	94,1
Estado físico	Sólido
Punto de ebullición (°C)	181,75
Punto de fusión (°C)	43
	49 (material ultrapuro)
Presión de vapor (mmHg)	0,357 a 20 °C 2,48 a 50 °C 41,3 a 100°C
Gravedad específica (agua=1)	1,0545 a 45°C, agua 4°C
Velocidad de evaporación (acetato de butilo=1)	3,24
Solubilidad en agua (g/ml)	0,067 a 16°C
Koc	2900 dm ³ /kg
Límites de inflamabilidad (% vol)	1,7-8,6
Temperatura de Auto ignición (°C)	715
Punto de inflamación	79 °C

Fuente: ATSDR, 2003

2.8. Propiedades químicas para el fenol

El fenol es sensible a agentes oxidantes. La escisión del átomo de hidrógeno perteneciente al grupo hidroxilo del fenol, es sucedida por la estabilización por resonancia del radical feniloxilo resultante. El radical así formado puede continuar oxidándose con facilidad; el manejo de las condiciones de oxidación y del tipo de agente oxidante empleado, puede conllevar a la formación de productos tales como dihidroxibenceno, trioxibenceno y/o quinonas. Las propiedades químicas mencionadas, hacen del Fenol un buen antioxidante, que actúa como un agente de captura de radicales. El Fenol sufre múltiples reacciones de sustitución electrofílica, tales como halogenación y sulfonación. También reacciona con compuestos carbonílicos, tanto en medio ácido como básico. En presencia del formaldehído (CHOH), el fenol es hidroximetilado con subsecuente condensación, dando como resultado la formación de resinas. El fenol es un material combustible en sí mismo, que se quema en presencia de oxígeno, y puede producir monóxido de carbono (CO) como producto de combustión incompleta, el cual es un gas tóxico (ATSDR, 2003).

2.9. Contaminación por fenol en sistemas acuáticos

Las acciones naturales y el aporte antropogénico de carácter agrícola e industrial tienen como consecuencia la presencia de compuestos fenólicos en el medio ambiente. Son un centro de atención permanente de distintas ramas de la ciencia debido a su persistencia, toxicidad y capacidad de bioconcentración en las aguas, el suelo, los alimentos, los animales (terrestres y marinos) y el hombre son un centro de atención permanente en las distintas ramas de la ciencia. (Camacho Campos, 2009).

Los compuestos fenólicos ingresan en los ecosistemas como resultado del drenaje de las aguas municipales e industriales a las aguas superficiales. (Alcaraz, Fabiano, & Cámara, 2012).

Las industrias petroquímicas y de transformación del carbón descargan fenol, metilfenoles y en general alquilfenoles. Las industrias de colorantes pueden descargar

fenol, nitrofenoles y dinitrofenoles además de fenoles polinucleares (Camacho Campos, 2009)

Los fenoles son compuestos altamente tóxicos para las especies acuáticas y que no puede ser degradado biológicamente. Por este motivo, son considerados en la inmensa mayoría de los documentos normativos de la calidad del agua (Férrandez & López, n.d).

El interés en determinar el contenido de fenoles que se vierten a las aguas de los ríos se explica no solamente por los efectos negativos que pueden ejercer sobre los organismos acuáticos, sino además y fundamentalmente por sus incidencias sobre las aguas destinadas al consumo de la población (Sarno & Delfino, 2001).

2.10. Conceptos Geográficos

2.10.1. Sistemas de información geográficos

Un sistema de información geográfica (SIG) según el Instituto Geográfico Nacional de Argentina es un “conjunto de programas, equipamientos, metodologías, datos y personas (usuarios), perfectamente integrado, de manera que hace posible la recolección de datos, almacenamiento, procesamiento y análisis de datos georreferenciados, así como la producción de información derivada de su aplicación”. (Ver Figura 4)

El objetivo de SIG consiste en crear, compartir y aplicar útiles productos de información basada en mapas que respaldan el trabajo de las organizaciones, así como crear y administrar la información geográfica pertinente. (ESRI, 2017)

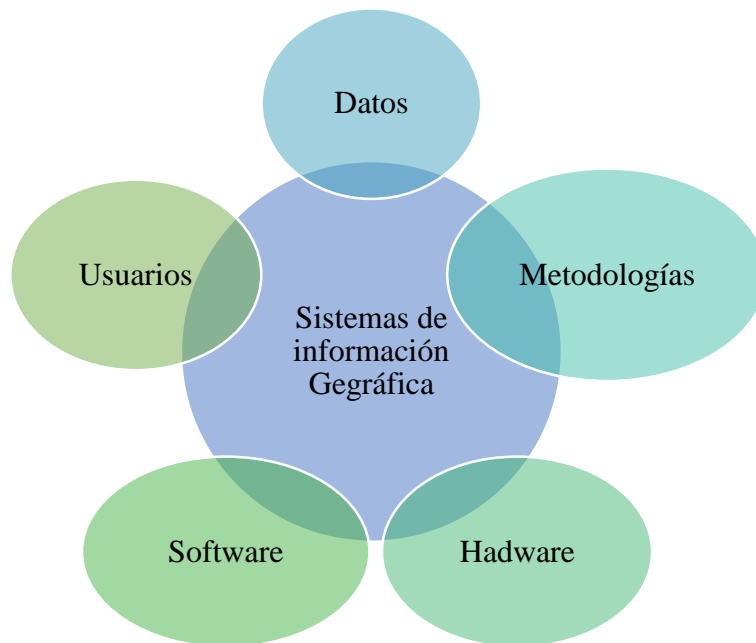


Figura 4. Componentes del SIG

Fuente: Instituto Geografico Nacional de Argentina, 2010

2.10.1.1. Aplicaciones de los SIG

El uso de los Sistemas de Información Geográfica (SIG) se ha potenciado en estos últimos años, gracias a que son un medio de integración de información que ayuda a orientar y a entender problemas a los que se enfrenta el mundo actual, son una herramientas que permite resolver problemas prácticos que van desde la visualización de información geográfica, pasando por el cálculo del movimiento de la tierra, hasta evaluar su impacto en una región susceptible a sismos. (Mena, 2007). En la figura 5 se enumeran las aplicaciones de los SIG:



Figura 5. Aplicaciones de los SIG

Fuente: Ager ingenieros, 2003

2.10.2. Modelación

Según Ríos 1995: “un modelo es un objeto, concepto o conjunto de relaciones que se utiliza para representar y estudiar de forma simple y comprensible una porción de la realidad empírica” (Felícimo, n.d).

Los modelos geográficos miden e interrelacionan las variables utilizadas para analizar un territorio determinado y este resultado de modelo es utilizado para posteriormente anticipar, prevenir y mitigar el territorio. (Córtes, 2010)

2.10.3 Interpolación Espacial

La interpolación espacial consiste en la estimación de los valores que alcanza una variable Z en un conjunto de puntos definidos por un par de coordenadas (X,Y) , partiendo de los que adopta Z en una muestra de puntos situados en el mismo área de estudio. (Sarria, 2004)

Las herramientas de interpolación de superficie crean una superficie continua (o predicción) a partir de valores de punto de muestra. Las herramientas de interpolación, por lo general, se dividen en métodos determinísticos y de estadísticas geográficas. (ESRI, 2017)

2.10.3.1. Métodos de Interpolación Determinísticos

Las técnicas de interpolación determinísticas crean superficies a partir de los puntos medidos basándose en la extensión de la similitud o determinan la suavidad de la superficie resultante e incluyen: IDW (ponderación de distancia inversa), funciones de base radial, vecino natural, trend y spline. (ESRI, 2017)

2.10.3.1.1. Método de Interpolación IDW

Determina los valores de celda a través de una combinación ponderada linealmente de un conjunto de puntos de muestra. La ponderación es una función de la distancia inversa. La superficie que se interpola debe ser la de una variable dependiente de la ubicación (ver figura 6) (ESRI, 2017).

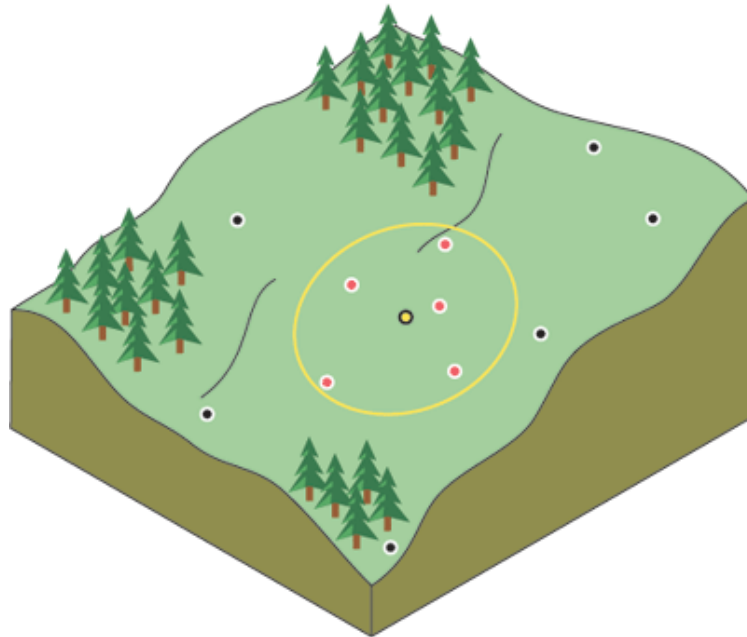


Figura 6 Vecindad de IDW del punto seleccionado

Fuente: ESRI,2017

Matemáticamente se expresa la Ecuación 1 como:

$$Z(S_o) = \sum_{i=1}^N \lambda_i * Z(S_i) \quad \text{Ec (1)}$$

En el cual $Z(S_o)$ es el valor a predecir, N es el número de muestras alrededor del punto a predecir, λ_i son los pesos asignados a cada punto vecino y $Z(S_i)$ son los valores medidos.

Los pesos de los puntos vecinos están dados por Ecuación 2 (Murillo, Ortega, Carrillo, Pardo, & Rendón, 2012):

$$\lambda_i = \frac{d_{io}^{-p}}{\sum_{i=1}^N d_{io}^{-p}} \quad \text{Ec (2)}$$

En el cual d es la distancia entre el lugar de predicción (S_o) y el lugar muestral (S_i); P es un factor de reducción de peso, cuyo valor se encuentra minimizando el error cuadrático medio o error de predicción (Murillo, Ortega, Carrillo, Pardo, & Rendón, 2012).

2.10.3.2. Métodos geo estadísticos

La geoestadística es una rama de la estadística aplicada que se especializa en el análisis y la modelación de la variabilidad espacial en ciencias de la tierra. Su objeto de estudio es el análisis y la predicción de fenómenos en espacio y/o tiempo, tales como: ley de metales, porosidades, concentraciones de un contaminante, etc. (Díaz M. , 2002)

Los métodos de estadísticas geográficas están basados en modelos estadísticos que incluyen la auto correlación (la relación estadística entre los puntos medidos). Gracias a esto, las técnicas de estadística geográfica no sólo tienen la capacidad de producir una superficie de predicción, sino que también proporcionan alguna medida de certeza o exactitud de las predicciones (ESRI, 2017).

2.10.3.2.1 Método de Interpolación Kriging

Método de interpolación del valor medio ponderado donde los pesos asignados a las muestras minimizan la varianza del error, la que se calcula como una función del modelo de variograma y localizaciones de las muestras relacionadas unas con las otras, y del punto o bloque que está siendo estimado (Díaz M. , 2002).

Kriging es un proceso intensivo del procesador. La velocidad de ejecución depende de la cantidad de puntos en el dataset de entrada y del tamaño de la ventana de búsqueda. Ver figura 7 (ESRI, 2017).

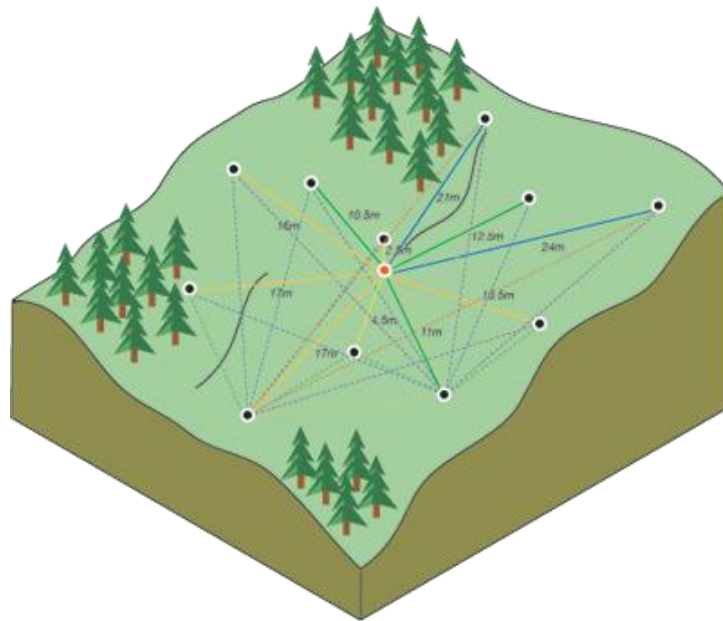


Figura 7 Cálculo de la diferencia cuadrada entre las ubicaciones asociadas

Fuente: ESRI,2017

Para determinar la auto correlación se usan semivariogramas y vecindades obtenidos a partir de un análisis exploratorio de los datos. El semivariograma permite a partir de la covarianza entre los puntos, representar la variabilidad de los mismos y su dependencia en función de la distancia y la dirección. La fórmula general Ecuación 3 (Murillo, Ortega, Carrillo, Pardo, & Rendón, 2012):

$$Z(S) = \mu(S) + \varepsilon(S) \quad \text{Ec (3)}$$

En el cual $Z(S)$ es la variable de interés, $\mu(S)$ es una constante desconocida, $\varepsilon(S)$ son errores aleatorios de estimación y S son coordenadas espaciales (x, y) . La predicción de un punto está dada por la ecuación 4 (Murillo, Ortega, Carrillo, Pardo, & Rendón, 2012):

$$Z(S_o) = \sum_{i=1}^N \lambda_i Z(S_i) \quad \text{Ec (4)}$$

En el cual $Z(S_0)$ es el valor predicho, λ_i es el peso de cada valor observado y $Z(S_i)$ es el valor medido en un lugar ecuación 5 (Murillo, Ortega, Carrillo, Pardo, & Rendón, 2012):

$$\varepsilon = Z(S_0) - \sum \lambda(S_i) \quad \text{Ec (5)}$$

Además, para que los valores pronosticados no estén sesgados la suma de los pesos debe ser igual a 1. Para minimizar el error se agrega el multiplicador de LaGrange (Γ), obteniendo ecuación 6:

$$\Gamma * \lambda = g \quad \text{Ec (6)}$$

En el cual Γ es la matriz de valores del semi variograma teórico, λ es el vector de pesos a encontrar y g es el vector de semi varianza teórica en cada punto. (Murillo, Ortega, Carrillo, Pardo, & Rendón, 2012)

FUNDAMENTO LEGAL

Tomando como base las regulaciones ambientales vigentes en la República del Ecuador, se toman en cuenta los siguientes recursos:

- Constitución de la República del Ecuador (julio 2008).
- Lineamientos establecidos por el PNBV (Plan Nacional del Buen Vivir)
- Ley orgánica de recursos hídricos, usos y aprovechamiento del agua
- Norma ambiental y de descarga de efluentes: recurso agua, del texto unificado de la legislación secundaria medio ambiente, libro VI, anexo I. (TULSMA).

Los artículos de la Constitución de la República del Ecuador (julio 2008) que representan el apoyo legal para la investigación son:

Sección Segunda, Ambiente sano:

Art 15.- El Estado promoverá, en el sector público y privado, el uso de tecnologías ambientalmente limpias y de energías alternativas no contaminantes y de bajo impacto. La soberanía energética no se alcanzará en detrimento de la soberanía alimentaria, ni afectará el derecho al agua.

Capítulo Séptimo, Derechos de la Naturaleza:

Art 71.- La naturaleza o Pacha Mama, donde se reproduce y realiza la vida, tiene derecho a que se respete integralmente su existencia y el mantenimiento y regeneración de sus ciclos vitales, estructura, funciones y procesos evolutivos.

TITULO VI, Régimen de desarrollo, Capítulo primero

Art. 276, Numeral 4.- Recuperar y conservar la naturaleza y mantener un ambiente sano y sustentable que garantice a las personas y colectividades el acceso equitativo, permanente y de calidad al agua, aire y suelo, y a los beneficios de los recursos del subsuelo y del patrimonio natural.

**TITULO VII, REGIMEN DEL BUEN VIVIR Capítulo segundo,
Biodiversidad y recursos naturales Sección sexta, Agua:**

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

Los lineamientos establecidos por el Plan Nacional del Buen Vivir son:

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

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

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

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

Adicional a esto en la **Ley orgánica de recursos hídricos, usos y aprovechamiento del agua emitida en el Registro Oficial No. 305** en sus artículos:

Artículo 3.- Objeto de la Ley. El objeto de la presente Ley es garantizar el derecho humano al agua así como regular y controlar la autorización, gestión, preservación, conservación, restauración, de los recursos hídricos, uso y aprovechamiento del agua, la gestión integral y su recuperación, en sus distintas fases, formas y estados físicos, a fin de garantizar el sumak kawsay o buen vivir y los derechos de la naturaleza establecidos en la Constitución.

Art 4.- inciso b) El agua, como recurso natural debe ser conservada y protegida mediante una gestión sostenible y sustentable, que garantice su permanencia y calidad.

Artículo 12.- Protección, recuperación y conservación de fuentes. El Estado, los sistemas comunitarios, juntas de agua potable y juntas de riego, los consumidores y usuarios, son corresponsables en la protección, recuperación y conservación de las fuentes de agua y del manejo de páramos, así como la participación en el uso y administración de las fuentes de aguas que se hallen en sus tierras, sin perjuicio de las competencias generales de la Autoridad Única del Agua de acuerdo con lo previsto en la Constitución y en esta Ley.

Norma ambiental y de descarga de efluentes: recurso agua, del texto unificado de la legislación secundaria ambiental, Libro VI, Anexo I. (TULSMA)

El Libro VI, anexo I es la norma técnica ambiental dictada para prevenir y controlar la contaminación ambiental. El parámetro principal de análisis en este estudio es el fenol, considerando el área de estudio, se tomó como base la Tabla 3 “Criterios de Calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas, y en aguas marinas y de estuario.” En donde se menciona que el límite máximo permisible para la presencia de fenol en este tipo de agua es de 0,001 mg/L.

Para la determinación de las concentraciones del parámetro Fenol según el TULSMA , se deberán aplicar los métodos establecidos en el manual “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (Métodos Estándar para la examinación de agua y agua residual), en su más reciente edición. Además, deberán considerarse la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2169:98. Agua: Calidad del agua, muestreo, manejo y conservación de muestras.

CAPITULO III

METODOLOGÍA

La investigación está compuesta por una parte una ambiental que se realizó en campo y en laboratorio y una parte geográfica. A continuación, se describen los métodos y procedimientos utilizados:

3.1. Tipo de Investigación

La presente investigación es cuantitativa de tipo experimental, donde se evaluó la remoción de fenol por la aplicación de nanopartículas de hierro, con el fin de determinar el mayor porcentaje de remoción del contaminante. Las síntesis de nanopartículas, y las pruebas experimentales se realizaron en el Laboratorio de Medio Ambiente de la Carrera de Ingeniería Geográfica y del Medio Ambiente, y el Centro de Nano ciencia y Nanotecnología de la Universidad de las Fuerzas ESPE, durante un tiempo de 6 meses a partir del mes de noviembre del 2016.

3.1.2 Técnicas de recolección de información

3.1.2.1. Fuentes de información primaria

Las fuentes primarias de este proyecto fueron los datos obtenidos de los ensayos experimentales realizados en el espectrofotómetro UV-VIS, ubicado en el laboratorio

de Medio Ambiente. Estos datos mostraron la disminución de la concentración de fenol en el agua tras la adición de las nanopartículas sintetizadas, permitiendo escoger la cantidad de nanopartículas de hierro que tuvo mayor rendimiento en el proceso de remoción y finalmente determinar el porcentaje de remoción. Además, la generación de información geográfica para el mapeo de los parámetros físico químicos.

3.1.2.2 Fuentes de información secundaria

Las fuentes secundarias de este proyecto fueron los artículos de revistas indexadas obtenidas a través de la base de datos de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE. Los sitios web consultados fueron: Repositorio ESPE, Scielo, Sistema de nacional de información, portal Web del Municipio de Shushufindi, Portal Web de la provincia de Sucumbíos, de donde se obtuvieron los valores de las variables intervinientes en el proceso de síntesis de nanopartículas y la información geográfica para la elaboración de la geodatabase.

3.2 VARIABLES

Variable dependiente

La concentración de fenol que se midió en cada una de las muestras de agua es la variable dependiente debido a que se ve afectada directamente por la cantidad de nanopartículas en el proceso de remoción de fenol.

Variable independiente

La cantidad de nanopartículas en gramos con la cual se trató el agua contaminada con fenol, se trabajó en tres niveles de variación: alto, medio y bajo.

3.2 Fase ambiental

3.2.1. Compra y almacenamiento de la fruta

La fruta fue obtenida de un distribuidor, las plantaciones están ubicadas en la provincia de Cotopaxi.

El proceso previo al almacenamiento a seguir es el siguiente: retirar el tallo del mortiño, limpiar con abundante agua, extraer impurezas, rocas, hojas y afines para finalmente lavar con agua destilada. Empaquetar y refrigerar.

3.2.2. Extracción de los polifenoles del extracto frutal del mortiño

Para la extracción de polifenoles se pesó 500 g de fruta y se trituró con la ayuda de una licuadora Oster, se colocó 2000 ml de etanol al 99,6%, se dejó macerar a 500 rpm por 48 horas, se concentró en un rota vapor marca YAMATO-RE-810 a 60°C hasta que no se evidencie la presencia de etanol. Se filtró el extracto con la ayuda de una bomba de succión y una membrana de 45 μm . Finalmente se pasó el extracto obtenido por un filtro de a 0,22 μm .

3.2.3. Síntesis de nanopartículas

Las nanopartículas de hierro se sintetizaron utilizando el método de propuesto por (Murgueitio, 2016) a partir de una solución acuosa de cloruro de hierro $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 0,1M, la cual paso por una línea de gas nitrógeno durante 15 minutos. Al extracto de mortiño se le añadió gota a gota NaOH hasta que el pH se haya elevado a 9. A continuación se añade gota a gota el cloruro de hierro al extracto de fruta, que se mantendrá en constante agitación. La proporción para la elaboración es de 2:1 (V/V) esto quiere de decir que el volumen de extracto es dos veces mayor que la solución de

FeCl₃. Una vez obtenida la mezcla ingresa al sonicador por 5 minutos. Se obtuvo un precipitado de color negro.

3.2.3.1. Preparación de nanopartículas sólidas.

Dentro de la campana de gases del centro de nanociencia y nanotecnología (CENCINAT), a 500 ml de solución de nanopartículas se las expuso a una temperatura de 400°C con la ayuda de una plancha de calentamiento marca Heidolph, por un tiempo estimado de cuatro horas, hasta obtener un sólido. Para evitar que exista una oxidación se conectó una línea de gas nitrógeno directamente durante todo el proceso.

3.2.4. Determinación del contenido de polifenoles.

Para determinar la cantidad de polifenoles se utilizó el método de Folin-Ciocalteu, se midió la absorbancia con una longitud de onda de 765nm utilizando el espectrofotómetro UV/Visible marca Hach modelo Specord S600.

3.2.5. Caracterización de nanopartículas

Los datos de la caracterización de nanopartículas se los obtuvo de la investigación realizada por Murgueitio en el 2016.

3.2.6. Ensayos de remoción de Fenoles aplicando nano partículas.

Se realizó el diseño experimental considerando las matrices i) agua contaminada en laboratorio, ii) agua natural, en relación al tiempo y concentración de nanopartículas.

3.2.6.1. Aplicación de las nanopartículas de hierro en agua dopada y agua natural.

A 100 ml de agua dopada con 100 ppm de fenol se le aplicó 1g de nanopartículas sólidas y se lo agitó orbitalmente en un agitador marca Wiseshake a 100 rpm durante 4 horas.

3.2.6.1 Diseño experimental

Para el análisis de remoción de fenol en agua se utilizó un diseño completamente al azar, la primera fase de tratamiento consistió en seleccionar el tipo de agitación con el cual se trabajaría. Se realizaron tres repeticiones, en 100ml de muestra. (Ver tabla 3)

Tabla 3

Primera fase de tratamiento

Concentración ppm	Agitación	Tiempo h	Np g
10	Manual	0.5 h	1
10	Orbital	4 h	1
10	Orbital	4 h	0,5

Np: nanopartículas

Para la obtención de la cinética de remoción se trabajó con dos tratamientos, con muestras de 100ml de agua realizando tres repeticiones de cada tratamiento,

y con agitación orbital (ver tabla 4) de esta fase se obtuvo el tiempo óptimo de remoción.

Tabla 4

Cinética de Remoción

Concentración	Tiempo	Np
ppm	horas	g
10	2	1
10	4	1
10	6	1
10	12	1
10	2	0,5
10	4	0,5
10	6	0,5
10	12	0,5

Np: Nanopartículas

Para obtener el porcentaje de remoción se trabajó con 3 tratamientos es decir 27 unidades experimentales, (ver tabla 5). Para el tratamiento No1 se utilizó 0,5 g de nanopartículas, para el tratamiento No 2 se utilizó 1 g y para el tratamiento No.3 se utilizó 1,5 gramos de nanopartículas.

Tabla5

Diseño Completamente al azar de tratamientos de remoción de fenol

	Concentración	Np g
Diseño Experimental	10 ppm	0,5
	5 ppm	0,5
	3 ppm	0,5
	10 ppm	1
	5 ppm	1
	3 ppm	1
	10 ppm	1,5
	5 ppm	1,5
	3 ppm	1,5

Np: Nanopartículas

3.2.7. Evaluación de la remoción de los fenoles

Se realizó el análisis de fenoles utilizando espectrofotometría UV-VIS. Para la lectura de fenol en agua se realizó por el método N 5530 del Manual de Métodos Estándar para la examinación de agua y aguas residuales (Methods for the Examination of Water and Wastewater).

3.2.8. Cálculo del Porcentaje de remoción

El porcentaje de remoción aplicando nanopartículas metálicas de hierro se determinó usando la ecuación:

$$Remoción (\%) = \frac{C_{fenol\ o} - C_{fenol\ f}}{C_{fenol\ o}} * 100 \quad Ec (7)$$

Dónde:

$C_{fenol\ o} = \text{Concentración inicial de fenol (ppm)}$

$C_{fenol\ f} = \text{Concentración final de fenol (ppm)}$

3.2.9 Muestro

Se definieron 10 puntos de muestreo por microcuenca con una distancia de 2.5 km cada uno, las muestras fueron tomadas según el protocolo establecido en la norma técnica INEC2169:98. Agua: Calidad del agua, muestreo, manejo y conservación de muestras.

3.2.9.1. Fase de campo

Los parámetros analizados “insitu” fueron: pH, conductividad, oxígeno disuelto,

3.2.9.1.1 pH

Para la medición se utilizó un equipo multiparámetro marca HACH, modelo HQ4OD con una sonda, previa la salida de campo se calibro el equipo con soluciones buffer pH 4; 7 y 9. El procedimiento fue el Electrométrico No 23108, del Manual de Métodos Estándar para la examinación de agua y aguas residuales (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998.)

3.2.9.1.2 Conductividad

Para la medición se utilizó un equipo multiparámetro marca HACH, modelo HQ14D, se realizó la calibración con solución estándar de cloruro de potasio (KCl).

Los resultados se reportaron en $\mu\text{S}/\text{cm}$, el método utilizado fue Electrométrico No 25108, del Manual de Métodos Estándar para la examinación de agua y aguas residuales (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998).

3.2.9.1.3. Oxígeno Disuelto

Se utilizó el equipo multiparamétrico marca HACH modelo HQ14D con la sonda para oxígeno disuelto, y se siguió el Método Electrométrico No 45008, del Manual de Métodos Estándar para la examinación de agua y aguas residuales (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998).

3.2.9.1.4. Potencial Redox

Se utilizó el equipo multiparámetro marca HACH modelo HQ14D con la sonda para potencial redox basándose en el Método Electrométrico No Método 25808, del Manual de Métodos Estándar para la examinación de agua y aguas residuales (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998).

3.2.9.2 Fase de laboratorio

Los análisis físicos químicos realizados en laboratorio fueron: solidos totales disueltos, dureza total, alcalinidad, aceites y grasas y fenoles.

3.2.9.2.1 Solidos totales disueltos

La cantidad de sólido total en las muestras de agua se determinó mediante el método No 2540 B .Solidos Totales seco, del Manual de Métodos Estándar para la

examinación de agua y aguas residuales (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater,1998). Los materiales utilizados fueron una estufa Marca Memmert modelo SN30, crisoles, una balanza analítica Marca BBL-31 modelo 16102745.

3.2.9.2.2. Sólidos suspendidos

El residuo no filtrable de la muestra de agua (ver figura8) se los obtuvo siguiendo el Método 2540D. Sólidos suspendidos a 103°C-105°C, del Manual de Métodos Estándar para la examinación de agua y aguas residuales (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater,1998).



Figura 8. Pesaje de Membrana

3.2.9.2.3. Dureza total

Mediante el Método volumétrico Fuente: Método 23408, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998, se obtuvo la dureza total de las muestras de agua (ver figura 9).



Figura 9 Determinación de dureza

3.2.9.2.4. Alcalinidad

La alcalinidad se determinó por titulación con una solución estándar de un ácido siguiendo el método 23208 del manual estándar para la examinacion de agua y agua residual (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998), utilizando la ecuación (ver figura 10):



Figura 10. Técnica Volumétrica para obtener alcalinidad

3.2.9.2.5. Aceites y grasas

La presencia de aceites y grasas se determinó por gravimetría, extrayendo la grasa disuelta con hexano (ver Figura 11.). El método N 5520 B del Manual estándar para la examinación de agua y agua residual (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998).



Figura 11. Embudo de separación para extraer grasa

3.4.2.6. Fenoles.

Las concentraciones registradas en el agua natural presentan concentraciones menores a 0,2ppm por lo que se decidió utilizar el Método Phenol 8047. Dado por la marca HACH que utiliza almohadillas para su lectura. (Ver figura 12)



Figura 12. Extracción de Fenol con cloroformo

3.2 Fase Geográfica

La metodología utilizada para la generación del mapa de concentración de fenoles fue la siguiente:

3.2.1. Toma de puntos de muestreo y digitalización

Se utilizó un método aleatorio de muestro, tomando en cuenta la accesibilidad y la presencia de fenoles en cada zona. Las coordenadas de las zonas de muestreo fueron obtenidas con un navegador de marca GARMIN MAP62S.

3.2.2. Generación de la geodatabase.

3.2.2.1. Obtención de datos

Se recopiló de información geográfica de los portales web del sistema nacional de información, portal web del GAD provincial de Sucumbíos y del GAD Municipal de Shushufindi.

3.2.2.2. Creación de la base de datos geográfica

Una vez procesadas las muestras en laboratorio, se creó una base de datos teniendo como atributos y características, tanto los resultados de campo como los obtenidos en el laboratorio, teniendo como adicional la coordenada geográfica en coordenadas UTM del sitio de muestreo. Esta base de datos se la exporto a un GIS para la generación de shape de puntos.

3.2.3. Evaluación y comparación de los métodos de interpolación.

3.2.3.1. Análisis exploratorio datos

Con los puntos se elaboró un diagrama de caja (ver Figura 13) para identificar valores atípicos.

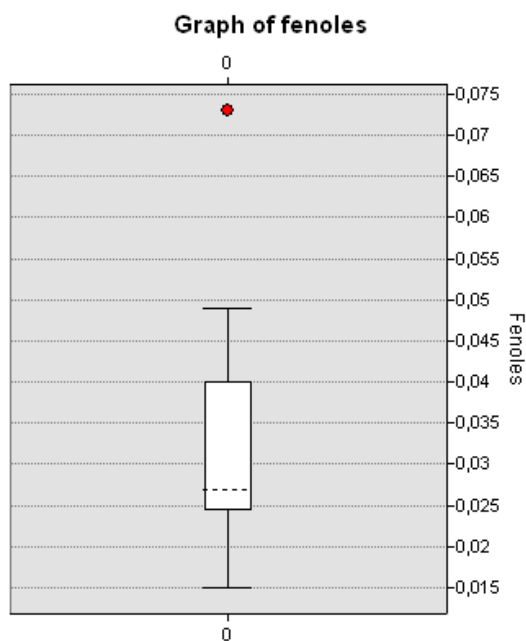


Figura 13. Diagrama de Caja

Fuente: Elaboración propia

Además, se realizó el resumen estadístico de los valores de las muestras de Fenol (ver Tabla 6). Para verificar si existe la normalidad con respecto a la media, moda y mediana.

Tabla 6

Resumen estadístico de datos

Media	0,032
Mínimo	0,015
Máximo	0,073
Desviación Estándar	0,014
Mediana	0,027
Coefficiente de variación	42,32
Moda	0,049
Asimetría	1,42
Curtosis	5,05
1er Cuartil	0,025
3er Cuartil	0,039
n	20

3.9. Elaboración del mapa de predicción.

Con la información recolectada en la geodatabase se realizó el mapa de predicción de fenoles en la zona de estudio. Por las características de los datos, además la cantidad, se determinó que el método lo más óptimo es utilizar un método determinístico de interpolación.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN

4.1. Análisis de Resultados.

4.1.1. Concentración de polifenoles

Por el método de Folin-Ciocalteu, a partir de los valores de absorbancia obtenidos de cada concentración de ácido gálico se construyó una recta calibrada (ver figura 14):

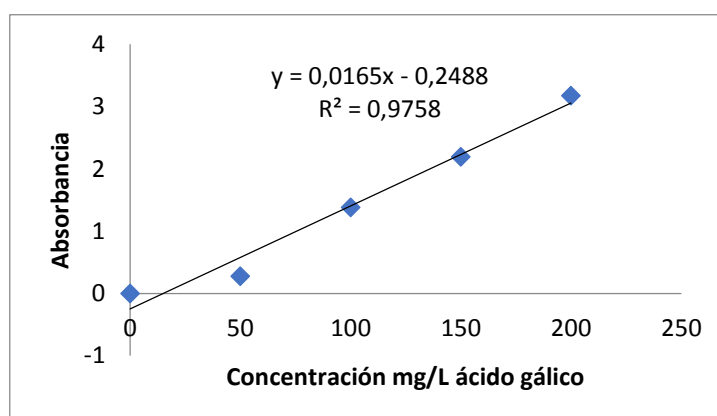


Figura 14. Recta de calibración de ácido gálico

Sustituyendo el valor de la absorbancia obtenida para la muestra de extracto de mortiño en la ecuación de la curva de calibrado se obtuvo los siguientes valores (ver tabla 7)

Tabla 7
Concentración de polifenoles en el extracto de mortiño

Número de muestra	Repetición	Concentración mg/L ácido gálico en 100g de muestra
1	1	2028,39
	2	1608,39
2	1	2232,09
	2	1425,27
	3	1478,61

La presencia de polifenoles en el extracto de mortiño utilizado para la síntesis de nanopartículas se encuentra en un rango de 1425 mg/L y 2028 mg/L de ácido gálico en 100 g de muestra.

4.1.2 Caracterización de nanopartículas

El diámetro de las nanopartículas es de $13.2 \text{ nm} \pm 5.9 \text{ nm}$, con una dimensión fractal de $1,52 \pm 0,14$ y redondez de $0,85 \pm 0,14$ (ver figura 15) (Murgueitio, 2016).

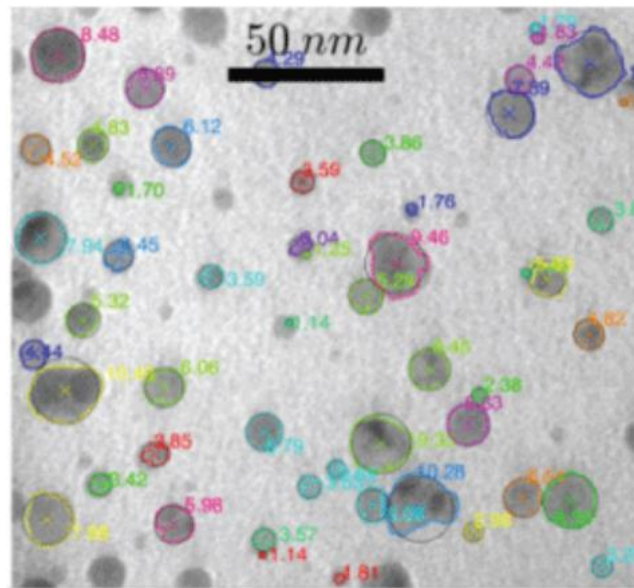


Figura 15 Micrográficas TEM $nZVI$ 0.1M Mortiño

Fuente: Murgueitio, 2016

4.1.3. Concentración de fenol en las muestras de agua antes y después del tratamiento

La lectura de concentración de fenol en agua se realizó por el método N 5530 del Manual Estándar de métodos para la examinación de agua y aguas residuales (Estándar Methods for the Examination of Water and Wastewater). A partir de los valores de absorbancia se construyeron diferentes curvas de calibrado. El coeficiente de correlación obtenido en la curva de 0 a 1000 ppm (ver figura 16) es bajo, por lo que se optó por disminuir la concentración de fenol.

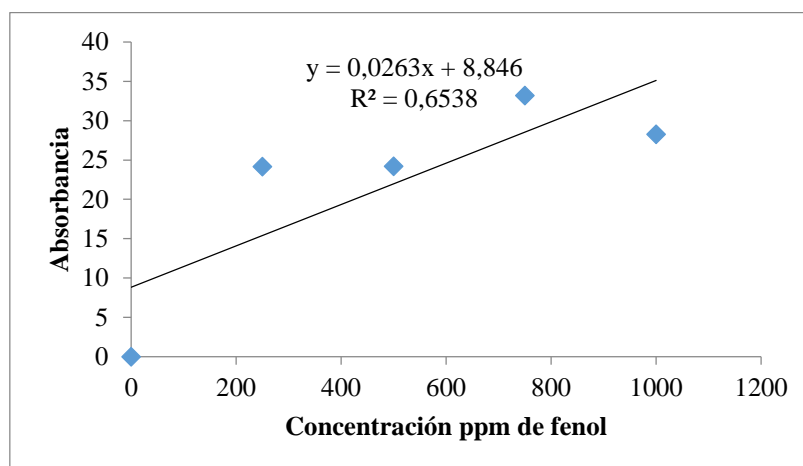


Figura 16 Curva de calibración de 0 a 1000

Al construir la curva de calibración de 0 a 50 ppm (ver Figura 17), se obtuvo un coeficiente de correlación aceptable para este estudio.

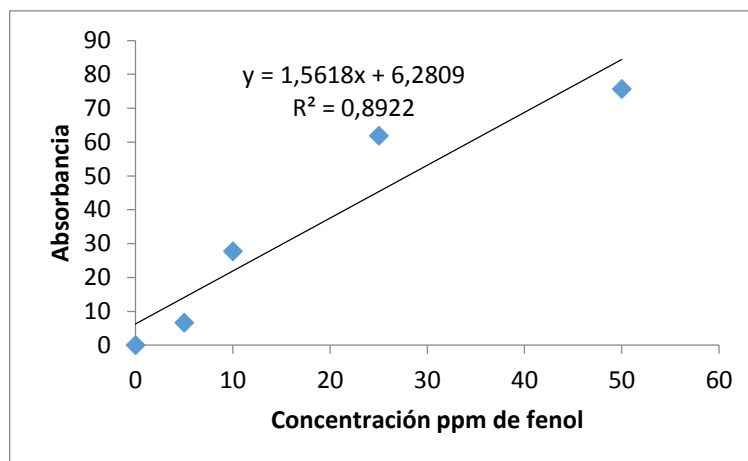


Figura 17 Curva de calibración de 0 a 50 ppm

Disminuyendo aún más la concentración de fenol se obtuvo la curva de 0 a 10 ppm de fenol (ver figura 18).

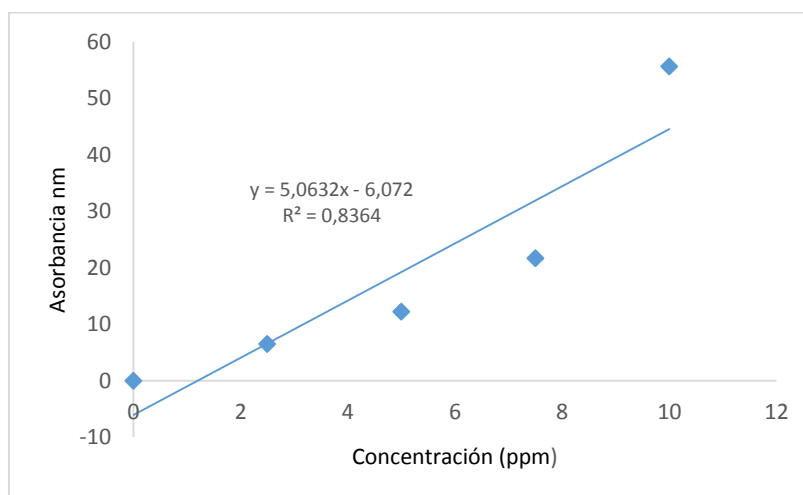


Figura 18 Curva de calibración de 0 a 10 ppm de Fenol

Y por último se probó con concentraciones de 0 a 2 ppm obteniendo un coeficiente de correlación aceptable para este estudio (ver figura 19).

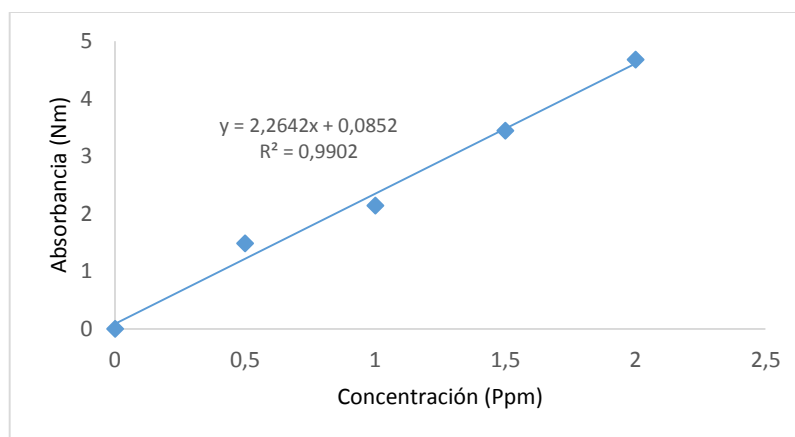


Figura 19 Curva de calibración de 0 a 2 ppm de Fenol

Las lecturas de concentración inicial y concentración final se interpolaron con la curva de calibración obtenida con las concertaciones 0 a 10 ppm ya que el coeficiente de correlación es cercano a 1.

La concentración con la que se dopó el agua fue de 10 ppm de fenol, por este motivo se desestimó el uso de las otras curvas puesto que al momento de interpolar existió gran diferencia entre la interpolación de la absorbancia y el valor al que se

contaminó el agua. De acuerdo a esto se obtuvieron los primeros resultados (ver tabla 7):

Tabla 8

Resultados primera fase

Primera Fase	Agitación	Tiempo h	Concentración ppm de fenol
Concentración Inicial	—	—	7,95
Tratamiento 2	Manual	0,5	6,16
Tratamiento 2	Orbital	4 h	3,85
Tratamiento 2	Orbital	4 h	5,17
Concentración Inicial	—	—	10,52
Tratamiento 2	Orbital	4 h	4,23
Tratamiento 2	Orbital	4 h	3,63
Tratamiento 2	Orbital	4 h	4,57
Tratamiento 1	Orbital	4 h	5,21
Tratamiento 1	Orbital	4 h	11,36
Tratamiento 1	Orbital	4 h	7,23

Con las primeras lecturas se comprueba que las nanopartículas efectivamente remueven fenol, y se procede a realizar la cinética con el tratamiento No2 obteniendo los siguientes resultados (ver tabla 8):

Tabla 9

Resultados de la cinética de remoción de fenol

Tiempo Horas	Concentración ppm
2	6,88
4	4,18
6	3,85
12	3,41

Después de las 4 horas de tratamiento, las nanopartículas disminuyen su capacidad de remoción, el tiempo en el que actúan es de 4 horas.

Los resultados de las concentraciones obtenidas en el diseño experimental tratamiento 1, tratamiento 2 y tratamiento 3 se observan en las tablas 9,10 y 11 respectivamente:

Tabla 10

Resultados primer tratamiento

Primer tratamiento			
0,5 g de nanopartículas + 4 horas de agitación orbital			
Co Inicial ppm	12,10	4,01	2,96
Cf ppm	6,12	2,13	1,39
R2 ppm	5,49	2,086	1,83
R3 ppm	5,21	2,98	1,23

Tabla 11

Resultados segundo tratamiento

Segundo tratamiento			
1g de nanopartículas + 4 horas de agitación orbital			
Co ppm	12,11	4,01	2,84
Cf ppm	4,77	2,93	2,25
R2 ppm	4,56	2,74	2,19
R3 ppm	3,12	2,60	2,58

Tabla12

Resultados del tercer tratamiento

Tercer tratamiento			
1,5 g de nanopartículas+ 4 horas			
Co Inicial ppm	12,11	4,01	2,96
Cf ppm	6,32	1,98	2,19
Cf ppm	5,44	2,04	1,68
Cf ppm	4,29	1,82	2,27

4.1.4. Porcentaje de Remoción

El porcentaje de remoción obtenido después de analizar los resultados de las concentraciones obtenidas de la curva de calibración se puede ver en la tabla 13:

Tabla 13
Porcentaje de Remoción

	Concentración	10 ppm	5ppm	3ppm
Tratamiento No 1 Np 0,5 g	R1 %	49,47	46,99	52,77
	R2 %	54,67	47,98	38,27
	R3 %	56,92	25,56	58,24
Tratamiento No 1 Np 1 g	R1 %	60,61	27,14	20,71
	R2 %	62,29	31,57	22,93
	R3 %	74,22	35,12	9,38
Tratamiento No 3 Np 1,5 g	R1 %	47,85	50,68	26,05
	R2 %	55,05	49,21	43,15
	R3 %	64,56	54,67	23,38

4.1.4.1. Prueba estadística de Tukey

En este análisis de varianza, se probó la hipótesis nula “todos los tratamientos son iguales, contra la hipótesis alternativa que “al menos uno de los tratamientos es distinto a los demás”. Obteniendo los siguientes resultados:

Comparación de porcentaje de remoción clasificado por concentración al utilizar el Tratamiento 1.

Al utilizar 0,5 g de nano partículas, durante 4 horas en agitación orbital a 100rpm con concentraciones de 10ppm, 5ppm y 3ppm el porcentaje de remoción no es significativamente diferente a un nivel de confianza del 95% (ver tabla 14)

Tabla 14

Resultados Tukey Tratamiento 1

Concentración ppm	Medias	N	EE	
5	40,18	3	5,59	A
3	49,76	3	5,59	A
10	53,69	3	5,59	A

Comparación de porcentaje de remoción clasificado por concentración al utilizar el tratamiento 2

Al aplicar 1 gramo de nanopartículas, en agitación orbital a 100 rpm, por 4 horas con concentraciones de 10ppm, 5ppm y 3ppm°, el porcentaje de remoción en concentraciones de 3ppm y 5 ppm es significativamente diferente a la de 10ppm, al 95% de confianza (ver Tabla 15) .

Tabla 15

Resultados Tukey Tratamiento 2

Concentración ppm	medias	n	EE	
3	17,67	3	3,71	A
5	31,28	3	3,71	A
10	65,71	3	3,71	B

Comparación de porcentaje de remoción clasificado por concentración al utilizar el tratamiento 3

Al utilizar 1,5 g de nano partículas durante 4 horas en agitación orbital a 100rpm con concentraciones de 10ppm y 5ppm el porcentaje de remoción no es significativamente diferente a un nivel de confianza del 95% (ver tabla 16).

Tabla 16

Resultados Tukey Tratamiento 3

Concentración ppm	Medias	n	EE	
3	30,86	3	4,63	A
5	51,52	3	4,63	B
10	55,82	3	4,63	B

Comparación de porcentaje de remoción clasificado con los gramos de nano para 10ppm

El porcentaje de remoción para una concentración de 10 ppm no es significativamente diferente, utilizando los tres tratamientos (ver tabla 17).

Tabla

17

Comparación de los Tres tratamientos Vs concentración 10ppm

Np g	Medias	n	EE	
0,5	53,69	3	3,94	A
1	65,71	3	3,94	A
1,5	55,82	3	3,94	A

Np: nanopartículas

Comparación de porcentaje de remoción clasificado con los gramos de nano para 5ppm

Al aplicar los tres tratamientos en una concentración de 5 ppm, el porcentaje de remoción no es significativamente diferente entre el tratamiento 1 y 3 mientras que el tratamiento 2 es significativamente diferente a los otros dos (ver tabla 18).

Tabla 18. Comparación de los Tres tratamientos Vs concentración 5ppm

Np	Medias	n	EE	
g				
0,5	40,18	3	4,53	B
1	31,28	3	4,53	A
1,5	51,52	3	4,53	B

Np: nanopartículas

Comparación de porcentaje de remoción clasificado con los gramos de nano para 3ppm

El porcentaje de remoción no es significativamente diferente para ninguno de los tratamientos. Para concentraciones de 3 ppm es suficiente utilizar 0,5g de nanopartículas para optimizar su remoción (ver tabla 19)

Tabla 19

Comparación de los Tres tratamientos Vs concentración 3ppm

Np	Medias	n	EE	
g				
0,5	39,96	3	7,26	A
1	17,67	3	7,26	A
1,5	30,86	3	7,26	A

Np: nanopartículas

4.1.5. Resultados análisis Físico Químicos

Los parámetros “in situ” analizados en la campaña de muestreo fueron: pH, conductividad, temperatura, oxígeno disuelto y potencial redox. (ver Tabla 20).

Tabla 20

Resultados de las pruebas realizadas “insitu” en la microcuenca del Río Shushufindi

Nombre del punto	pH	Oxígeno Disuelto (mg/L)	Conductividad $\mu\text{S/cm}$	Potencial Redox mV	Temperatura $^{\circ}\text{C}$
P1	7,24	5,99	113,1	298	26,8
P2	7,25	6,03	75,5	358	26,2
P3	8,39	5,39	48,1	267,9	26,2
P4	7,44	6,11	44,5	285	25,7
P5	7,19	4,33	83,3	298,2	26
P6	8,9	5,69	35,7	269,3	25,5
P7	7,99	5,58	38,7	273,1	25,7
P8	7,82	5,09	41,4	244,2	25,5
P9	7,75	4,78	37,1	257,9	25,4
P10	7,81	5,31	31,3	222,8	24

Para la microcuenca del río Shushufindi el promedio de los datos indica que: El pH registra un valor de 7,778, (Ver Figura 19) siendo ligeramente alcalina y esa dentro de los límites establecidos en la tabla 3, Anexo 1 del libro vi del TULSMA,

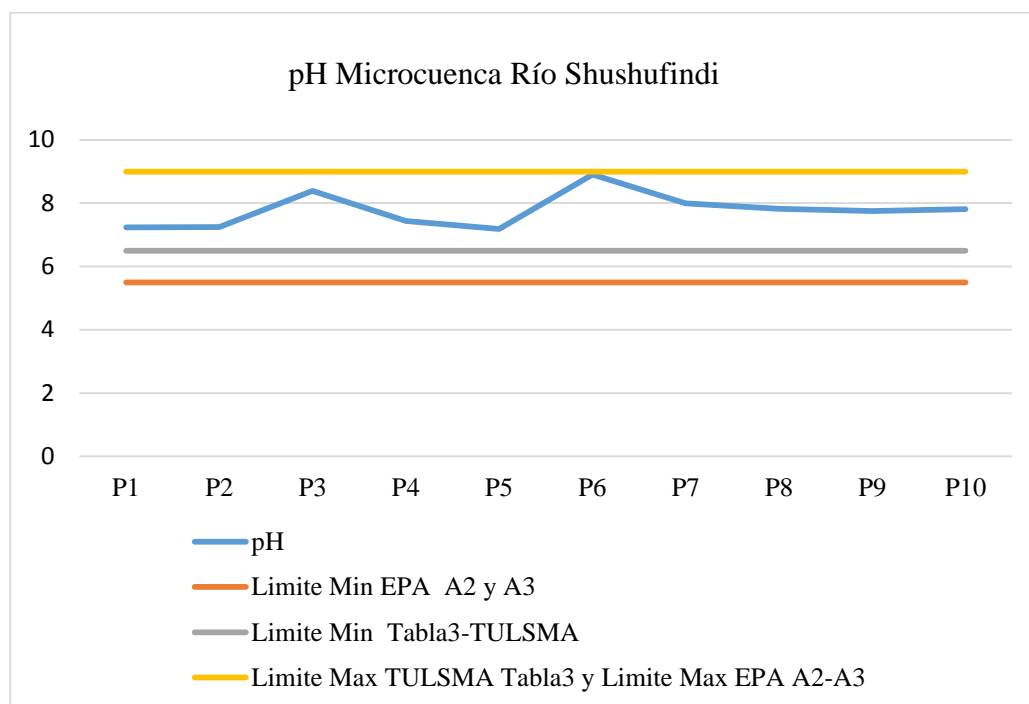


Figura 20. Gráfico de pH

La temperatura está en 25,74°C. La conductividad promedio registra un valor de 54,87 $\mu\text{S}/\text{cm}$. El potencial redox 277,44 mV.

El oxígeno disuelto 5,43 mg/L se encuentra dentro del rango ya que al realizar la comparación con la tabla 3, del Anexo 1 del libro 6 del TULSMA, el oxígeno disuelto no debe ser menor a 5 mg/l (ver Figura 21).

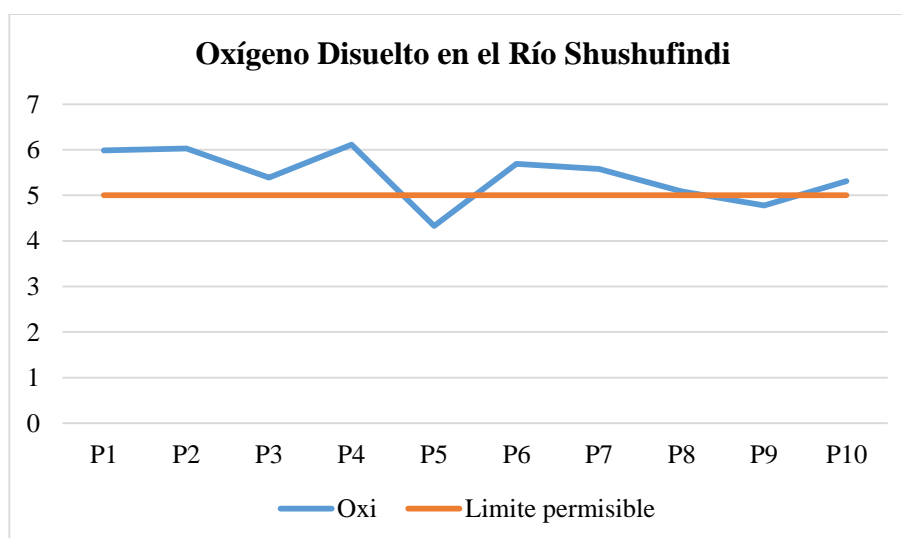


Figura 21. Gráfico de Oxígeno Disuelto

Los análisis realizados en laboratorio fueron, Dureza, alcalinidad, solidos totales, solidos suspendidos, solidos volátiles y aceites y grasas (ver tabla 21).

Tabla 21

Resultados de análisis en laboratorio río Shushufindi

	Dureza mg CaCO ₃ /L	Alcalinidad CaCO ₃ /L mg/L	Aceites y grasas mg/L	Sólidos Totales mg/L	Solidos Suspendidos Totales mg/L	Solidos Suspendidos Volátiles mg/L
P1	58,05	180	0,029	772,0	668	104
P2	38,03	80	0,067	72,0	32	40
P3	34,03	70	0,049	224,0	220	4
P4	28,02	110	0,034	252,0	24	228
P5	50,05	120	0,083	192,0	20	172
P6	24,02	90	0,1	400,0	12	388
P7	26,02	90	0,084	540,0	8	532
P8	24,02	70	0,1	328,0	12	316
P9	22,02	130	0,094	208,0	16	192
P10	14,01	130	0,101	120,0	24	96

Para la microcuenca del río Shushufindi los datos promedios indican que: Dureza 318,28 CaCO₃ mg /L es considerada como un agua muy dura (ver figura 22).

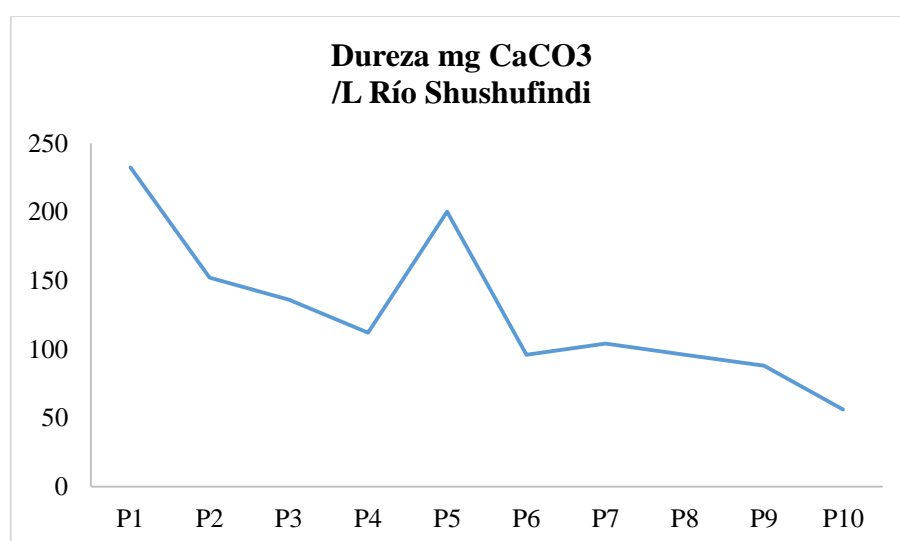


Figura 22. Gráfico de Dureza del Río Shushufindi

Para los resultados de alcalinidad presentan valores superiores 107mg/L según Son aguas muy amortiguadas (ver Figura 23).

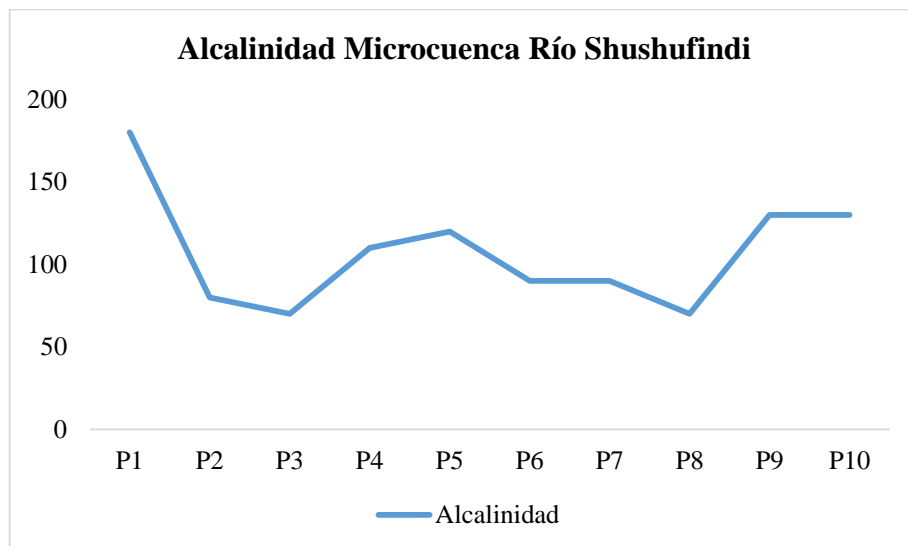


Figura 23 Gráfico de alcalinidad del Río Shushufindi

El promedio de los sólidos totales es igual a 310 mg/L se encuentra dentro de los límites rango establecido EPA. Los sólidos disueltos totales están dentro del límites permisible, sólidos suspendidos 103,6 mg/L volátiles 207,2 mg/L (ver figura 24).

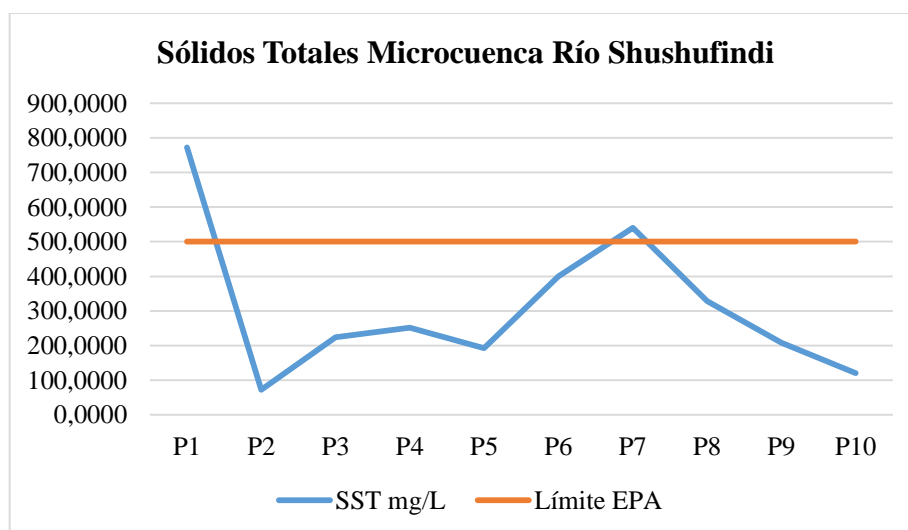


Figura 24 Grafico solidos totales

Los aceites y grasas con un promedio de 0,0741 mg/L se encuentra en el rango establecido en la tabla 3, anexo vi del TULSMA (ver Figura 25).

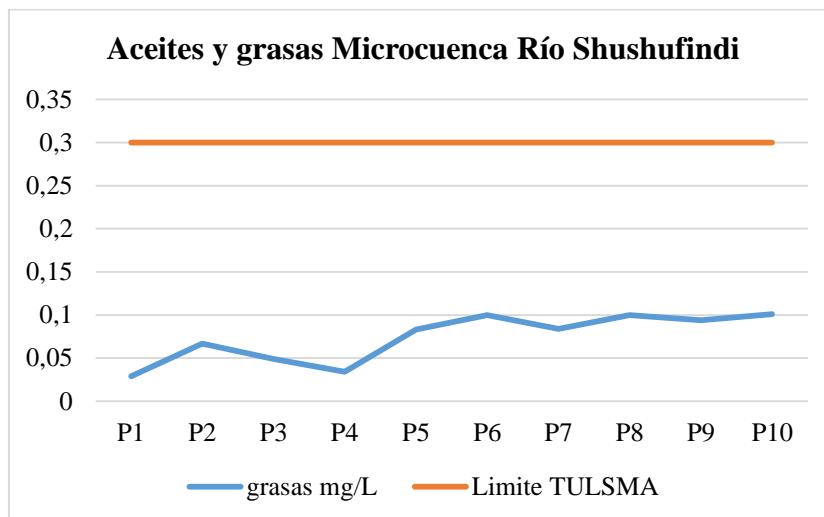


Figura 25 Grafico Aceites y Grasas

En la tabla 22 se puede observar los resultados obtenidos en la microcuenca del río la Sur

Tabla 22

Resultados de la prueba realizada “insitu”

	pH	Oxígeno Disuelto mg/L	Conductividad μS/cm	Redox mV	Temperatura°C
1L	7,84	6,58	110,1	165,8	25,5
2L	7,93	6,41	90,6	150,4	25,3
3L	7,87	6,16	126,8	144,1	25,5
4L	7,87	6,46	71,9	165,4	25,5
5L	6,55	5,33	20,68	207,8	26,2
6L	6,42	4,28	36	201,5	25,9
7L	7,27	5,35	14,08	203,2	25,4
8L	7,51	6,45	48,6	209,5	25,6
9L	7,1	5,7	41,3	219	25,5
10L	7,22	6,99	54	187,9	26

Para la microcuenca del río La Sur los datos promedios indican que: El pH registra un valor de 7,358, siendo escasamente alcalina y está dentro de los límites establecidos en la tabla 3, Anexo 1 del libro vi del TULSMA, de igual manera la temperatura está en 25,64°C (ver Figura 26).

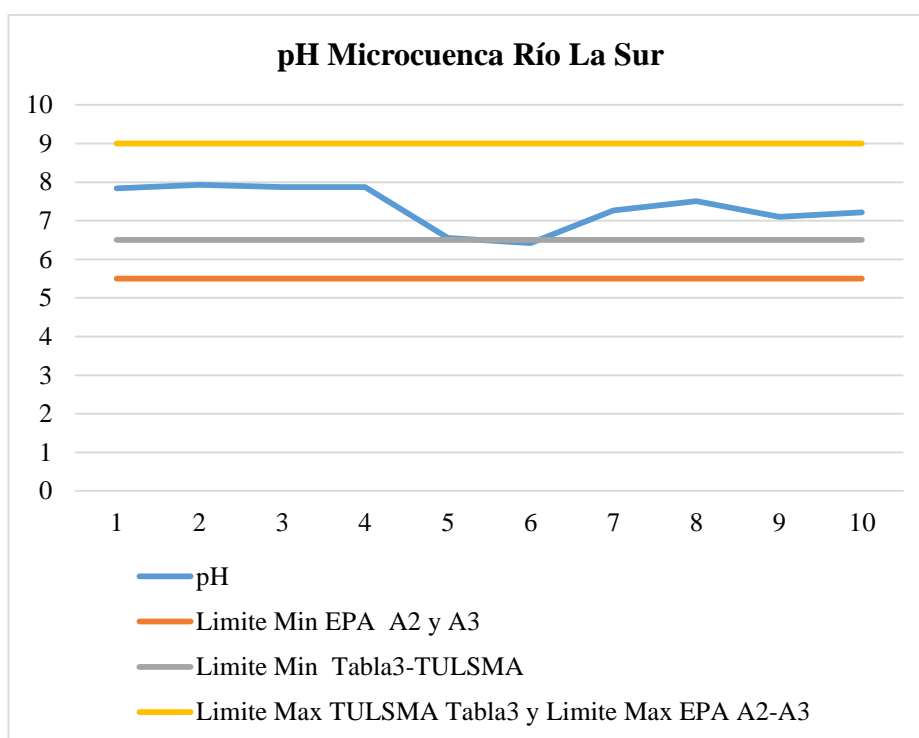


Figura 26 Grafico del pH Rio La Sur

La conductividad promedio registra un valor de 61,406 $\mu\text{S}/\text{cm}$. El potencial redox 185,46mV. El oxígeno disuelto 5,971 se encuentra dentro del rango ya que al realizar la comparación con la tabla 3, del Anexo 1 del libro 6 del TULSMA el oxígeno disuelto no debe ser menor a 5 mg/l (Ver Figura 27).

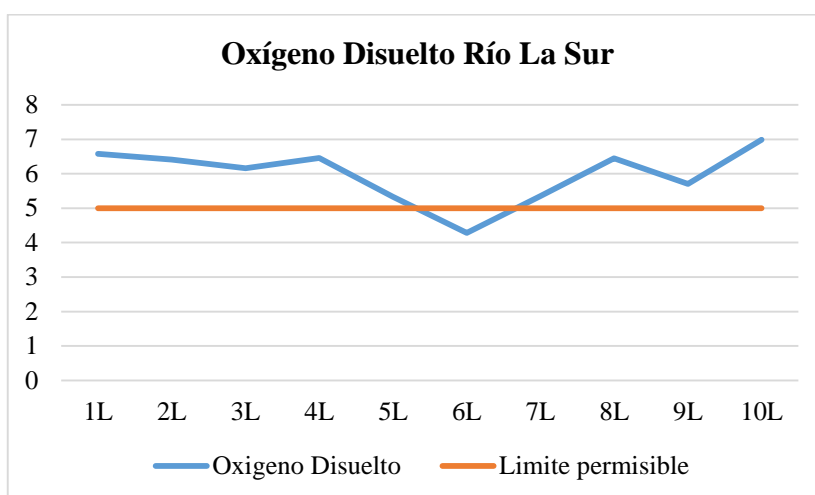


Figura 27 Resultados Oxígeno Disuelto

Los análisis realizados en laboratorio fueron, Dureza, alcalinidad, solidos totales, solidos suspendidos, solidos volátiles y aceites y grasas (ver tabla 23).

Tabla 23

Resultados de los análisis realizados en laboratorio Rio La Sur

	Dureza mg CaCO ₃ /L	Alcalinidad CaCO ₃ /L	Aceites y grasas mg/L	Sólidos Totales mg/L	Sólidos Suspendidos Totales mg/L	Solidos Suspendidos Volátiles mg/L
1L	60,06	80	0,143	200	36	164
2L	50,05	100	0,083	120	24	96
3L	52,05	120	0,137	192	24	168
4L	18,02	70	0,158	140	100	40
5L	30,03	70	0,001	88	76	12
6L	22,02	90	0,08	336	272	64
7L	18,02	100	0,055	264	28	236
8L	30,03	100	0,057	268	136	132
9L	24,03	120	1,107	216	80	136
10L	28,03	130	0,012	240	12	228

Para la microcuenca del río La Sur los datos promedios indican que: Dureza 332,30 CaCO₃ mg /L es considera como un agua muy dura, (ver figura 28)

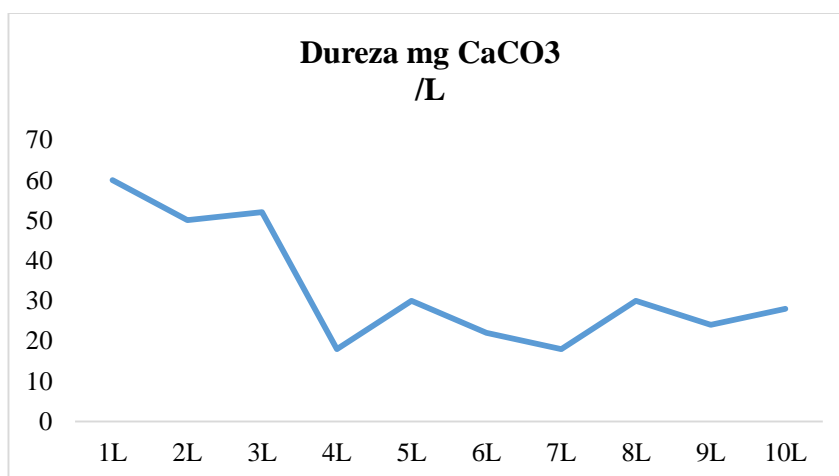


Figura 28. Resultados de Dureza Río La Sur

El promedio obtenido de alcalinidad 98mg/L indica que el agua es moderadamente amortiguada, (ver figura 29).



Figura 29. Gráfico de alcalinidad

El promedio para solidos totales fue de 206,4 mg/L, solidos suspendidos 78,8 mg/L , solidos volátiles 127,6, se encuentran dentro del rango para efluentes naturales de la EPA (Ver figura 30).

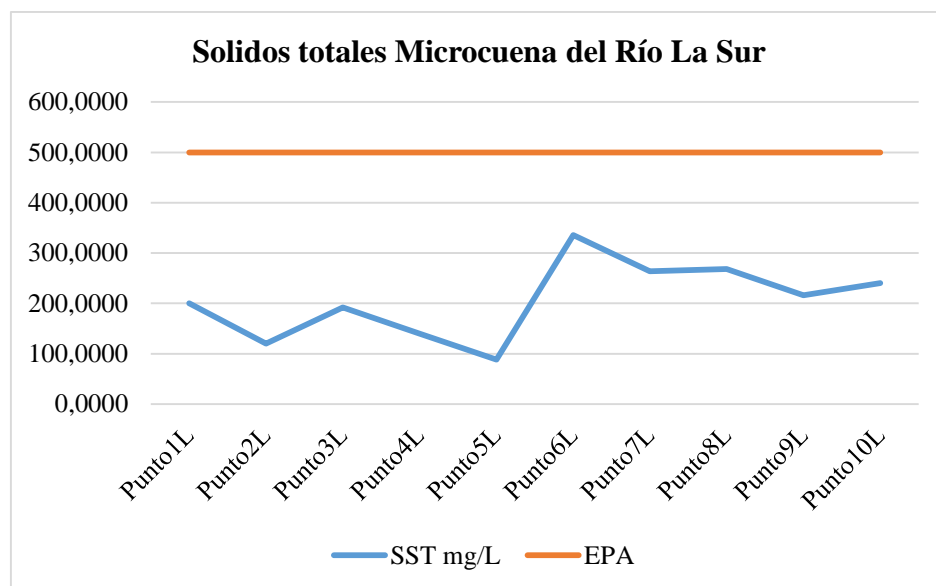


Figura 30. Grafico Solidos totales

Los resultados obtenidos para aceites y grasas fue de 0,1833 mg/L, ,se encuentra dentro de los límites permisibles, a excepción de un punto de muestreo el punto está cercano a las plantaciones de palma africana, razón por la cual el nivel de aceites y grasas aumenta (ver Figura 31).

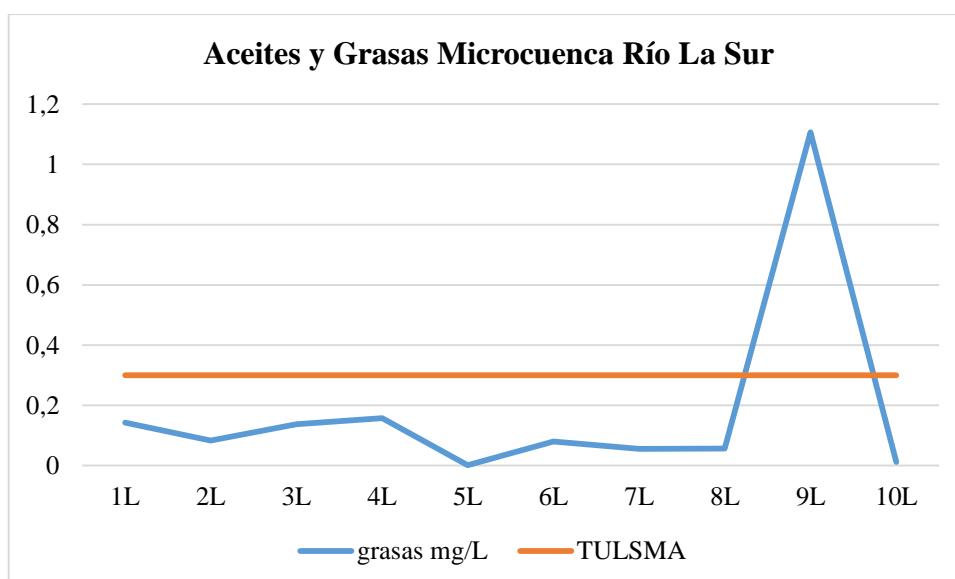


Figura 31. Gráfico de Aceites y Grasas

Los parámetros analizados indican que el agua no es apta para consumo humano, sin embargo, se encuentra dentro de los límites para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces.

4.1.6. Análisis de la presencia de Fenol en el agua por punto de muestreo.

Los valores obtenidos de cada punto de muestreo del río Shushufindi se pueden observar en la tabla 24, todos los valores sobrepasan el límite establecido en el TULSMA.

Tabla

24

Resultados de la concentración de fenoles en el Río Shushufindi

Nombre del punto	fenoles ppm
P1	0,049
P2	0,015
P3	0,073
P4	0,023
P5	0,035
P6	0,02
P7	0,027
P8	0,026
P9	0,042
P10	0,016

Los valores que indican una alta concentración de fenoles, son los puntos tomados cerca de la Refinería Petro Amazonas siendo 0,079, siendo este valor setenta y nueve

veces más alto que los límites establecidos en la tabla 3, anexo vi del TULSMA (ver Figura 32).

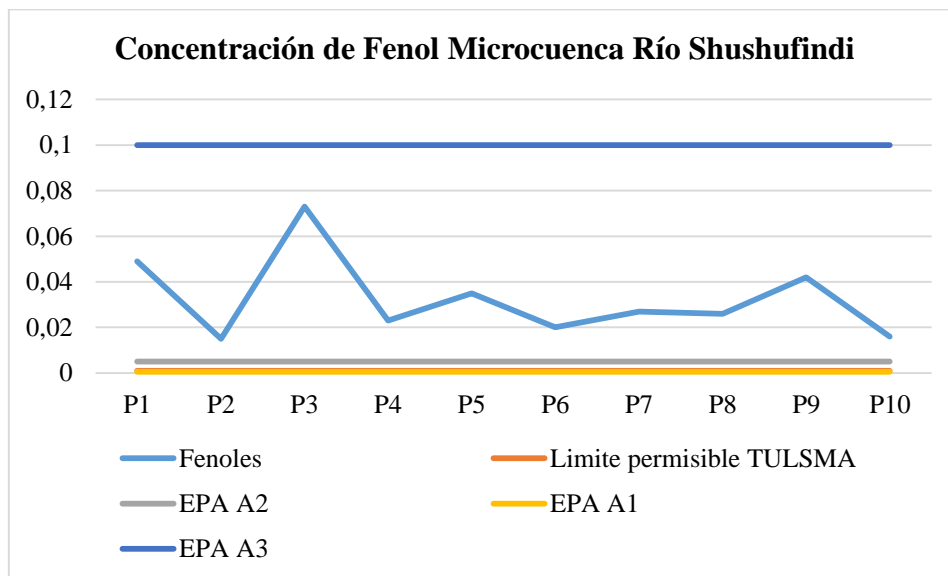


Figura 32. Concentración de fenoles y límites permisibles

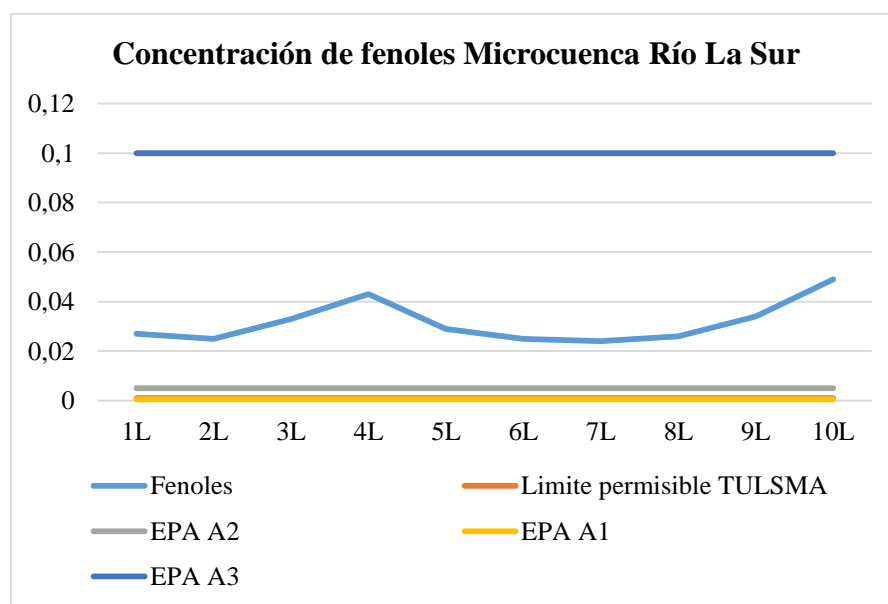
Para el muestro en la cuenca del Río La Sur se estableció 10 puntos, siendo el 1L el inicio de la microcuenca, las zonas donde se encuentran plantaciones de palma africana presentan valores altos que sobre pasan la norma hasta cuarenta y nueve veces. (ver tabla 25)

Tabla 25

Concentración de Fenoles

Nombre del punto de muestreo	Fenoles ppm
1L	0,027
2L	0,025
3L	0,033
4L	0,043
5L	0,029
6L	0,025
7L	0,024
8L	0,026
9L	0,034
10L	0,049

Los valores obtenidos se encuentran fuera tanto de la normativa nacional como de la internacional (ver figura 33), existe contaminación por fenol en la cuenca del Río La Sur.

**Figura 33.** Concentración de fenoles y límites permisibles

Se realizaron pruebas con el tratamiento 1 de las muestras obtenidas en campo, con mayor concentración obteniendo los siguientes resultados (ver tabla 26)

Tabla 26

Pruebas con las muestras de campo

	Concentración ppm	Porcentaje de Remoción
Co	0,073	
R1	0,043	41,10%
R2	0,047	35,62%
R3	0,051	30,14%

4.1.7 Fase Geográfica

Con la información geográfica recolectada se elaboró el siguiente mapa que representa la concentración de fenol en la zona de estudio. Los puntos donde existe mayor concentración de fenol son los cercanos a Petroamazonas. Además de eso descubrió que existen plantaciones de palma africana lo que influye también en la presencia de fenol en la zona (ver figura 34).

Los parámetros físico químicos obtenidos en laboratorio y en campo se representaron en mapas de la zona de estudio estos son las figuras 34,35,36,37,38, 39 y 40

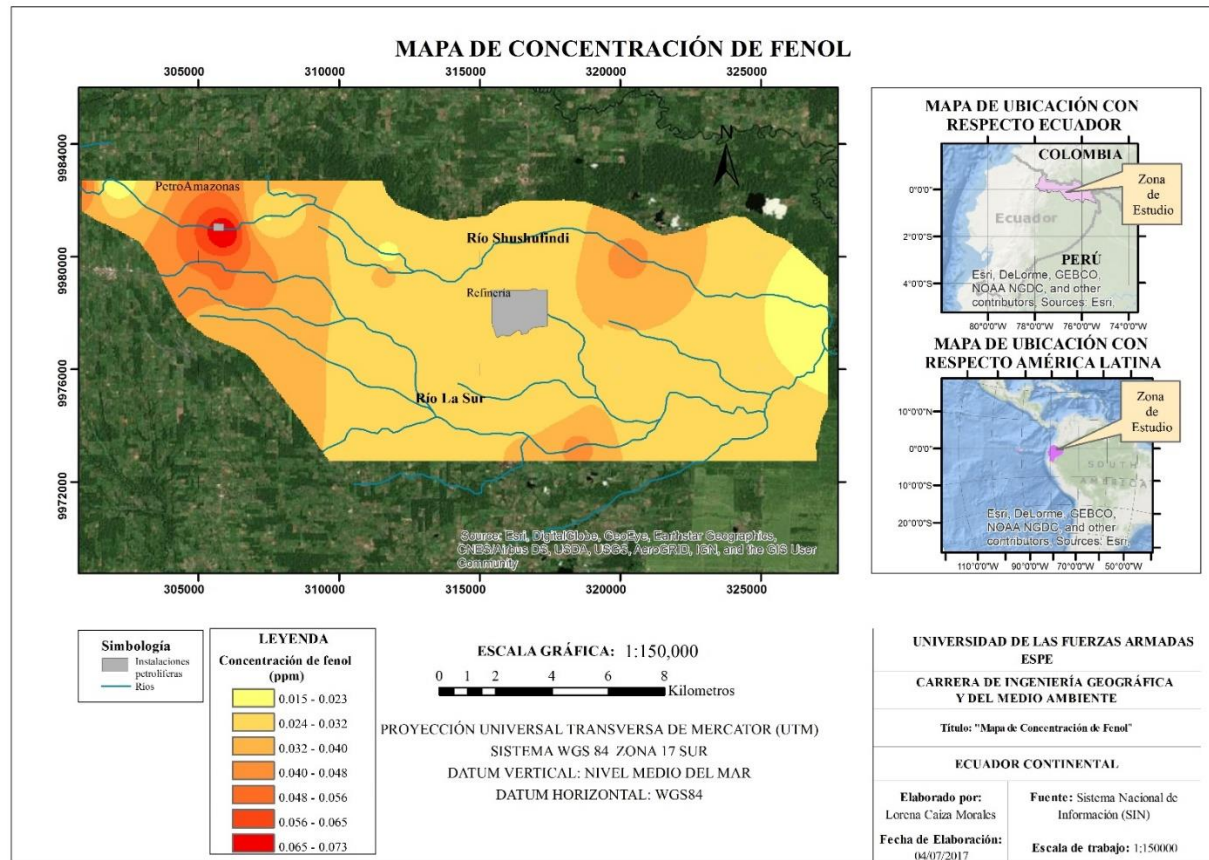


Figura 34. Mapa de concentración de fenol

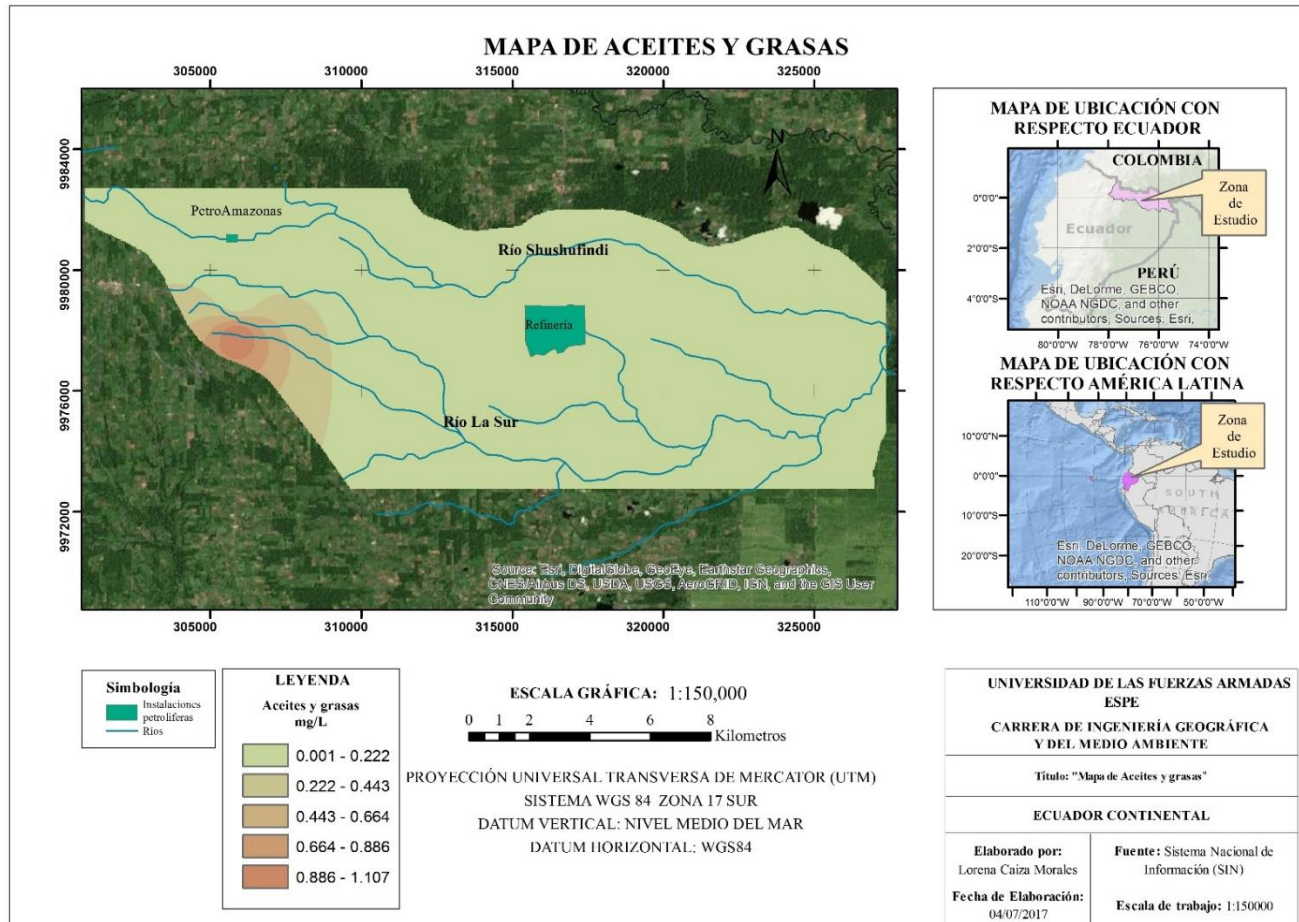


Figura 35. Mapa de aceites y grasas

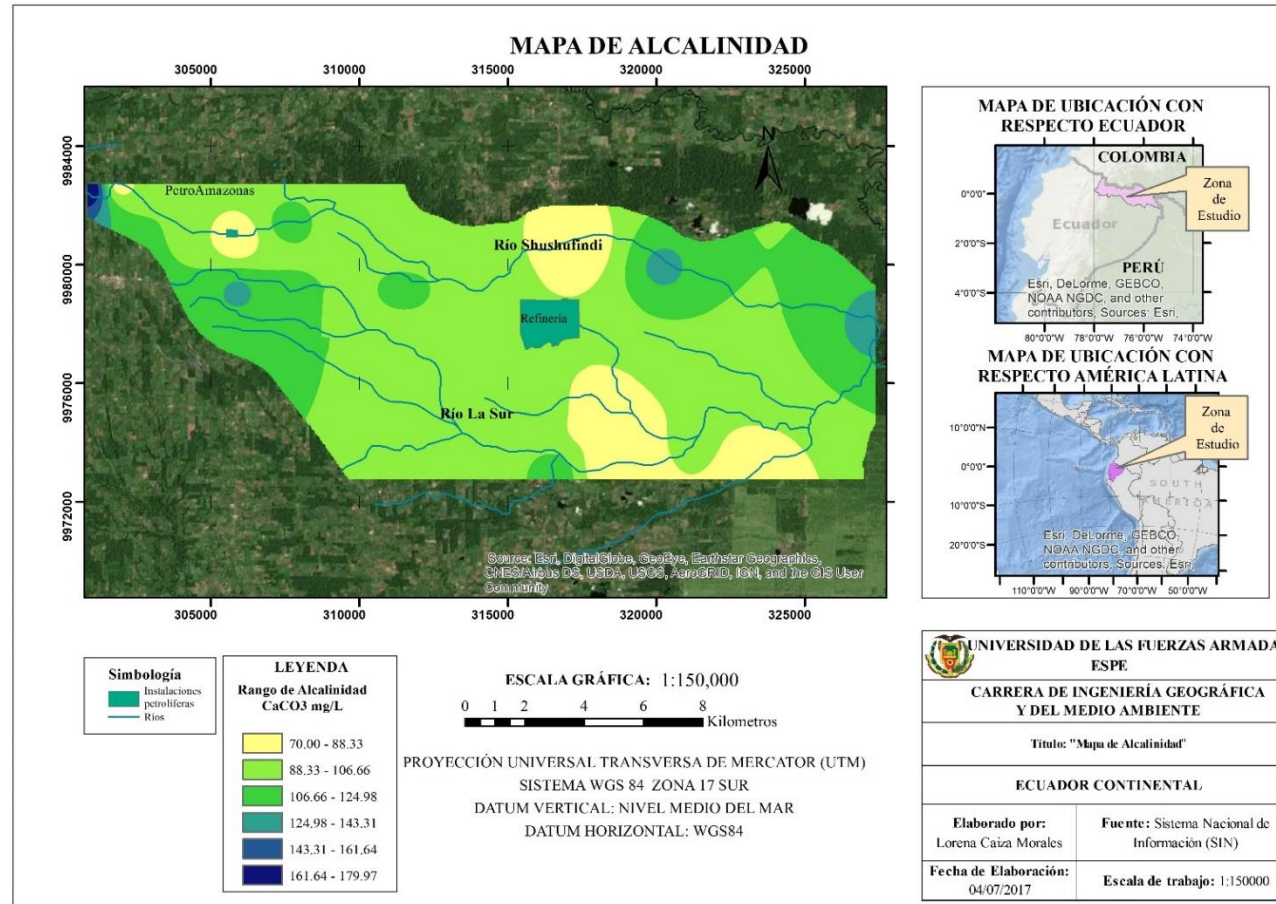


Figura 36. Mapa de alcalinidad

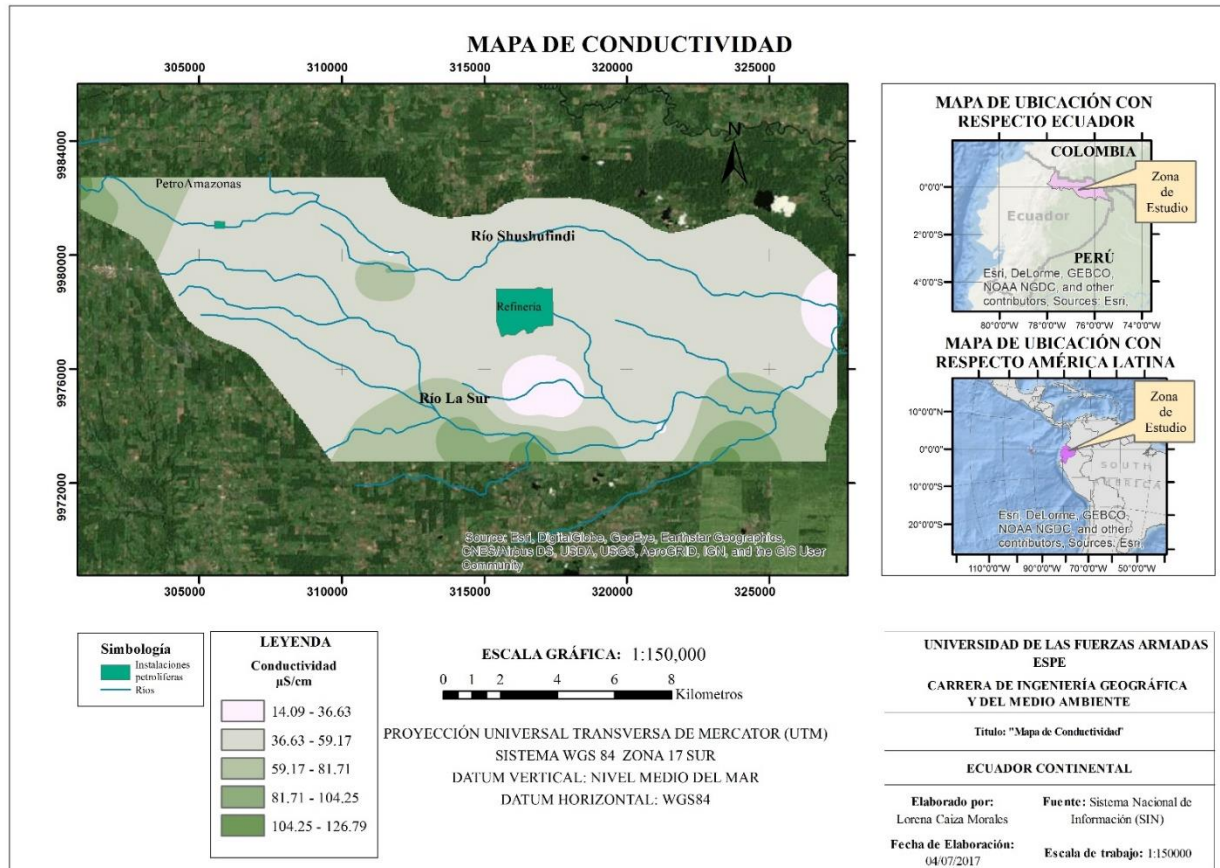


Figura 37. Mapa de conductividad

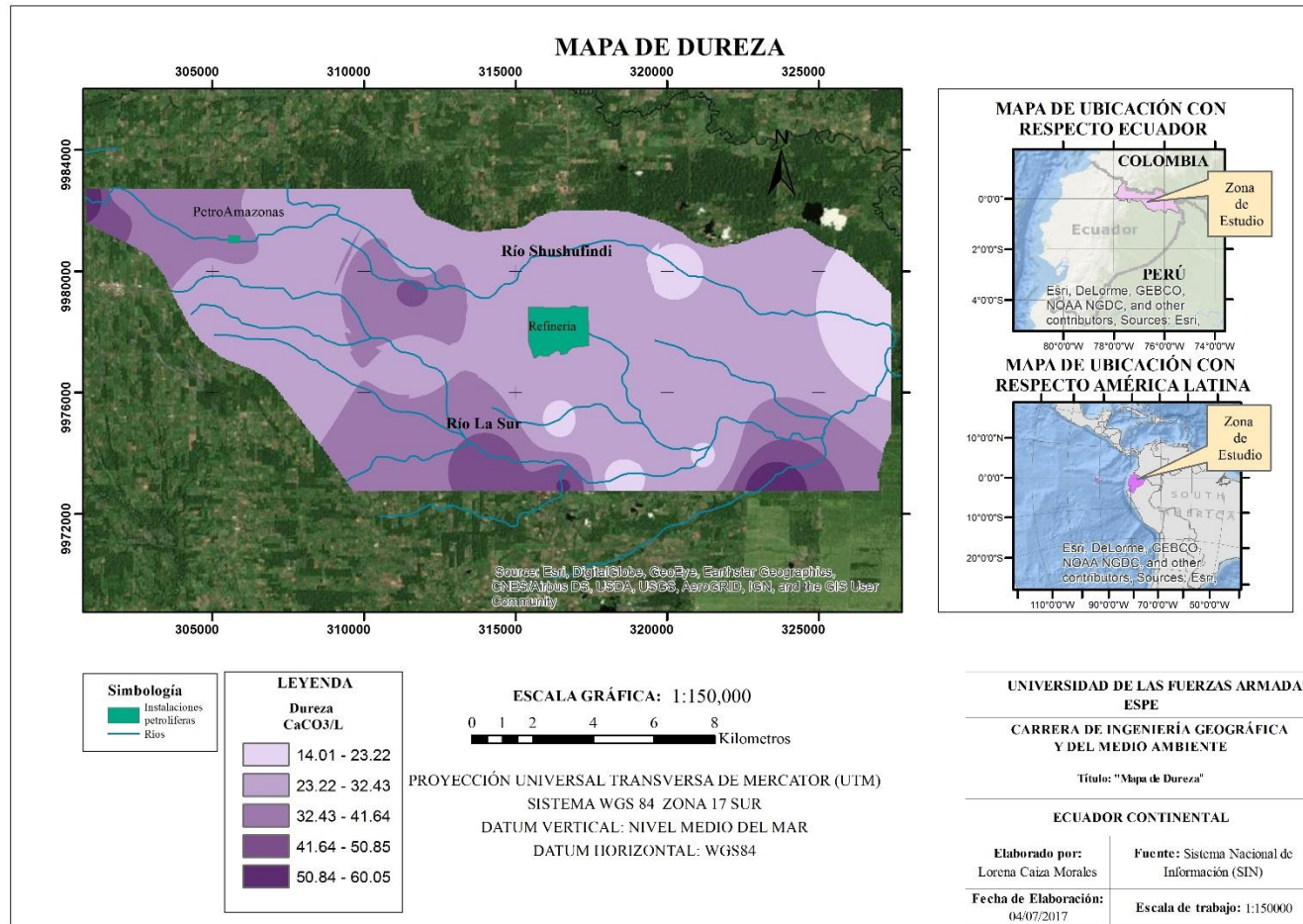


Figura 38. Mapa de dureza

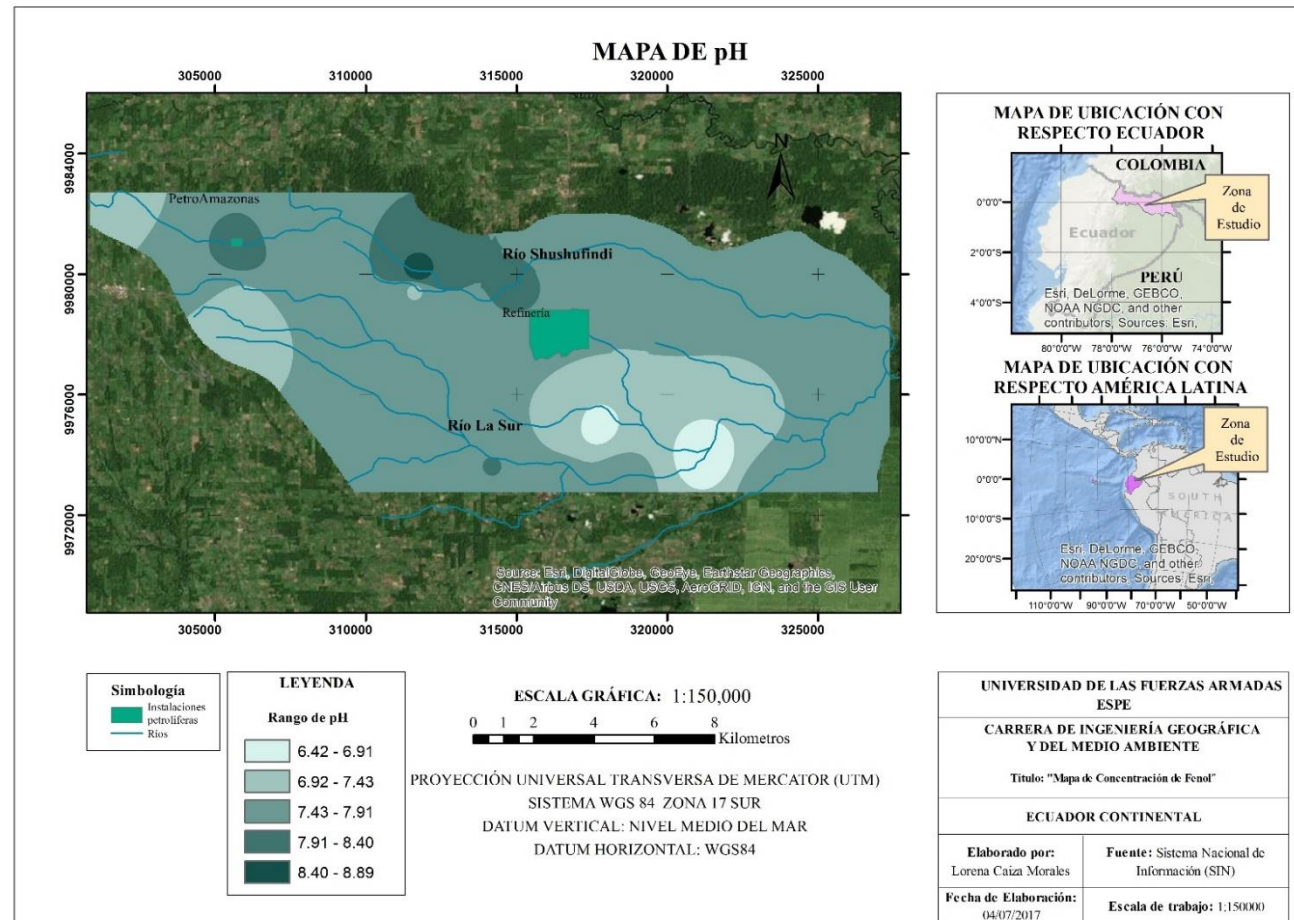


Figura 39. Mapa de pH

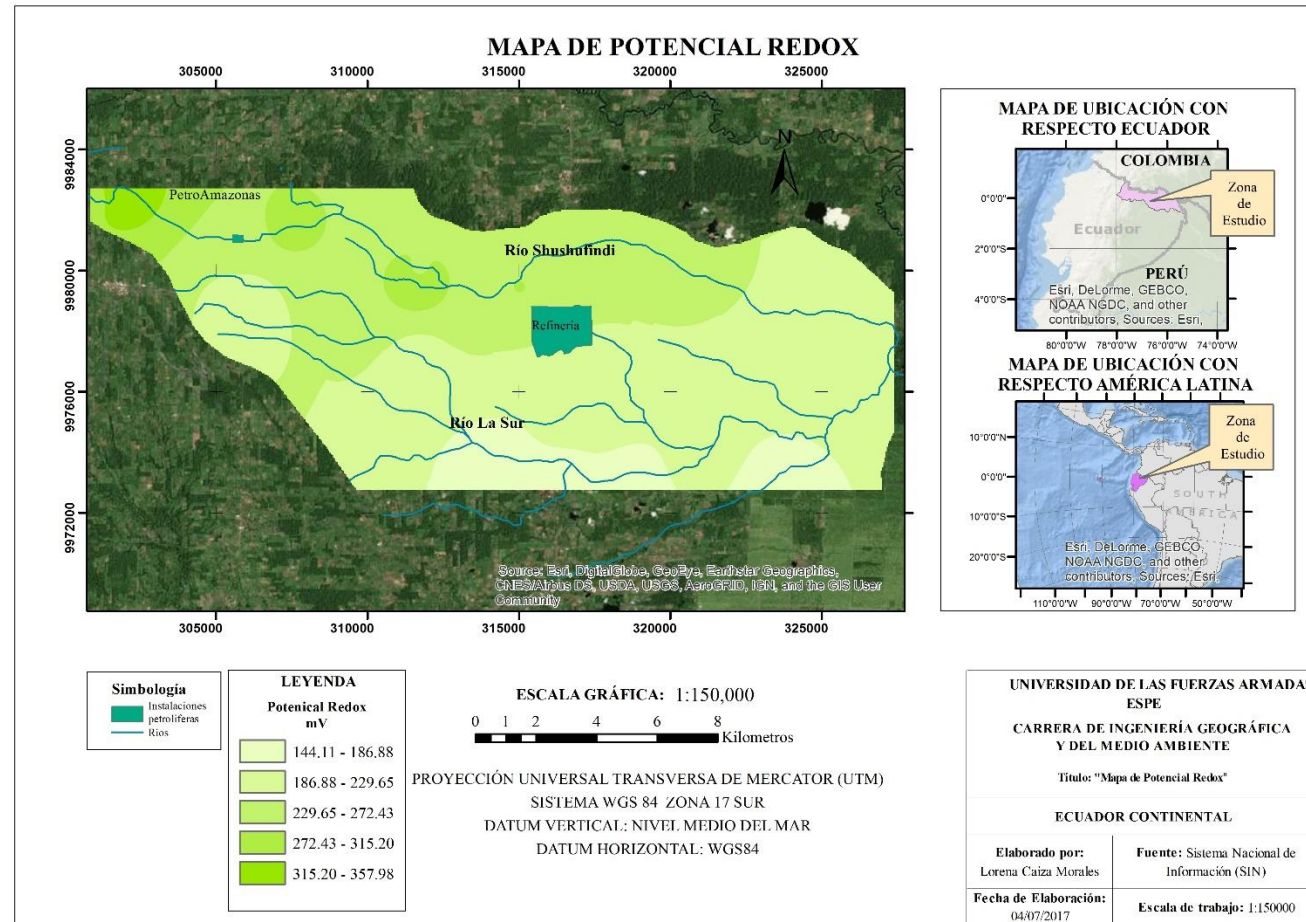


Figura 40. Mapa de potencial Redox

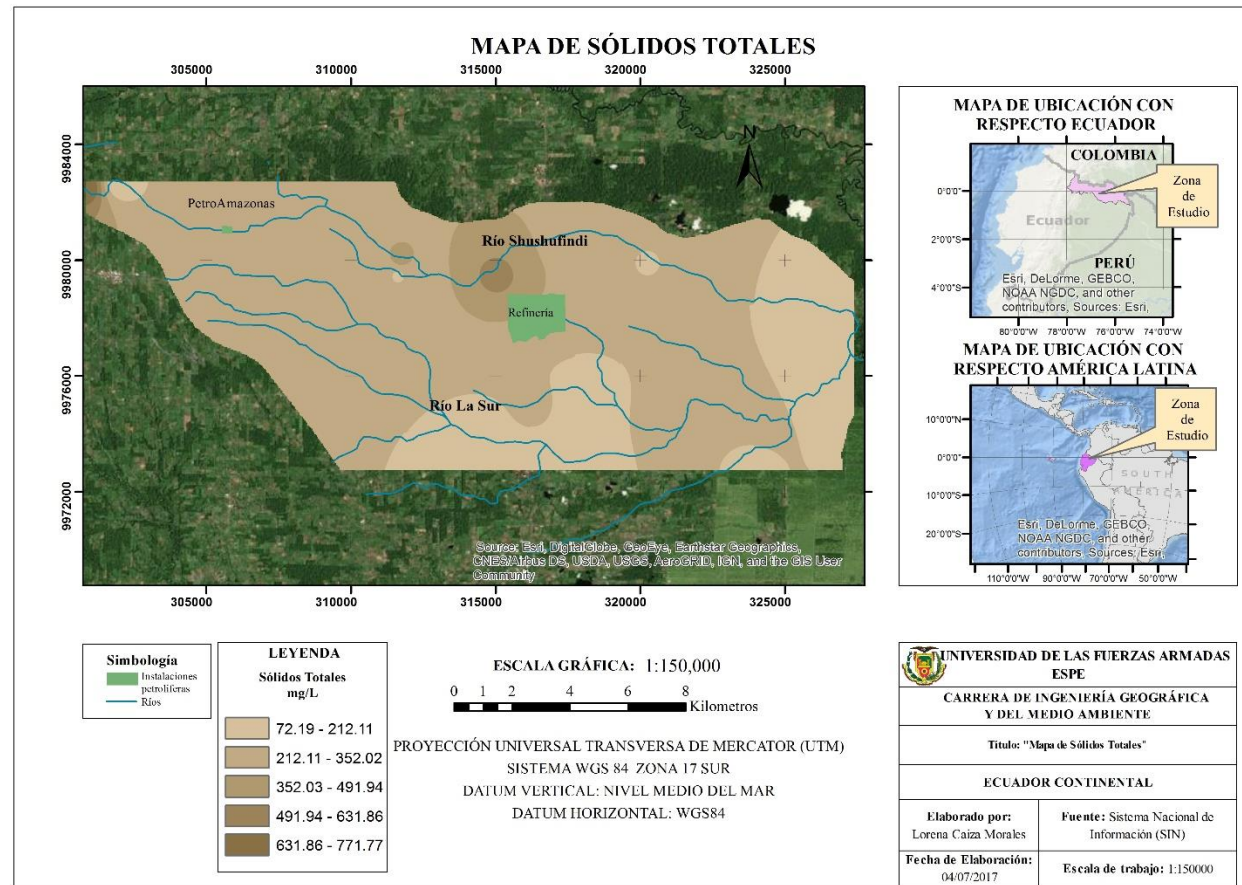


Figura 41. Mapa de sólidos totales

CAPÍTULO V

Conclusiones

- Los resultados de esta investigación demuestran que las nanopartículas metálicas de hierro pueden ser utilizadas como una alternativa eco amigable y económicamente viable, para el tratamiento de aguas contaminadas con fenol. El método utilizado para la síntesis de nanopartículas de hierro tiene como agente inhibidor y reductor el extracto de mortiño (*Vaccinium meridionale*), lo que garantiza una tecnología de remoción verde, que no emplea productos de contaminen el ambiente.
- La cantidad de polifenoles encontrada en el extracto de mortiño fue de 1754,55 mg/L \pm 356,70 mg/L de ácido gálico.
- El análisis estadístico permitió establecer que al aplicar nanopartículas metálicas para una concentración de 10 ppm remueve en un 58,4%, para una concentración de 5 ppm remueve en un 40,18% utilizando 1 g de nanopartículas y para una concentración de 3 ppm remueve en un 39,96% utilizando 0,5g, lo que se confirma en la aplicación a las muestras obtenidas en campo. Por ende el porcentaje de remoción depende la concentración inicial de fenol y el tiempo que dure la aplicación de nanopartículas.
- Para concentraciones de 10 ppm, el uso de 1g de nanopartículas es óptimo, puesto que presenta el porcentaje de remoción más alto con un 65,71%. En 100 ml de muestra, en 4 horas de agitación a 100 rpm.
- Al utilizar 0.5 g, el porcentaje de remoción no varía, es decir no depende el rango en el que se encuentre la concentración. El porcentaje de remoción obtenido con 1,5g de nanopartículas no es significativamente diferente a los otros tratamientos, esto quiere decir que no aumenta la remoción al aumentar cantidad de nanopartículas.
- La concentración de fenol encontrada en toda la zona de estudio se encuentra fuera de lo límites permisibles establecidos en el TULSMA, anexo I, por ende existe contaminación por fenol no solo por la industria del petróleo sino también por las

plantaciones de palma africana especialmente en la micro cuenca del río La Sur. Además de esto los parámetros físico químicos analizados se encuentran dentro de los límites para la conservación de especies

- Las zonas donde se registran mayor concentración de fenol son las aldeñas a Petroamazonas, mientras que en la refinería de Shushufindi la concentración de fenol disminuye.

Recomendaciones

- Considerar un estudio de cromatografía para la lectura de concentración de fenol, ya que se podría considerar que existe degradación del fenol.
- Realizar una investigación de suelos en la zona de estudio ya que las concentraciones bajan según el cauce del río.

Referencias Bibliográficas

- Ager ingenieros. (2003). *Ingeniería Rural y Civil*. Obtenido de <http://www.ager.es/productos/gis/sig.pdf>
- Aguinaga, S. (1996). *Manual de Procedimientos Analíticos para Aguas y Efluentes*. Obtenido de Universidad de Oviedo, Ministerio de Vivienda, Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente, Dirección Nacional de Medio Ambiente: http://imasd.fcien.edu.uy/difusion/educamb/docs/pdfs/manual_dinama.pdf
- Alcaraz, M., Fabiano, S., & Cámara, M. (22 de Mayo de 2012). Determinación de contenido Fenólico total en agua superficial de desitintos puntos de la provincia de Santa Fe Argentina HAcenedo uso de un bioisensor enzimático mediante calibración multivariada por cuadros mínimos. La Plata, Argentina. Obtenido de https://www.google.com.ec/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=5&ved=0ahUKEwi96YfA6szUAhVKdD4KHeVNA2kQFgg_MAQ&url=http%3A%2F%2Fwww.congresos.unlp.edu.ar%2Findex.php%2FCCMA%2F7CCMA%2Fpaper%2Fdownload%2F1105%2F303&usg=AFQjCNHjvrCJkZ3CsEAN_cnPw7yXdbhC9A&si
- Araúz, D., García, A., Rodríguez, F., & Zárate, M. (2013). *Nivel de Contaminación y Distribución Espacial de Metales Pesados en Sedimentos Superficiales de Bahía Damas, Isla Coiba*. Obtenido de <http://www.utp.ac.pa/documentos/2015/pdf/id92-articulo2.pdf>
- ATSDR. (2003). Fenol. *Resúmenes de Salud Pública*. Atlanta. Obtenido de https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs115.html
- Barba, L. (2002). *CONCEPTOS BÁSICOS DE LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA*. Obtenido de <http://www.bvsde.paho.org/bvsaar/e/fulltext/gestion/conceptos.pdf>
- Berrendero, J. (2011). *Análisis exploratorio de datos*. Madrid, España.

- Buitrón , G., Moreno, G., & Moreno A, I. (2010). *Eliminación biológica de altas concentraciones de fenol presente en aguas residuales*. Obtenido de <http://www.journals.unam.mx/index.php/aidis/article/viewFile/14395/13733>
- Camacho Campos, C. (2009). *Compuestos fenolicos y el medio ambiente*. Matanzas, Cuba. Obtenido de Universidad de Matanzas: <http://monografias.umcc.cu/monos/2009/AGRONOMIA/m09agr9.pdf>
- Campos, C. C. (2009). *COMPUESTOS FENOLICOS Y EL MEDIO AMBIENTE*. Obtenido de Facultad de Agronomía. Centro de Tecnología Enzimática : <http://monografias.umcc.cu/monos09.htm>
- ChevronToxic. (Septiembre de 2005). *Informe Shushufindi 48*. Obtenido de ChevronToxic.The campaign for justice in Ecuador: <http://chevrontoxico.com/>
- Comunicación de la Comisión . (2004). *Hacia una estrategia europea para las nanotecnologías*. Bruselas. Obtenido de http://iespoetaclaudio.centros.educa.jcyl.es/sitio/upload/nanotecnologia_libro.pdf
- Córtés, J. (30 de junio de 2010). *Gegográfica Aplicada*. Obtenido de Modelos Geográficos: http://geomodelos.blogspot.com/2010_06_01_archive.html
- Cumbal, L., Delgado A, & Delgado V. (2011). *Eliminación/Reducción de Bifenilos Policlorados desde aguas y líquidos residuales usando nanopartículas de hierro elemental*. *VI Congreso de Ciencia y Tecnología*. ISSN: 1390-4663.
- Dhermendra , T., Behari, J., & Prasenjit, S. (2008). *Application of Nanoparticles in Waste Water Treatment*. *School of Environment Science, Jawaharlal Nehru University*.
- Diana, A., Ana, L. G., Feliz, R., & Manuel, Z. (2013). *Nivel de Contaminación y distribución espacial de metales pesados en sedimentos superficiales de bahía Damas, Isla Coiba*. Obtenido de <http://www.utp.ac.pa/documentos/2015/pdf/id92-articulo2.pdf>
- Díaz , M. (2002). *Geoestadística aplicada*. Obtenido de Instituto de Geofísica, UNAM.

- Díaz del Castillo, F. (2012). *UNAM*. Obtenido de Introducción a los nanomateriales: http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina_ingenieria/mecanica/mat/mat_mec/m6/Introduccion%20a%20los%20nanomateriales.pdf
- Díaz, S., Tapias, D., Roldan, F., & Brandao, P. (s.f.). *Los principales compuestos de las aguas residuales de refinería son los fenoles, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y metales pesados*. Obtenido de Biología Tropical: https://www.google.com.ec/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=9&ved=0ahUKEwiT-bHan_XUAhXH6iYKHeiZBMQQFghYMAg&url=http%3A%2F%2Fwww.polytml.ca%2F&docweb%2FModules_Web%2FM2_Part1_Tiers1_2_3_Spanish.ppt&usg=AFQjCNHFQ-kOeVw1fJD7MawHSod1iK9Drg
- EPA. (Marzo de 2014). *Análisis de justicia ambiental en apoyo de los permisos del Sistema Nacional de Eliminación de Descargas de Contaminantes para las instalaciones de almacenamiento de petróleo a granel del río Chelsea*. Obtenido de <https://www3.epa.gov/region1/npdes/chelseacreekfuelterminals/pdfs/ChelseaBulkTerminalEJASpanish.pdf>
- ESRI. (2017). Obtenido de <http://resources.arcgis.com/es/help/getting-started/articles/026n0000000t000000.htm>
- ESRI. (2017). *Kriging*. Recuperado el 31 de Enero de 2017, de ArcGIS: <https://pro.arcgis.com/es/pro-app/tool-reference/3d-analyst/how-kriging-works.htm>
- Felcimo, M. (n.d). *Conceptos básicos, modelos y simulación*. Obtenido de http://www6.uniovi.es/~feli/CursoMDT/Tema_1.pdf
- Fernández, L., & López, D. (n.d). *PRESENCIA DE FENOLES EN AGUAS CUBANAS*. Obtenido de <http://www.oceandocs.org/bitstream/handle/1834/3596/071%20%20PRESENCIA%20DE%20FENOLES%20ENAGUAS%20CUBANAS.pdf?sequence=1>

- Forero, J.-E., Ortiz, O.-P., & Rios, F. (Diciembre de 2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *Ciencia Tecnología y Futuro*, 97-109.
- Fundación Chile. (06 de julio de 2017). *Tecnologías de Intercambio iónico para tratamiento y acondicionamiento de aguas*. Obtenido de Gobierno de Chile CONAMA: http://www.sinia.cl/1292/articles-49990_18.pdf
- García , C. (2017). *Medidas de tendencia central* . Obtenido de http://cvonline.uaeh.edu.mx/Cursos/BV/L0706/U3/lec_32_MedidasDTendCentral.pdf
- Greenpeace. (2010). *Efecto del petróleo sobre la salud*. Obtenido de Greenpeace: <http://www.greenpeace.org/espana/Global/espana/report/other/efectos-del-petr-leo-sobre-la.pdf>
- IDEAM. (12 de julio de 2006). *Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales*. Obtenido de Conductividad Eléctrica por el metodo electrometrico de aguas: <http://www.ideam.gov.co/documents/14691/38155/Conductividad+El%C3%A9ctrica.pdf/f25e2275-39b2-4381-8a35-97c23d7e8af4>
- Instituto Geografico Nacional de Argentina. (s.f.). *Instituto Geografico Nacional de Argentina*. Obtenido de Bases Geográficas: <http://www.ign.gov.ar/sig>
- Lenntech. (2017). *Water Treatment*. Recuperado el 30 de Enero de 2017, de Lenntech: <http://www.lenntech.es/faq-contaminacion-agua.htm>
- López, G., Morales, R., Olea, O., Sánchez, V., Trujillo, J., Varela, V., & Vilchis, A. (2013). *Nanoestructuras Metálicas*. México: Reverté.
- Martínez , S. V., & Reyes, A. M. (2013). Síntesis de Nanopartículas magnéticas modificadas con TiO₂ para la fotodegradación de fenol en soluciones acuosas. (U. d. Cartagena, Ed.) Cartagena de indias, Colombia.
- Mena, U. (junio de 2007). *Aplicación de los Sistemas de Información Geográfica en la ingeniería Civil*. Obtenido de <https://www.ineel.mx/boletin022007/tend.pdf>

- Mendoza, G., & Rodríguez, J. L. (2007). La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. *Perfiles Latinoamericanos*, 161-185. Obtenido de <http://www.redalyc.org/pdf/115/11502906.pdf>
- Moral, G. F. (Enero de 2004). *Aplicación de la geoestadística en las ciencias ambientales*. Obtenido de Asociación española de ecología terrestre: <http://www.revistaecosistemas.net/index.php/ecosistemas/article/viewFile/582/550>
- Muñoz, F., & Paredes, A. (2014). Descontaminación de fenoles en el efluente de una refinería ecuatoriana, mediante el uso de ozono y combinaciones de peróxido de hidrógeno. *Escuela Politécnica Nacional*. Obtenido de <http://www.revistapolitecnica.epn.edu.ec/images/revista/volumen34/tomo1/Descontaminaciondefenolesenefluente.pdf>
- Murgueitio, E. (2016). *Synthesis of Iron Nanoparticles using Extracts of Native Fruits of Ecuador, as Capuli (Prunus serotina) and Mortiño (Vaccinium floribundum)*. Obtenido de <http://www.omicsonline.com/open-access/synthesis-of-iron-nanoparticles-using-extracts-of-native-fruits-of-ecuador-as-capuli-prunus-serotina-and-mortio-vaccinium-floribun-0974-8369-1000282.php?aid=71580>
- Murillo, D., Ortega, I., Carrillo, J., Pardo, A., & Rendón, J. (Enero de 2012). Comparación de métodos de interpolación para la generación de mapas de ruidos en entornos urbanos. Medellín, Colombia. Obtenido de <https://www.google.com.ec/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&ved=0ahUKEwiF8dqWtM3UAhXJwj4KHThADsUQFgg2MAM&url=https%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Ffile.PostFileLoader.html%3Fid%3D5316b4acd685ccb2568b457d%26assetKey%3DAS%253A272469875724302%254014419>
- NSWEPA. (1997). *Water pollution*. Recuperado el 30 de Enero de 2017, de http://www.epa.nsw.gov.au/Water_pollution/
- Oller, I., Malato, S., & Sánchez, J. A. (2011). *Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-a*

review. Obtenido de The Science of the Total Environment: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>

Ruiz , N. S., Carvajal, Y., & J. E. (2007). *Revisión de parámetros fisicoquímicos como revisión de parámetros fisicoquímicos*. Recuperado el 31 de Enero de 2007, de <http://www.bdigital.unal.edu.co/18917/1/14858-44740-1-PB.pdf>

Samboni Ruiz, N. E., Carvajal Escobar, Y., & Escobar, J. C. (2007). Revisión de parámetros fisicoquímicos como indicadores de calidad y contaminación del agua. *SCIELO*. Obtenido de http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-56092007000300019

Sandoval Muñoz, R. P., Romo Zamarrón, K. F., Ortiz Duarte, G., Medina Ramirez, I. E., & Pérez Cabrera, L. E. (2017). *Síntesis de nanocompuestos (Ag-Quitosano) y su inclusión en recubrimiento comestibles a base de quitosano y mucilago en linaza*. México. Obtenido de <http://www.fcb.uanl.mx/IDCyTA/files/volume2/3/8/66.pdf>

Sarno, M., & Delfino, M. (2001). *Fenoles y derivados*. Obtenido de Aguas de Corrientes: <http://www.unne.edu.ar/unnevieja/Web/cyt/cyt/2001/8-Exactas/E-042.pdf>

Sarria, F. (2 de julio de 2004). *SIG aplicados al análisis y cartografía de riesgos climáticos*. Obtenido de Métodos y técnicas de riesgos climáticos.: http://www.um.es/geograf/sigmur/cursos/SIG_clima.pdf

Sedigheh, S., Hatam, G., Hatam, G., Mohammad, A., Ghodrattollah, S., Ghodrattollah, S., . . . Fatemeh, T. (2015). *Photocatalytic degradation of phenol in water solutions using ZnO nanoparticles immobilized on glass*. Obtenido de http://jaehr.muk.ac.ir/article_40204_8a9916d8a3d4b18b7f1722567fdf45c7.pdf

Singler, A. (nd). *Alcalinidad, pH, y Sólidos Disueltos Totales*. Recuperado el 31 de Enero de 2017, de http://region8water.colostate.edu/PDFs/we_espanol/Alkalinity_pH_TDS%202012-11-15-SP.pdf

- Singler, A., & Bauder, J. (2012). *Regional water program*. Obtenido de http://region8water.colostate.edu/PDFs/we_espanol/Alkalinity_pH_TDS%202012-11-15-SP.pdf
- Torrecilla, R. C., Domínguez, M. J., & Jiménez, A. M. (2010). *INTERPOLACIÓN ESPACIAL Y VISUALIZACIÓN CARTOGRÁFICA PARA EL ANÁLISIS DE A JUSTICIA AMBIENTAL: ENSAYO METODOLÓGICO SOBRE LA CONTAMINACIÓN POR PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS EN MADRID*. Obtenido de Tecnologías de la Información Geográfica: https://www.uam.es/departamentos/filoyletras/geografia/descargas/texto_publicacion_5_MJV.pdf
- UADTJ. (2017). *Universidad Auómata de Tabasco Juarez*. Obtenido de Análisis de datos con herramientas estadísticas: <https://sites.google.com/site/estadisticadm/b-organizacion-y-presentacon-de-datos/b-3-medidas-de-tendencia-central>
- USAL. (06 de julio de 2017). *Aula virtual* . Obtenido de Eliminación de microcontaminantes: <http://aulavirtual.usal.es/aulavirtual/demos/etap/unidades/documen.alu/degre mo/pr04.htm>
- Volke, S. T. (2002). *Tecnologías de remediación para suelos contaminados*. México: Instituto Nacional de Ecología.
- Wiley, J. (2003). *The Chemistry of Phenols*. England. Obtenido de <http://onlinelibrary.wiley.com/>
- Zhang, W.-x. (2003). *Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview*.