



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y
MECÁNICA**

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL
TÍTULO DE INGENIERO PETROQUÍMICO**

**TEMA: EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE
FENOLES EN EL AGUA DEL RIO CUTUCHI EMPLEANDO UN
PROCESO DE OXIDACIÓN QUÍMICA AVANZADA**

AUTORA: JIMÉNEZ CHICAIZA, ADRIANA FERNANDA

DIRECTOR: QUÍM. ORBEA HINOJOSA, CARLOS FABIÁN, MSc

LATACUNGA

2020



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, ***“EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE FENOLES EN EL AGUA DEL RIO CUTUCHI EMPLEANDO UN PROCESO DE OXIDACIÓN QUÍMICA AVANZADA”***, fue realizado por la señorita ***Jiménez Chicaiza, Adriana Fernanda***, el mismo que ha sido revisado en su totalidad, analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 08 de enero de 2020

Quím. Orbea Hinojosa, Carlos Fabián, Msc.

C.C.: 0502417777



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, **Jiménez Chicaiza, Adriana Fernanda**, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: ***Evaluación de la eficiencia de remoción de fenoles en el agua del río Cutuchi empleando un procedimiento de oxidación química avanzada*** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Consecuentemente el contenido de la investigación mencionada es veraz.

Latacunga, 08 de enero de 2020

Adriana Fernanda Jiménez Chicaiza

C.C.: 0503798159

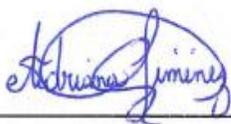


DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

AUTORIZACIÓN

Yo, **Jiménez Chicaiza, Adriana Fernanda**, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: ***Evaluación de la eficiencia de remoción de fenoles en el agua del río Cutuchi empleando un procedimiento de oxidación química avanzada*** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, 08 de enero de 2020



Adriana Fernanda Jiménez Chicaiza

C.C.: 0503798159

DEDICATORIA

Dedico este trabajo principalmente a Dios, por haberme dado la vida y la fuerza para llegar hasta este momento tan importante de mi formación profesional.

A mi madre, por ser el pilar más importante y por demostrarme siempre su cariño y apoyo incondicional sin importar nuestras diferencias. Gracias mami.

A mi padre por su cariño y esfuerzo que me ha permitido llegar a cumplir hoy un sueño más.

A mis hermanos Rafael y Josué por su cariño y apoyo incondicional, por estar conmigo en los momentos más importantes, gracias.

A toda mi familia porque con sus oraciones, consejos y palabras de aliento hicieron de mí una mejor persona y me acompañan en todos mis sueños y metas.

A mis amigos, por apoyarme cuando los necesito, por extender su mano en momentos difíciles y por el amor brindado cada día, los llevo en mi corazón.

A todas las personas que me apoyaron desde que se inició el arduo trabajo y han hecho que éste se realice con éxito en especial a aquellos que me abrieron las puertas y compartieron sus conocimientos. Principalmente a mi tutor, Quím. Carlos Orbea y Quím. Lander Pérez, por su preocupación en diferentes temáticas, paciencia, ayuda y guía para poder culminar con mi carrera. Dios los bendiga.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios por bendecirme cada día de mi vida, por guiarme a lo largo de nuestra existencia, por ser mi apoyo y fortaleza en aquellos momentos de dificultad.

Agradezco a mis padres ser los principales promotores de mis sueños, por confiar y creer en mí, por los consejos, valores y principios que me han inculcado.

Agradezco a mis hermanos por haber sido mi apoyo a lo largo de toda mi carrera universitaria y a lo largo de mi vida.

De manera especial agradezco a mi tutor de tesis y a quién considero mi tutor de otra universidad, por abrirme las puertas y haberme guiado, tanto en la elaboración de este trabajo de titulación, así como haberme brindado el apoyo y consejos para desarrollarme profesionalmente y seguir cultivando mis valores. A mis amigos por compartir grandiosos momentos conmigo. A todas las personas especiales que me acompañaron en esta etapa, principalmente con sus palabras de aliento y apoyo incondicional.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CARÁTULA

CERTIFICACIÓN	i
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD.....	ii
AUTORIZACIÓN	iii
DEDICATORIA	iv
AGRADECIMIENTO	v
ÍNDICE DE CONTENIDOS	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
ÍNDICE DE ECUACIONES	xvii
RESUMEN	xviii
ABSTRACT.....	xix

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes.....	1
1.2. Planteamiento del problema	4
1.3. Justificación e importancia.....	5
1.4. Objetivos planteados	8
1.4.1. Objetivo general	8

1.4.2.	Objetivos específicos.....	8
1.5.	Hipótesis.....	9

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1.	Agua.....	10
2.1.1.	Generalidades	10
2.1.2.	Características y Propiedades.....	10
2.1.3.	Distribución en la naturaleza	11
2.1.4.	Contaminación del agua.....	13
2.2.	Recursos hídricos en el Ecuador.....	13
2.2.1.	Hidrografía en la ciudad de Latacunga.....	14
2.2.2.	Río Cutuchi.....	15
a.	Principales problemas del Río Cutuchi.....	16
b.	Contaminantes que afectan al Río Cutuchi	16
b.1.	Contaminantes químicos	17
b.2.	Contaminantes comunes.....	17
2.3.	Métodos convencionales para el tratamiento de aguas.....	18
2.3.1.	Coagulación.....	18
2.3.2.	Electrocoagulación	18
2.3.3.	Electro-oxidación	19

2.3.4.	Desinfección	19
2.4.	Fenoles.....	20
2.4.1.	Generalidades	20
2.4.2.	Propiedades físicas del fenol.....	21
2.4.3.	Propiedades químicas del fenol.....	21
2.4.4.	Toxicidad del fenol.....	22
2.4.5.	Efecto del fenol en los recursos naturales	23
2.4.6.	Tratamientos químicos para la reducción de fenoles	23
a.	Ozono.....	23
b.	Adsorción	24
c.	Reactivo Fenton.....	24
2.4.7.	Marco legal nacional para descargas de contaminantes.....	25
a.	Límites máximos permisibles de composición de fenoles en aguas.....	25
2.5.	Procesos de Oxidación Avanzada.....	26
2.5.1.	Generalidades	26
2.5.2.	Ventajas sobre los métodos convencionales.....	28
2.6.	Proceso Fenton	29
2.6.1.	Generalidades	29
2.6.2.	Cinética de la reacción	29
2.6.3.	Factores que influyen en el sistema Fenton	32

a.	Influencia de la concentración del agente oxidante y del catalizador	32
b.	Influencia de pH.....	32
c.	Influencia de la temperatura	33
d.	Influencia del tiempo de reacción	33
2.7.	Análisis Químico.....	33
2.7.1.	Método espectrofotométrico en ultravioleta-visible (UV-VIS)	33
2.7.2.	Destilación.....	35

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1.	Reactivos y equipos empleados en la investigación.....	36
3.1.1.	Reactivos.....	36
3.1.2.	Equipo instrumental de Análisis para la Investigación	37
3.2.	Caracterización del lugar de estudio	38
3.2.1.	Ubicación del lugar de muestreo	38
3.3.	La Muestra.....	39
3.3.1.	Muestreo.....	39
3.3.2.	Rotulación de las muestras	40
3.3.3.	Transporte de las muestras	41
3.3.4.	Filtración de las muestras.....	41
3.3.5.	Almacenamiento de las muestras en el laboratorio	42

3.3.6.	Preservación de las muestras	42
3.4.	Procedimientos analíticos.....	43
3.4.1.	Cuantificación de fenoles.....	44
a.	Verificación del pH ácido en las muestras almacenadas.....	44
b.	Destilación de la muestra	45
c.	Concentración de las muestras	46
d.	Extracción y medición espectrofotométrica	47
3.4.2.	Medición de conductividad	49
3.4.3.	Medición de temperatura.....	50
3.4.4.	Medición de pH.....	51
3.5.	Diseño experimental.....	52
3.6.	Desarrollo experimental.....	54
3.6.1.	Reactivo Fenton	54
a.	Cálculos para la preparación de la solución buffer.....	55
b.	Cálculos para las soluciones de agente oxidante y catalizador.....	60
3.6.2.	Determinación de la curva de calibración.....	62
3.6.3.	Proceso Fenton	65
a.	Ajuste de acidez en las muestras	65
b.	Tratamiento de oxidación avanzada Fenton.....	66
3.6.4.	Cálculo de la eficiencia de remoción de fenoles.....	69

3.7.	Análisis estadístico	70
3.8.	Análisis económico del proceso oxidación avanzada Fenton.....	70

CAPÍTULO IV

RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN Y DISCUSIONES

4.1.	Parámetros generales	72
4.2.	Curva de calibración	74
4.3.	Resultados de la aplicación del reactivo Fenton.....	75
4.3.1.	Relación Fenton 5:1, R ₁	77
4.3.2.	Relación Fenton 7.5:1, R ₂	77
4.3.3.	Relación Fenton 10:1, R ₃	82
4.3.4.	Comparación general	84
4.3.5.	Efecto de la variación en la conductividad.....	86
4.4.	Análisis estadístico ANOVA.....	87
4.4.1.	Análisis de varianza para concentración de fenoles.....	87
4.4.2.	Modelo estadístico.....	88
4.4.3.	Diagrama de Pareto Estandarizada.....	89
4.4.4.	Gráfico de Efectos Principales.....	90
4.4.5.	Gráfica de Interacción	91
4.4.6.	Superficie de Respuesta	92
4.4.7.	Optimización.....	93

4.5.	Estimación de costos del proceso de oxidación avanzada Fenton.....	94
------	--	----

CAPÍTULO V

5.1.	Conclusiones.....	98
------	-------------------	----

5.2.	Recomendaciones.....	100
------	----------------------	-----

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
---	------------

ANEXOS	108
---------------------	------------

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. <i>Distribución del agua en la Tierra</i>	12
Tabla 2. <i>Propiedades físicas del fenol</i>	21
Tabla 3. <i>Compuestos fenólicos clasificados por la EPA</i>	22
Tabla 4. <i>Potenciales redox de algunos agentes oxidantes</i>	26
Tabla 5. <i>Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (POA)</i>	27
Tabla 6. <i>Reactivos utilizados en la evaluación de remoción de fenoles</i>	36
Tabla 7. <i>Equipos para análisis</i>	38
Tabla 8. <i>Métodos analíticos aplicados en el proceso de remoción de fenoles</i>	44
Tabla 9. <i>Diseño experimental para el proyecto</i>	53
Tabla 10. <i>Preparación de estándares de calibración</i>	64
Tabla 11. <i>Caracterización inicial del agua del río Cutuchi</i>	72
Tabla 12. <i>Valores de la absorbancia obtenidos para cada concentración</i>	74
Tabla 13. <i>Concentración de fenoles en ppm</i>	76
Tabla 14. <i>Relación 5:1 (H_2O_2: Fe^{2+}) para el tiempo: 20, 30 y 60 minutos</i>	78
Tabla 15. <i>Relación 7.5:1 (H_2O_2: Fe^{2+}) para el tiempo: 20, 30 y 60 minutos</i>	80
Tabla 16. <i>Relación 10:1 (H_2O_2: Fe^{2+}) para el tiempo: 20, 30 y 60 minutos</i>	82
Tabla 17. <i>Valores de la eficiencia de remoción de fenoles obtenidas</i>	84
Tabla 18. <i>Análisis de varianza para concentración de fenoles</i>	87
Tabla 19. <i>Resultados de la regresión obtenida</i>	88

Tabla 20 <i>Factores establecidos y valores óptimos</i>	94
Tabla 21 <i>Inversión económica de los análisis y reactivos empleados</i>	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Molécula de agua	10
Figura 2. Esquema del Mecanismo de Reacción de un Proceso Fenton	31
Figura 3. Modelo del espectro de absorción para x longitud de onda	34
Figura 4. Ubicación geográfica, recolección y rotulación de la muestra.	39
Figura 5. Recolección de las muestras en frascos de vidrio color ámbar	40
Figura 6. Rotulación de las muestras	41
Figura 7. Filtración de las muestras.....	42
Figura 8. Técnicas generales para la conservación de muestras.....	43
Figura 9. Medición de pH de muestras según la norma INEN.....	45
Figura 10. Unidad de destilación, marca Gerhardt y modelo TT625.	46
Figura 11. Concentración de las muestras	47
Figura 12. Solución buffer, fenol 1, fenol 2, cloroformo	48
Figura 13. Espectrofotómetro UV-Vis, Marca Thermo Scientific™	49
Figura 14. Conductímetro Marca Boeco Germany, Modelo CT-480.....	50
Figura 15. Termómetro de mercurio de vidrio.....	51
Figura 16. Ph-metro Marca Boeco Germany, Modelo BT-675.....	52
Figura 17. Modelo de la curva de calibración	63
Figura 18. Medición de la absorbancia de los estándares de fenol	64
Figura 19. Solución de ácido acético 0.055 M y acetato de sodio 0.025 M	65

Figura 20. Regulación de la acidez a 3 con el buffer.....	66
Figura 21. Reacción de oxidación avanzada en reactor Batch.....	67
Figura 22. Medición del pH a los tiempos: 20, 30 y 60 minutos.....	68
Figura 23. Medición de la absorbancia de las muestras post tratamiento	69
Figura 24. Comparación de valores analizados con los límites permisibles	73
Figura 25. Curva de calibración a partir de los patrones establecidos.....	75
Figura 26. Concentración de fenoles para la relación 1	79
Figura 27. Concentración de fenoles para la relación 2	81
Figura 28. Concentración de fenoles para la relación 3	83
Figura 29. Comparación general de las relaciones Fenton aplicadas	85
Figura 30. Diagrama de Pareto Estandarizada.....	90
Figura 31. Gráfica de Efectos Principales.....	91
Figura 32. Gráfica de Efectos Principales.....	92
Figura 33. Superficie de Respuesta Estimada.....	93
Figura 34. Contornos de la Superficie de Respuesta Estimada	93

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Ecuación de disolución líquido – líquido.....	55
Ecuación 2. Ecuación de la molaridad	56
Ecuación 3. Expresión de la constante de acidez	57
Ecuación 4. Expresión para hallar el número de moles de un soluto	58
Ecuación 5. Expresión para calcular el pH.....	59
Ecuación 6. Expresión de la densidad media.....	61
Ecuación 7. Ecuación para determinación de la eficiencia de remoción	69
Ecuación 8. Ecuación de la curva de calibración	75
Ecuación 9. Ecuación del modelo ajustado para la concentración de fenoles	88

RESUMEN

El proyecto se orientó al estudio a escala de laboratorio de la evaluación de la degradación de fenoles en el agua del río Cutuchi de Latacunga-Ecuador por tratamiento con el método de oxidación avanzada, efecto Fenton. Se utilizó como agente oxidante el peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 50mM) y catalizador el sulfato de hierro II heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1mM). El muestreo se realizó en las coordenadas, $0^\circ 55' 57.2'' \text{S}$ - $78^\circ 37' 13.6'' \text{W}$, la concentración inicial de fenoles se midió por espectrofotometría UV-VIS, siendo 0.134 mg/L. Se aplicó tres relaciones de reactivo Fenton (v/v, H_2O_2 : Fe^{2+}) de 5:1 (R_1), 7.5:1 (R_2) y 10:1 (R_3) y se trabajó con tres réplicas en los tiempos: 20, 30 y 60 minutos, dando 27 ensayos. Se ejecutó la reacción en un reactor Batch con agitación de 200 rpm, pH igual a 3 ± 0.01 y condiciones ambientales de temperatura y presión, se analizó mediante Espectrofotometría UV-VIS. Se aplicó el análisis ANOVA mediante el software Statgraphics, que permitió encontrar el tiempo de reacción y la relación óptima del reactivo Fenton para obtener la máxima remoción de fenoles en el agua. Se realizó un análisis económico del proceso generando un costo de 9.52 USD/L de muestra tratada. Finalmente, los resultados experimentales determinaron que el ensayo 10 de la R_2 en un tiempo de 20 minutos es la más eficiente llegando a remover el 96% de la concentración de fenoles.

PALABRAS CLAVE:

- **CONTAMINACIÓN DEL AGUA**
- **AGENTES OXIDANTES**
- **CATALIZADORES**
- **ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS**

ABSTRACT

The project was oriented to the laboratory-scale study of the evaluation of phenolic degradation in the water of the Cutuchi River of Latacunga-Ecuador by treatment with the advanced oxidation method, Fenton effect. Hydrogen peroxide (H_2O_2 , 50 mM) and iron sulfate heptahydrate II ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1 mM) catalyst were used as the oxidizing agent. Sampling was performed at geographic coordinates, $0^\circ 55' 57.2'' \text{S}$ - $78^\circ 37' 13.6'' \text{W}$, the initial phenol concentration was measured by UV-VIS spectrophotometry, being 0.134 mg/L. Three Fenton reagent ratios (v/v, $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$) of 5:1 (R_1), 7.5:1 (R_2) y 10:1 (R_3) were applied and three replications were worked on: 20, 30 and 60 minutes, giving 27 tests, which are run in a Batch reactor with agitation of 200-300 rpm, pH equal to 3 ± 0.01 and ambient temperature and pressure conditions, was analyzed by UV-VIS spectrophotometry. The ANOVA analysis was applied using Statgraphics software that allowed to find the reaction time and the optimum ratio of the Fenton reagent to obtain the maximum removal of phenols in the water. An economic analysis of the applied process was carried out; the cost was USD 9.52/L of treated sample. Finally, the experimental results determined that essay 10 of the ratio two in a time reaction of 20 minutes is the most efficient by removing 96% of the phenolic concentration.

KEYWORDS:

- **WATER CONTAMINATION**
- **OXIDIZING AGENT**
- **CATALYST**
- **UV-VIS SPECTROPHOTOMETRY**

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

El proceso de oxidación química avanzada (por sus siglas en inglés, Advanced Oxidation Process, AOP) citado por Rubio, Chica, & Peñuela (2014), fue descrito por primera vez por Henry J. Fenton en el año 1894, quién descubrió que:

Durante de adición de sales de hierro en presencia de H_2O_2 , en medio ácido, permite la formación de radicales $OH\cdot$ (Rubio et al., 2014). El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se activaba con iones ferrosos para oxidar ácido tartárico (Pignatello et al., 2006).

Así se demuestra que al emplear el reactivo Fenton, combinación de peróxido de hidrógeno y sales de hierro, se elimina la materia orgánica oxidable mediante la iniciación de reacciones de oxidación en cadena.

Según Glazer en el año 1987 definió a los AOP como:

Procesos de tratamiento que generan un radical hidroxilo suficiente para purificar el agua en condiciones de presión y temperatura cercana a la temperatura ambiente. (p. 25)

A través de éste medio se consigue la oxidación de compuestos orgánicos persistentes, mediante la mineralización y transformación a CO_2 , H_2O y otros compuestos inorgánicos estables. Homem et al. (2009), Burbano et al. (2008) y Esplugas et al. (2002) establecieron que es posible la completa degradación de compuestos orgánicos como el benzo(a)pireno, el metil ter-butil éter y el fenol

aplicando el proceso Fenton mediante el aprovechamiento de sus beneficios. Esto va a permitir evaluar el proceso de remoción de los contaminantes bajo los límites permisibles establecidos en la normativa vigente del Ecuador (Rubio et al., 2014).

A nivel mundial ha existido la preocupación por el grado de contaminación de fuentes naturales, aguas y suelos, que son responsabilidad de las comisiones de control de la contaminación, así también municipios, industrias, entre otros, en base a eso nació el proyecto en la región de Dan, India, sobre la regeneración de las aguas residuales municipales basadas en la construcción de instalaciones para su tratamiento y un sistema de renovación de aguas subterráneas aplicando sistemas con procesos biomecánicos de activación de lodos y tanques de oxidación, nitrificación-desnitrificación (Spiegel & Maystre, 2013) que constituyen tratamientos biológicos; así también, el uso de la electroquímica permite evaluar densidades de corriente por electrocoagulación para reducir arsénico en efluentes líquidos y la influencia del tiempo de residencia en soluciones artificiales de metaloides (Arévalo, 2016). Además, la fitorremediación constituye una biotecnología de recuperación, muchos proyectos aplicados con el objetivo de disminuir los daños ambientales (Velásquez, 2017).

Al ser la variable de estudio, la composición fenólica en aguas de río, se han dispuesto líneas de investigación biológicas aplicadas a las aguas contaminadas en México como la inmovilización de peroxidasa de chayote y su aplicación en la remoción de sustancias fenólicas en (Villegas, Geissler, Handal, & González, 2003). Así también, se han planteado enfoques de investigación químicos para aguas contaminadas en Madrid que constituyen al fenol como el compuesto modelo para

evaluar propuestas de nuevos procesos de tratamiento como un estado del arte en la oxidación avanzada a efluentes industriales (Sanz, Lombraña, & Luis, 2012).

En Ecuador se ha estudiado las aguas contaminadas con petróleo con el propósito de remediar los problemas ambientales utilizando bioadsorbentes en base a su peso y tiempo de adsorción (Martínez, 2013), así también se han combinado técnicas para remover compuestos orgánicos en aguas que desembocan en alcantarillados y ríos, como aplicación de tratamientos anaerobios con aerobios por lodos activados a escala de laboratorio (López, Cabrera, & Carrillo, 2017).

El recurso natural más contaminado es el agua, y los ríos se utilizan como desembocadura para los desechos, en la ciudad de Latacunga, el crecimiento poblacional ha ocasionado que el río Cutuchi reciba aguas servidas bastante contaminadas que interfiere con el uso real al que se debería destinar el agua, agotando el oxígeno disuelto, permitiendo la formación de contaminantes más peligrosos y olores desagradables (Yáñez & Vásquez, 2015).

La técnica de oxidación química avanzada que emplea el reactivo Fenton para la remoción de contaminantes en aguas de río en el Ecuador, no se ha desarrollado directamente, más bien se ha aplicado en aguas residuales industriales, por ejemplo, la disminución de materia orgánica en aguas residuales de industrias termoeléctricas, resinas, farmacéuticas, refinerías de petróleo (Taco & Mayorga, 2013), para que sean vertidas al recurso hídrico con la menor concentración de contaminantes posible, sin embargo no cumplen con los límites permisibles establecidos en el Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA).

1.2. Planteamiento del problema

La Organización Mundial de la Salud (OMS) estima que un cuarto de la población en el mundo toma agua limpia de lagos, 1,4 billones de personas no cuentan con saneamiento del agua, alrededor de 80 países carecen de agua y el 80% de las enfermedades son causa de un deficiente tratamiento de agua en la mayoría de países en vía de desarrollo (Peralta, 2007). Los contaminantes emergentes (CEs) son capaces de llevar a un impacto ecológico, y generar graves efectos en la salud, las fuentes y vías como: aguas residuales (doméstico e industrial), residuos de plantas de tratamiento, residuos hospitalarios, actividades agrícolas y ganaderas, permiten la entrada de éstos compuestos en el ambiente (Gil, Soto, Usma, & Gutiérrez, 2012).

La calidad del agua es muy dependiente de la acción humana y factores naturales, ya que bastantes actividades industriales producen la alteración de las características físicas y químicas del agua afectando la existencia de ecosistemas. En Ecuador el crecimiento industrial día a día provoca que los ríos empeoren por las descargas que van en aumento convirtiéndose así en aguas contaminadas. En la ciudad de Latacunga, el río Cutuchi es el principal receptor de contaminantes; sin embargo, no se plantea como prioridad la creación de plantas de tratamiento que permitan la eliminación de los CEs, generándose un motivo de preocupación para las entidades ambientales (Yáñez & Vásquez, 2015).

Se conoce que la concentración de fenoles en el agua del Río Cutuchi es de aproximadamente 0,134 mg/L valor que se obtuvo a través de un análisis en el Laboratorio Acreditado Environovalab y sobrepasa el límite máximo permisible

según el Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA), el análisis puede ser corroborado en el documento colocado en anexo al presente Trabajo de Titulación. Por lo tanto, contextualizando el problema se pretende impulsar la búsqueda de posibles fuentes alternativas de remoción de compuestos orgánicos aromáticos tóxicos como los fenoles presentes en el afluente, mediante la toma de muestras que permitan evaluar la eficiencia del proceso de oxidación avanzada a nivel de laboratorio en la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, a fin de obtener las condiciones óptimas que favorezcan una mayor degradación de dichos contaminantes en el recurso hídrico de la provincia de Cotopaxi.

1.3. Justificación e importancia

Los POA se basan en procesos físico-químicos que generan cambios en la estructura química de los contaminantes, en base a la generación de especies radicales con un elevado poder oxidante como el radical hidroxilo $\text{HO}\cdot$, éste se pretende generar para el correspondiente uso en el presente trabajo de investigación y de esa manera obtener productos inocuos mediante su acción.

Se estima a nivel mundial que la industria arroja cada año de 300 a 400 millones de toneladas de metales pesados, solventes, lodos tóxicos, entre otros desechos peligrosos (Proyecto GEF Amazonas, 2006). La mayor parte de las aguas residuales industriales se descargan sin tratamiento alguno a los cauces de ríos o alcantarillados, cuya naturaleza química reduce la calidad de grandes volúmenes de agua alterando características como temperatura, acidez, turbidez, aquello genera gran cantidad de enfermedades transmitidas por agua y ecosistemas

alterados (Pawar & Gawande, 2016). Se ha demostrado científicamente que la aplicación del proceso de oxidación avanzada Fenton tiene alta eficiencia en remoción de contaminantes tóxicos y peligrosos, por lo que se permitiría establecer condiciones para la degradación de fenoles presentes en el agua del río Cutuchi, que no son fácilmente removibles por tratamientos biológicos y convencionales, a fin de alcanzar bajos costos y compatibilidad medioambiental en el proceso de tratamiento de los fenoles.

Por lo tanto, la utilidad de la propuesta radica en hacer partícipe al laboratorio de Petroquímica tomando en cuenta que se tiene como base las cátedras de Mecánica de Fluidos I y II, Análisis Instrumental, Química Aplicada, Orgánica e Inorgánica en donde se fundamenta la Electroquímica para efectuar evaluación y análisis de muestras de agua del Río Cutuchi de la ciudad de Latacunga. La principal problemática consiste en su elevada contaminación, a fin de utilizar catalizadores basados en sulfato de hierro II heptahidratado y como agente oxidante, peróxido de hidrógeno, se pretende encontrar la combinación óptima entre oxidante y catalizador; se considera que los factores que influyen en el sistema de reacción Fenton, son: influencia de pH, temperatura y tiempo de reacción, el adecuado manejo de los mismos contribuye con una alternativa importante que permita disminuir la contaminación en este recurso hídrico, pues al no ser examinado minuciosamente afecta a la población que se encuentra alrededor del mismo.

Desde este precepto, considerando uno de los propósitos del estudio investigativo se acoge el objetivo 3 que plantea la CONSTITUCIÓN DE LA REPÚBLICA DEL ECUADOR, en el Capítulo segundo de los Derechos del buen

vivir en su Sección primera correspondiente al Agua y alimentación, en sus artículos 12 y 14 textualmente manifiesta: “El agua constituye patrimonio nacional estratégico de uso público, inalienable, inembargable y esencial para la vida. El derecho humano al agua es fundamental e irrenunciable” y “De la constitución reconoce el derecho de la población a vivir en un ambiente sano y ecológicamente equilibrado, que garantice sostenibilidad y el buen vivir”, lo mencionado dirige su atención en obtener una solución capaz de oxidar la materia contaminante de las aguas residuales que no afecte al medio ambiente generando así, métodos o procedimientos que permitan modificar la misma para generar un recurso más limpio. La importancia de las tecnologías químicas radica en la conversión química de los compuestos tóxicos o peligrosos a compuestos no peligrosos, más estables, inertes y de fácil degradación en base a reacciones de oxidación-reducción (Tapia, 2016).

Para la investigación se dispone de la información técnica y científica en el proceso de oxidación química avanzada, así como también el uso de los oxidantes y catalizadores correspondientes al peróxido de hidrógeno y sulfato de hierro, los cuales permitirán degradar por procesos de oxidación química avanzada a los fenoles presentes en el agua del Río Cutuchi.

Se cuenta con el conocimiento teórico y práctico del tutor como guía durante el proceso investigativo junto con la disponibilidad de tiempo de la investigadora, así como la parte prioritaria de materiales y métodos, se cuenta con la materia prima necesaria, equipos instalados en el laboratorio de petroquímica como el

espectrofotómetro UV visible, reactor químico intermitente Batch; por último, los recursos económicos necesarios para la realización del proyecto de investigación.

1.4. Objetivos planteados

1.4.1. Objetivo general

Analizar la eficiencia de la remoción de fenoles en el agua del Río Cutuchi de la ciudad de Latacunga, mediante un proceso de oxidación química avanzada, utilizando reactivo Fenton.

1.4.2. Objetivos específicos

- Determinar la composición química de las muestras tomadas en el agua del Río Cutuchi de la ciudad de Latacunga mediante la técnica analítica de Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis).
- Determinar las condiciones óptimas de agente oxidante, catalizador y tiempo de reacción manteniendo un pH ácido y temperatura constantes durante el proceso de oxidación avanzada tipo Fenton para alcanzar la mayor remoción de fenoles.
- Determinar la composición química del agua resultante del tratamiento, para corroborar que cumple con los límites permisibles del TULSMA, empleando Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-VIS).
- Evaluar el porcentaje de remoción de fenoles del agua del Río Cutuchi mediante el análisis de las concentraciones inicial y posterior a la aplicación del tratamiento de oxidación avanzada.

- Evaluar el comportamiento del oxidante y del catalizador mediante un análisis estadístico ANOVA variando los factores como la relación de los mismos y tiempo de reacción.
- Realizar un análisis económico del proceso de remoción de fenoles en el agua del río Cutuchi empleando el reactivo Fenton.

1.5. Hipótesis

Con el proceso de oxidación avanzada utilizando como catalizador el sulfato de hierro II heptahidratado y como agente oxidante el peróxido de hidrógeno en las muestras de agua del río Cutuchi, es factible alcanzar la remoción de fenoles.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. Agua

2.1.1. Generalidades

El agua constituye la fuente de vida, representa alrededor del 70 % de la superficie del planeta. El químico inglés Cavendish sintetizó la molécula de agua formada por tres átomos, uno de oxígeno y dos de hidrógeno, presenta propiedades relacionados a compuestos de mayor masa molecular con enlaces polares en base a los puentes de hidrógeno entre moléculas adyacentes que posee (Enciclopedia Medioambiental, 2018). Los elevados puntos de fusión y ebullición, son imprescindibles para que se encuentre en estado líquido a la temperatura de la Tierra.

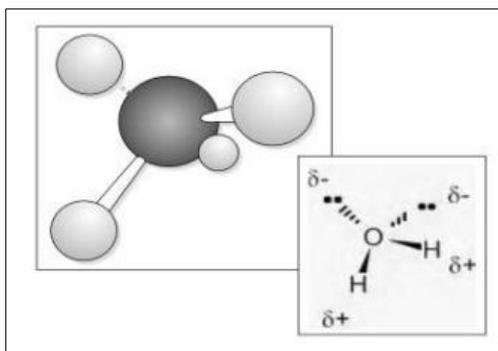


Figura 1. Molécula de agua

Fuente: (Fernández, A., 2012)

2.1.2. Características y Propiedades

La elevada capacidad calorífica del agua es una de las principales propiedades ya que absorbe gran cantidad de calor sin aumentar su temperatura.

Para estabilizar la temperatura de los cuerpos de agua en el punto de congelación se requiere un alto calor latente de fusión (Fernández, 2012).

La propiedad de expansión en el punto de congelación a los 4°C, permite que el hielo flote. A su vez la disolución de sustancias iónicas se basa en la constante dieléctrica.

El calor de vaporización influye en la transferencia del calor del vapor de los cuerpos de agua.

La viscosidad del agua es influenciada por los valores de la tensión superficial, y es también la propiedad responsable de la acción capilar, y que el agua se mueva a través de los pequeños vasos sanguíneos en nuestro cuerpo y a través de las raíces de plantas (Caselles, Gómez, Molero, & Sardá, 2015).

2.1.3. Distribución en la naturaleza

Según estadísticas publicadas por Nace en el año 1971, el 1.9% de los casquetes polares en forma de hielo presentan la mayor concentración de agua dulce y se localizan lejos de los sectores poblados.

Tabla 1*Distribución del agua en la Tierra*

Distribución del agua en la Tierra				
Situación del agua	Volumen (km³)		Porcentaje (%)	
	Agua dulce	Agua salada	Agua dulce	Agua total
Océanos y mares	-	1.338.000.000	-	96,5
Atmósfera	12.900	-	0,04	0,001
Casquetes y glaciales	24.064.000	-	68,7	1,74
Agua subterránea salada	-	12.870.000	-	0,94
Agua subterránea dulce	10.530.000	-	30,1	0,76
Glaciares continentales	300.000	-	0,86	0,022
Lagos de agua dulce	91	-	0,26	0,007
Lagos de agua salada	-	85.400	-	0,006
Humedad del suelo	16.500	-	0,05	0,001
Agua biológica	1.120	-	0,003	0,0001
Embalses	11.470	-	0,03	0,0008
Ríos	2.120	-	0,006	0,0002
Total agua dulce	35.029.110		100	-
Total agua en la tierra	1.386.000.000		-	100

Fuente: (UNESCO. The United Nations World Water Development, 2017)

En la Tabla 1, se indica que en los mares que un elevado contenido de sales se localiza la mayor parte del agua terrestre. El 68.7% contenido en glaciares y mantos son de agua dulce y no son considerados como recursos hídricos debido a la inaccesibilidad como la Antártida, Groenlandia y Ártico. Los lagos, ríos, humedales y embalses contienen agua superficial con el 0.3% del agua dulce del planeta, sin

embargo, representan el 80% de las aguas dulces renovables (UNESCO, 2017). El agua superficial es la más expuesta a ser contaminada, debido a esto se considera de un valor elevado, por los tratamientos a los que tiene que ser sometida para su potabilización.

2.1.4. Contaminación del agua

La contaminación es considerada como una forma de energía que provoca daño o desequilibrio en los ecosistemas, medio físico y en los seres vivos, es una grave consecuencia de la actividad humana. Al estar la sustancia contaminante en una cantidad relativa suficiente que provoca inestabilidad se dice que existe contaminación.

Las inducciones de compuestos químicos en el ecosistema se deben a la actividad humana e industrial ha contribuido y se les clasifica como xenobióticos, son parecidos a los compuestos naturales, y en algunos casos se degradan sin problema mediante la acción de los microorganismos que son partícipes de los ciclos naturales de regeneración. Sin embargo, las dificultades para degradar otro tipo de compuestos provocan la acumulación en el medio ambiente generando serios problemas de contaminación (UNESCO & WWDR, 2018).

2.2. Recursos hídricos en el Ecuador

Los recursos hídricos representan un tema natural renovable de importancia única para la raza humana, establecido según el Glosario Hidrológico Internacional de la UNESCO. Existen 31 sistemas hidrográficos en el territorio nacional, conformados por 79 cuencas. Las dos vertientes hídricas que nacen en los Andes drenan hacia el Océano Pacífico generando un número total de 24 cuencas,

representando alrededor de 123.243 km², con un porcentaje de superficie del territorio nacional de 48.07% y los 7 restantes se dirigen hacia la Región Oriental, enmarcando un área de 131.802 km² y además constituye el 51.41% del territorio nacional, y por último con el 0.52% del territorio nacional se encuentra la superficie insular con 1.325 km²,

Durante miles de millones de años los recursos hídricos en Ecuador han sufrido una excesiva presión debido a su aprovechamiento sin control, el grado de asimilación por parte de la naturaleza se va agotando ya que la población presenta un crecimiento acelerado, y por ello el correcto uso y manejo adecuado del agua es muy importante en la administración completa e integral de los recursos naturales considerando el punto de vista sustentable (Galárraga, 2019).

2.2.1. Hidrografía en la ciudad de Latacunga

El río Cutuchi representa a la ciudad de Latacunga constituyendo el principal sistema hidrográfico, al unirse con el río Ambato recibe el nombre de río Patate y éste recorrido se lo toma de norte a sur (Proyecto GEF Amazonas, 2006). Éste sistema recibe las aguas de los siguientes ejes hidrográficos de la zona:

- Pumacunchi.
- Yanayacu.
- Cunuyacu.
- Illuchi.
- Aláquez.

Sus afluentes se corresponden en la quebrada Nintinacazo, San Isidro, y San Lizardo (Instituto Geográfico Militar, 2019).

2.2.2. Río Cutuchi

El río Cutuchi va desde una altura de 5.897 msnm hasta los 2.400 msnm donde se alimenta por los deshielos del sector Sur y Occidente del volcán Cotopaxi. Las bajas precipitaciones no superan los 700 mm, anuales y los fuertes vientos que alcanzan una temperatura media de 12 °C. Presenta una superficie de 2.676,5 km² y alberga al 70% de la población de la provincia de Cotopaxi de 244.678 habitantes, y su caudal medio corresponde a 5.20 m³/s (Salomón, Guamán, Rubio, Galárraga, & Abraham, 2008).

Los sectores que se benefician por el afluente del río Cutuchi corresponden al sector agrícola y ganadero, abasteciendo a la mayoría de parroquias que pertenecen a la provincia de Cotopaxi, sus aguas se utilizan tanto para riego de sembríos en zonas aledañas y consumo del ganado, además se emplea en las actividades domésticas que debido a su estado constituye una situación crítica que genera problemas de salud y socioeconómicos (Matute, 2019). Hace bastantes años, el río Cutuchi constituía una de las bellezas naturales que tenía su paso por el sector norte, sur y centro de la ciudad de Latacunga, debido a la limpieza y pulcritud que poseía, por ello para alcanzar un buen desarrollo económico, social y ambiental de la propia ciudad es necesario el cuidado y tratamiento de éstos recursos.

Un diagnóstico realizado al río Cutuchi y un estudio profundo de las alternativas de sistemas de depuración para las aguas residuales en el tramo localizado a 3 km

aguas abajo de la ciudad de Salcedo, desembocando en el recurso hídrico estudiado, aún a éste tiempo no se han diseñado proyectos que apliquen técnicas de remediación y descontaminación total o parcial que permitan disminuir la concentración de contaminantes tóxicos y nocivos presentes en las aguas (Bustamante, 2012).

a. Principales problemas del Río Cutuchi

En el estudio eco hidrológico realizado a la cuenca del río Cutuchi se determinó que la contaminación de dichas aguas fue desarrollada por elementos naturales y por la acción del ser humano, por ello el contacto del líquido vital con las formaciones volcánicas de la región, genera elevados valores de alcalinidad y dureza por la presencia de sales y boro, provocando trastornos neurológicos y tumoraciones entre otros graves problemas en la salud (Yáñez & Vásquez, 2015). La alarmante contaminación y deficiente administración del agua provoca un alto índice de problemas de morbilidad debida al consumo de agua contaminadas, falta de tratamiento de efluentes sanitarios y vuelcos agroindustriales, localización de residuos urbanos en estado abierto y ausencia de obras de control (El Comercio, 2016).

b. Contaminantes que afectan al Río Cutuchi

El ambiente acuático se contamina por la indebida introducción directa o indirecta de sustancias tóxicas por el hombre (SENPLADES, 2010). Entre los principales contaminantes existen:

b.1. Contaminantes químicos

Son los compuestos orgánicos e inorgánicos que se encuentran dispersos y disueltos en el agua. Los contaminantes inorgánicos provienen de las descargas domésticas, agrícolas y de la erosión del suelo como cloruros, sulfatos, nitratos y carbonatos.

Los contaminantes orgánicos se derivan del procesamiento de alimentos para humanos y animales, diversos sintéticos productos industriales pinturas, herbicidas, insecticidas de origen natural y sustancias químicas sintéticas como aceites, grasas, breas. Éste tipo de contaminantes afectan la vida acuática y consumen el oxígeno disuelto en el agua (Geo Ecuador, 2008).

b.2. Contaminantes comunes

Demanda Biológica De Oxígeno (DBO): La DBO es el resultado de la degradación de materiales orgánicos carbónicos, nitrógeno oxidable y compuestos químicos reductores (se oxidan con el oxígeno disuelto). Se determina a los 5 días por ello también se le denomina DBO5 y constituye el parámetro de contaminación orgánica más utilizado.

Oxígeno Disuelto (OD): La concentración de oxígeno disuelto muestra un estado de septización y la capacidad para la generación de malos olores, indica la calidad del agua y estima la actividad fotosintética. Su presencia es fundamental para el mantenimiento normal de la vida acuática.

Demanda Química De Oxígeno (DQO): Representa una medida de la cantidad de la presencia de la materia orgánica biodegradable y no biodegradable (Geo Ecuador, 2008).

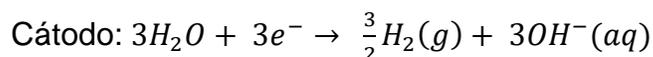
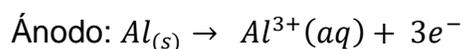
2.3. Métodos convencionales para el tratamiento de aguas

2.3.1. Coagulación

La coagulación es un proceso físico y químico que incluye la interacción de partículas que forma grandes aglomerados como un compuesto importante para la formación de sistemas de tratamientos de agua que incluye procesos de sedimentación, filtración y desinfección con el objetivo de clarificar e inactivar los contaminantes microbiológicos como bacterias y virus del agua. Las partículas coloidales chocan con los iones de carga positiva, y permite la eliminación de materia en suspensión (Staicu, Van Hullebusch, Lens, Pilon, & Oturan, 2015).

2.3.2. Electrocoagulación

La electrocoagulación es un proceso que aplica los principios de coagulación-floculación en un reactor electrolítico. Las reacciones químicas que se llevan a cabo son las siguientes:



Se forman especies monoméricas y poliméricas en base a los iones generados por ambas reacciones en los electrodos permitiendo la transformación final en aluminio de acuerdo con la siguiente ecuación compleja de precipitación cinética (Staicu et al., 2015):



2.3.3. Electro-oxidación

Proceso que emplea ánodos de Pt, PbO₂, TiO₂, SnO₂ para llevar a cabo la reacción de oxidación anódica para la electro generación de los radicales OH• que se producen por la oxidación del agua en el ánodo, en algunos casos se emplean electrodos de diamante dopados con boro (DDB). Se divide en dos sub procesos como son:

Directos: Se produce la formación oxígeno activo fisisorbido que va a permitir la combustión completa de los compuestos orgánicos, mientras que el oxígeno activo quimisorbido produce una oxidación parcial de los compuestos orgánicos. El proceso a seguir constituye en la oxidación directa del contaminante sobre la superficie del ánodo produciendo la generación de oxígeno activo fisisorbido (radical hidroxilo OH• adsorbido en la superficie del ánodo) y oxígeno activo quimisorbido en la superficie del cátodo (oxígeno en la red del óxido de metal del cátodo).

Indirectos: Se genera un proceso de oxidación de los cloruros presentes en el agua donde se generan especies oxidantes en el ánodo como peróxido de hidrógeno, ozono o cloro que son liberados al agua y son éstos oxidan a la materia orgánica presente en el agua (Pons García, 1976).

2.3.4. Desinfección

Se emplean el cloro, bromo, yodo, ozono, iones metálicos y permanganato de potasio como agentes químicos desinfectantes más importantes para llevar a cabo el proceso de desinfección (Chulluncuy, 2011).

2.4. Fenoles

2.4.1. Generalidades

Los fenoles son compuestos orgánicos de estructura básica C_6H_5OH , poseen un nombre genérico para compuestos con uno o varios grupos hidroxilo ($OH\bullet$) unidos a un anillo aromático. Son provenientes de la materia prima que se extrae de los yacimientos de petróleo, sometidos a fraccionamiento, y que generan como productos primarios el destilado ligero (naftas) que al pasar por un proceso de reformado catalítico genera compuestos aromáticos como benceno, tolueno y xileno (BTX), el fenol es producido en el proceso de oxidación directa del benceno, éste representa un proceso base para la formación de éste producto tóxico para el agua, aire y suelo (Meyers, 2004).

El fenol (PhOH) se origina de los procesos industriales como producción de papel, síntesis de compuestos orgánicos, síntesis de plásticos, textileras, producción de plaguicidas, herbicidas y la industria farmacéutica por ello es considerado como uno de los contaminantes más comunes del agua (Peñarrieta, Tejeda, Mollineda, Vila, & Bravo, 2014).

Los seres humanos entran en contacto con contaminantes a través de la adsorción por la piel, ingestión e inhalación de alimentos contaminados, y debido a su elevada toxicidad produce efectos cancerígenos, y mutagénicos, en especial son producidos por los compuestos aromáticos policíclicos, así como, afecciones al sistema nervioso, vías respiratorias, la piel, sistema inmunitario, estómago, hígado, pulmones, sistema reproductivo (Méndez, Alarcón, Sosa, & Rodríguez, 2011).

2.4.2. Propiedades físicas del fenol

Tabla 2

Propiedades físicas del fenol

Propiedad	Valor
Peso Molecular (g/mol)	94,10
Punto de ebullición (°C a 1atm)	181,75
Punto de fusión (°C)	41,00
Solubilidad en agua (g/mL)	0,07
pH al 5% en agua	4,80 – 6,00

Fuente: (Loja, C., 2015)

Como se observa en la Tabla 2, el fenol presenta una solubilidad de 7 gr. En 100 gr. de agua a una temperatura ambiente de 25 °C por lo que resulta más soluble en agua que otros compuestos orgánicos. La solubilidad de los fenoles aumenta a medida que incrementa el número de grupos hidroxilo en el anillo aromático. Son sólidos cristalinos e incoloros los fenoles y fenoles sustituidos presentando una rápida oxidación a compuestos orgánicos con coloración y con estructuras de tipo quinónica.

2.4.3. Propiedades químicas del fenol

Las propiedades químicas permiten a los fenoles incrementan su reactividad y los procesos más importantes de los fenoles radican en las reacciones de oxidación y de formación de sales y ésteres.

La oxidación se lleva a cabo por des hidrogenación o por adición de un oxidante como cloro, permanganato de potasio o incluso oxígeno, obteniendo como producto

la benzoquinona. Es de fácil formación por lo que constituye una causa de la aparición de impurezas de color en las muestras de fenoles.

El fenol reacciona con bases fuertes para dar lugar a la formación de sales llamadas fenóxidos, feonatos o fenolatos. En las reacciones de formación de sales, se distingue el carácter ácido de los fenoles debido a la relativa estabilidad de los aniones formados en la ionización y efecto de solvatación. (Meyers, 2004).

2.4.4. Toxicidad del fenol

El fenol entra al cuerpo humano debido a la fácil absorción por la piel o mucosas, principalmente el tracto gastrointestinal así mismo puede ser inhalado en el aire. Según la lista publicada por la Agencia de Protección Ambiental Americana (EPA) en 1991, en la tabla 3, se presenta información del lugar ocupado por los compuestos fenólicos de acuerdo a su toxicidad.

Tabla 3

Compuestos fenólicos clasificados por la EPA

Puesto	Nombre del compuesto	Puntaje total
31	Pentaclorofenol	1028
85	Fenol	804
94	2,4,6- triclorofenol	780
115	2,4,5- triclorofenol	754
121	2,4-Dinitrofenol	735
130	2,4-Dimetilfenol	708
143	Tetraclorofenol	662

CONTINÚA



243	2,4-Diclorofenol	507
245	2-Clorofenol	493

Fuente: (Muñoz, A., 2011)

2.4.5. Efecto del fenol en los recursos naturales

La contaminación de aguas y suelos tiene un gran efecto sobre sus propiedades por eso se realiza una determinación cuantitativa de los compuestos de origen del petróleo en aguas naturales y residuales.

Una de las principales consecuencias radica en la disminución del contenido de oxígeno en el agua y tensión superficial, afectando a los ecosistemas y la salud humana. Los compuestos orgánicos aromáticos son difíciles de degradar y el tiempo de vida media de desintegración está entre 2 y 72 días, presentan olor fuerte y desagradable, y debido a su toxicidad se convierten en un veneno para los nervios y su absorción por medio de la piel puede ocasionar la muerte (Peñarrieta et al., 2014).

En la actividad industriales principalmente la petrolera la contaminación del agua se genera cuando los tanques de reserva y oleoductos sufren pérdidas por fallas o descuidos del personal, por lo tanto, se transportan hacia los sumideros de agua, suelo, subsuelo, y aguas subterráneas (Guevara & Estrella, 2011).

2.4.6. Tratamientos químicos para la reducción de fenoles

a. Ozono

El ozono (O_3) se aplica como gas o disuelto en agua y es considerado como uno de los oxidantes más fuertes. Como gas, el ozono actúa en su proceso de degradación de forma directa a los productos químicos, proporcionando un entorno

rico en oxígeno para contaminantes que se degradan bajo condiciones aeróbicas. El ozono acuoso forma especies radicales durante su degradación, que son altamente reactivas y no específicas.

Una desventaja de éste tipo de tratamiento es que reacciona rápidamente con gran cantidad de especies químicas que no son objeto de tratamiento como minerales reducidos y materia orgánica con un corto tiempo de retención en el subsuelo (Muñoz & Paredes, 2014).

b. Adsorción

Los fenoles se adsorben en materiales como carbón activado, resinas poliméricas sintéticas y biopolímeros. Una vez que el contaminante se encuentre adsorbido se pretende obtener el fenol con una mayor concentración para lo que se realiza un tratamiento para reutilizar el adsorbente (Wastewater, 2011).

c. Reactivo Fenton

Es la combinación de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y sulfato ferroso ($FeSO_4$), donde se generan radicales hidroxilo ($OH\cdot$) que son elementos oxidantes altamente reactivos y eficaces. La reacción instantánea libera oxígeno, es exotérmica y puede ser difícil de controlar. Una significativa degradación de los contaminantes orgánicos se da cuando la carga contaminante se trata a presión atmosférica, temperaturas ambientales entre 20 y 40 °C y en condiciones ácidas (Munter, 2001)

2.4.7. Marco legal nacional para descargas de efluentes contaminantes

La República del Ecuador tiene como normativas ambientales respecto al control y prevención de la contaminación del recurso agua, los siguientes ítems:

- Constitución de la República del Ecuador 2008, Art. 12, 13, 14, 104, 264 y 411. Ley de Gestión Ambiental, Art.12.
- Acuerdo Ministerial 061 Reforma del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria 2015, Art. 209 y 211.
- Norma Técnica de Calidad Ambiental y Descarga de Efluentes: Recurso Agua, Libro VI, Anexo 1: Tabla 11, 12 y 13.
- Ley de Prevención y Control de la Contaminación Ambiental, Art. 16.
- Decreto Ejecutivo N° 3516 Texto Unificado Legislación Secundaria, Medio Ambiente, Art 41-43, 92, 95.

a. Límites máximos permisibles de composición de fenoles en aguas.

De acuerdo con el Libro VI, Anexo 1 del Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente, (TULSMA, 2015) y el Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador (RAOHE), capítulo XII, tabla 1, 2, 3 y 11 los límites permisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas, y en aguas marinas y de estuario para parámetro de compuestos fenólicos expresado como fenol es menor a 0,002 mg/L y como descarga a los mismos es de 0,2 mg/L (TULSMA, 2015).

2.5. Procesos de Oxidación Avanzada

2.5.1. Generalidades

Según Glaze en el año de 1987, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) se definieron como vías de tratamientos de aguas a presión atmosférica y temperaturas ambientales que implican la generación de radical hidroxilo dispuesto a interactuar con compuestos orgánicos del medio.

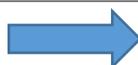
Representa una familia de métodos que se diferencian entre sí por la forma en que generan el radical degradante y se incluyen procesos catalíticos y no catalíticos con elevada capacidad oxidante del radical hidroxilo.

Tabla 4

Potenciales redox de algunos agentes oxidantes

Especie	E° (V, 25 °C)
Flúor	3,03
Radical Hidroxilo ($\cdot\text{OH}$)	2,80
Oxígeno Atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de Hidrógeno	1,78
Radical Perohidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Ácido Hipobromoso	1,59
Dióxido de Cloro	1,57
Ácido Hipocloroso	1,49
Cloro	1,36

CONTINÚA



Bromo	1,09
Yodo	0,54

Fuente: Tomada del Trabajo Especial de Fin de Grado de Ling, H. (2016), p. 23

Como se observa en la Tabla 4, el radical hidroxilo es el segundo compuesto con potencial de oxidación más fuerte después del flúor (Munter, 2001). La clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) involucra los procesos fotoquímicos y procesos no fotoquímicos, como se puede apreciar a continuación, en la Tabla 5.

Tabla 5

Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (POA)

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O ₃ /HO)	Fotólisis con radiación ultravioleta lejano

Ozonización con Peróxido de Hidrógeno (O_3/H_2O_2)	UV/ H_2H_2
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados	UV/ O_3
Oxidación electroquímica	Foto-fenton y relacionadas
Radiolisis y tratamiento con haces de electrones	Fotocatálisis heterogénea
Plasma no térmico	
Descarga electrohidráulica- ultrasonido	

Fuente: (Munter, R., 2016)

2.5.2. Ventajas sobre los métodos convencionales

Las ventajas de la tecnología de oxidación avanzada constituyen las siguientes:

- Se consiguen altos niveles de mineralización en los contaminantes ya que constituye una técnica efectiva de conversión.
- Normalmente no generan lodos que requieran un tratamiento y gestión posterior.
- Permite el tratamiento de contaminantes incluso a bajas concentraciones.
- Aplicando las condiciones adecuadas se permite alcanzar niveles muy bajos de subproductos.
- Mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Consumen menos energía comparado con otros métodos convencionales como la incineración.

- No presentan efectos negativos sobre la salud como desinfectantes y oxidantes convencionales (Cl) (Pawar & Gawande, 2016).

2.6. Proceso Fenton

2.6.1. Generalidades

Entre los procesos de oxidación avanzada, el más efectivo y económico corresponde a la reacción Fenton, éste se ha empleado para remediación ambiental en las últimas décadas. Hace más de 100 años, en 1876 Henry Fenton reportó el poder de oxidación del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) combinado con Fe^{2+} aplicado al ácido málico y en 1894 aplicado al ácido tartárico. La combinación de H_2O_2 y sales de Fe (II) lo denominaron como “reacción Fenton”, denominado como un oxidante eficaz para varios sustratos orgánicos.

El uso de $Fe(II)/H_2O_2$ como reactivo químico oxidante para el tratamiento de aguas es muy empleado debido a que el hierro es un elemento abundante y no tóxico, así como el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. Por lo tanto, el proceso Fenton consiste en la generación de radicales oxidantes $OH\cdot$, sin embargo, estequiométricamente exige una alta concentración de $Fe(II)$ debido al consumo de una molécula de Fe^{2+} por cada radical $OH\cdot$ producido (Munter, 2001).

2.6.2. Cinética de la reacción

En 1934 se estableció que el radical $OH\cdot$ es el responsable de la oxidación de la materia orgánica. La reacción básica del proceso Fenton representada por la

Reacción 1, muestra la reacción entre el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y el ion ferroso (Fe^{2+}) y se oxida a ion férrico (Fe^{3+}) debido a la elevada constante de velocidad, generándose principalmente radicales oxidantes ($\text{OH}\cdot$) así como iones hidroxilo (OH^-) (Haber & Weiss, 1934):



La descomposición del peróxido de hidrógeno es catalizada por la presencia de los iones ferrosos los mismos que se mantienen en el medio a través de su regeneración a partir de iones férricos como se muestra en la reacción 2 y 3.



En base a estudios respecto a la cinética del proceso Fenton se ha establecido que la reacción 2 es la reacción limitante debido a que es más lenta que la reacción 1. Existe otra posible reacción debida a la acidez del medio ocurre entre los iones ferrosos y el peróxido de hidrógeno donde se generan complejos férricos. En condiciones ácidas (pH 2.8-3.0), el Fe^{3+} puede ser reducido a Fe^{2+} como se observa en la reacción 5, y de esa manera actuar como catalizador (Walling, 1975).



Los radicales hidroxilos que se generan en la Reacción 1, reaccionan con los iones ferrosos y el peróxido de hidrógeno como se puede apreciar en la Reacción 6

y 7, de tal modo que se consume dicho radical, es importante evitar que la eficiencia del proceso disminuya mediante las correctas cantidades de reactivos. Además, el peróxido de hidrógeno se encuentra en exceso respecto a la cantidad de hierro añadida según las reacciones 2, 3 y 4.



La reacción 8 corresponde a la terminación del ciclo de reacción (Barbusinsky, 2009).

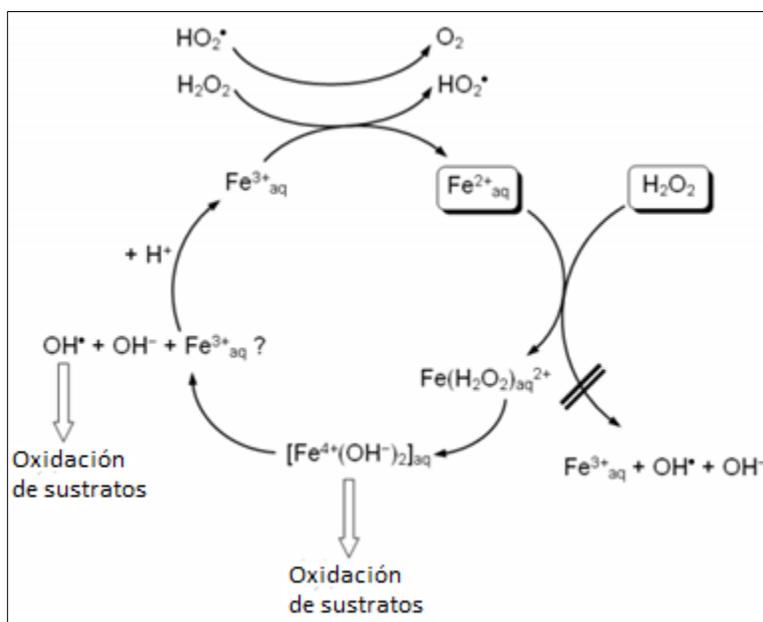


Figura 2. Esquema del Mecanismo de Reacción de un Proceso Fenton
Fuente: (Barbusinsky, K., 2009)

Las reacciones de la descomposición del peróxido de hidrógeno en presencia de los iones ferrosos, se puede representar en la forma esquemática de la Figura 2 (Barbusinsky, 2009).

2.6.3. Factores que influyen en el sistema Fenton

El rendimiento del proceso Fenton se relaciona con la naturaleza del contaminante a degradar y depende también de la concentración del agente oxidante y catalizador, temperatura, pH y tiempo de reacción. La presencia de otros compuestos orgánicos e inorgánicos limita su poder de oxidación (Rubio et al., 2014).

a. Influencia de la concentración del agente oxidante y del catalizador

Para definir las cantidades de peróxido de hidrógeno y de sales de hierro se analiza en primer lugar el tipo de contaminante que se va a remover. La alta degradación de las moléculas orgánicas es equivalente a la elevada concentración del oxidante y del catalizador ya que el H_2O_2 , requiere de grandes cantidades de Fe^{2+} para su descomposición en radicales $\text{OH}\cdot$. A su vez la cantidad excesiva limita el porcentaje de degradación del contaminante permitiendo la formación de reacciones secundarias no deseables (Santin, Moreno, Cisneros, & Aguilar, 2015).

b. Influencia de pH

A condiciones de pH muy ácidas o muy alcalinas ocurre un descenso en la velocidad de degradación de los productos contaminantes por ese motivo el proceso Fenton es efectivo para un rango de pH que oscila entre 2.5 a 4 (Molnar et al., 2015).

c. Influencia de la temperatura

El proceso Fenton puede ocurrir a temperatura ambiente, el aumento de la temperatura favorece en la cinética de las reacciones de oxidación, pero un exceso disminuye la estabilidad del H_2O_2 , debido al incremento en la velocidad de degradación del H_2O_2 a O_2 y H_2O . Homem et al. (2009) manifestaron la viabilidad de operar a altas temperaturas, alrededor de $70\text{ }^\circ\text{C}$ para conseguir la remoción de benzo(a)pireno al 90 y 100% a 30 y $70\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

d. Influencia del tiempo de reacción

Desde una perspectiva económica se recomienda trabajar con bajos tiempos de reacción para permitir un buen nivel de degradación de las sustancias contaminantes al compararlos con otros procesos de oxidación química (Rubio et al., 2014).

2.7. Análisis Químico

2.7.1. Método espectrofotométrico en ultravioleta-visible (UV-VIS)

La espectrofotometría UV-vis es una técnica bastante utilizada para el análisis de los fenoles, debido a la elevada precisión, exactitud y rapidez del análisis, generalmente, determina la cantidad total de compuestos fenólicos presentes en la muestra, sin hacer distinción entre los diferentes tipos de fenoles. Los compuestos fenólicos destilados reaccionan con 4-aminoantipirina a $\text{pH } 10.0 \pm 0.1$ en presencia de ferricianuro de potasio, formando un compuesto coloreado de antipirina. Este

tinte es extraído de la solución acuosa con cloroformo (CHCl_3) y se mide la absorbancia a 460 nm (Environovalab, 2007).

Depende del modelo de espectrofotómetro que se emplee, sin embargo, la mayoría permite leer la absorbancia en el eje y, con respecto a la longitud de onda previamente establecida en el equipo, como se observa en la Figura 3. Normalmente esto se utiliza para leer el valor de absorbancia de los estándares de fenol para determinar una curva de calibración, así como caracterizar las muestras antes y después de aplicar un tratamiento.

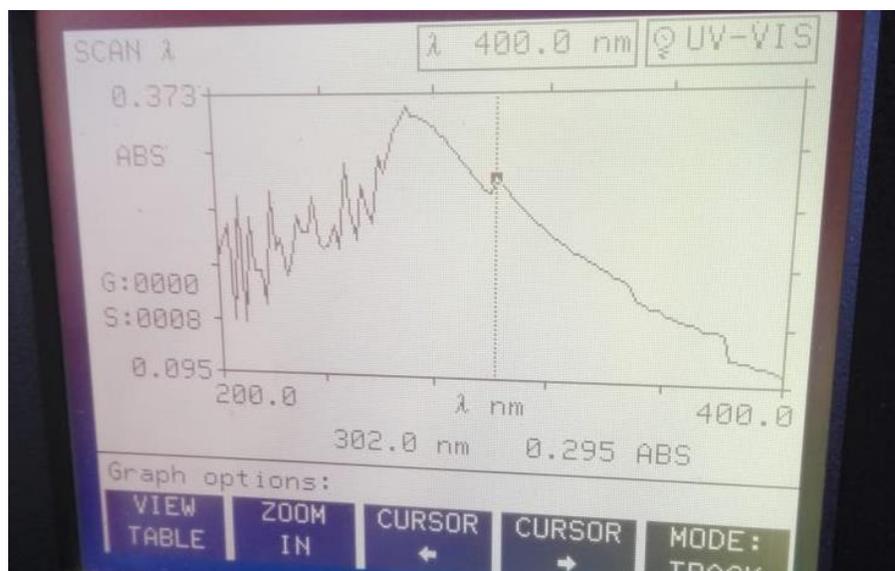


Figura 3. Modelo del espectro de absorción para x longitud de onda
Fuente: (Arenas & López, 2004)

Para la confiabilidad de la técnica es importante que todas las interferencias se eliminen o reduzcan al mínimo mediante la preservación, almacenamiento y destilación de la muestra (M. E. Silva, 2000).

2.7.2. Destilación

Es un método empleado para la extracción y preconcentración de fenoles, que se lleva a cabo cuando el contenido de fenoles de la muestra se encuentra por debajo del límite de detección. Así se consigue de forma indirecta el aumento de sensibilidad del analito que se va a medir, además de una correcta eliminación de interferencias, obteniéndose un aumento de la selectividad en la determinación de los analitos (E. Silva, 2000).

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos y equipos empleados en la investigación

3.1.1. Reactivos

Los reactivos que se utilizan en la evaluación de la eficiencia de remoción de fenoles en el agua del río Cutuchi empleando un proceso de oxidación avanzada, son:

Tabla 6

Reactivos utilizados en la evaluación de eficiencia de remoción de fenoles

Acetato de sodio:	Estado: Sólido Color: Blanco Apariencia: Polvo cristalino blanco
Ácido fosfórico:	Estado: Líquido Concentración: 10%(v/v)
Ácido acético glacial:	Estado: Líquido Color: Transparente Pureza: $\geq 99.8\%$
Agua destilada	Conductividad: $0.5\ \mu\text{S}/\text{cm}$ Ausencia: Color, olor y sabor
Agua del Río Cutuchi:	Agua contaminada

CONTINÚA



	Color: Turbio
	Olor: Desagradable
	Visualización: Residuo sólidos flotantes, trazas de grasa
Cloroformo:	Estado: Líquido
	Pureza: >99.8%
Estándar de fenol:	Estado: Líquido
	Pureza: >99%
	Concentración: 1000 mg fenol/L
Fenol 1:	Estado: Sólido
	Presentación: Sobres, cristalizado
	Color: Blanco
Fenol 2:	Estado: Sólido
	Presentación: Sobres, cristalizado
	Color: Anaranjado
Peróxido de hidrógeno:	Estado: Líquido
	Concentración: 50%(v/v)
Solución Buffer Hardness :	Estado: Líquido
	Dureza: Grado 1
Sulfato ferroso heptahidratado:	Estado: Sólido
	Pureza: Grado analítico
	Densidad: 1.9 g/ml

3.1.2. Equipo instrumental de Análisis para la Investigación

Los equipos utilizados en la parte experimental, se muestran a continuación:

Tabla 7*Equipos empleados en la evaluación de la eficiencia de remoción de fenoles*

Agitador magnético con calefacción	Marca: Boeco Germany Modelo: MSH-420 Agitador: Velocidad 300 pm
Balanza Electrónica digital	Masa: 750 g Rango de variación: 0.001 g
Conductímetro Portátil	Marca: Boeco Germany Modelo: CT-480
Espectrofotómetro UV-Vis	Marca: Thermo Scientific™ Modelo: Genesys 10 UV-Vis
Micropipeta	Vol. Variable: 100-1000 µl Rango de variación: ±1 µl
Medidor de pH	Marca: Boeco Germany Modelo: BT-675
Unidad de destilación	Marca: Gerhardt Modelo: TT625

3.2. Caracterización del lugar de estudio

3.2.1. Ubicación del lugar de muestreo

La toma de la muestra es simple y se realizó en el sector La Estación, con las coordenadas geográficas verificadas mediante un GPS, 0°55'57.2"S-78°37'13.6"W, con una altitud de 2808 m.s.n.m., según la Figura 4.

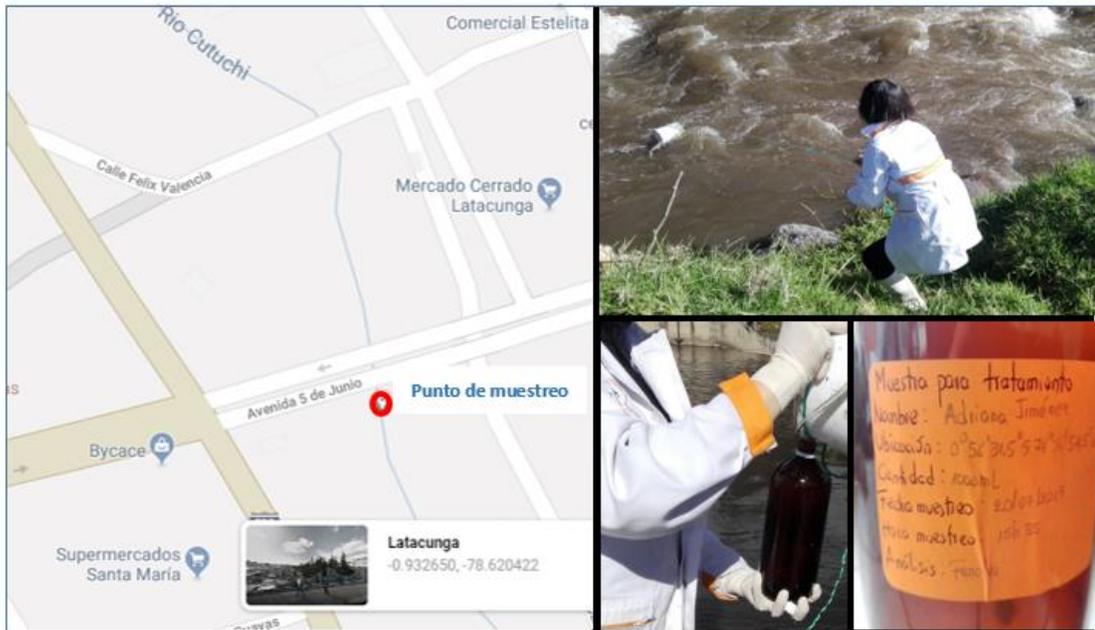


Figura 4. Ubicación geográfica, recolección y rotulación de la muestra.

3.3. La Muestra

3.3.1. Muestreo

El procedimiento de muestreo del agua se realizó siguiendo la norma NTE INEN 2169:2013.

Se recolectó las muestras de agua en frascos de vidrio color ámbar de volumen de 1 litro, dejando como mínimo 2 centímetros de aire y se cierra con la tapa rosca provista previamente de papel parafilm de tal forma que no exista suficiente aire sobre la muestra, como se puede ver en la Figura 5, para limitar la interacción de la fase gaseosa y la agitación durante el transporte, así se evita la modificación del contenido de analitos a analizar, la variación del pH y el derrame de la muestra, hasta el lugar de análisis.



Figura 5. Recolección de las muestras en frascos de vidrio color ámbar

3.3.2. Rotulación de las muestras

El punto donde se realizó el muestreo presenta un valor de pH igual a 7.67, temperatura ambiente de 18.4 °C, temperatura del agua de 18.3 °C, y caudal medio igual a 5,2 m³/s (164 MMC), en sitio profundo, pero sin demasiada turbulencia, posteriormente se plasmó en el momento del muestreo todos los detalles que van a permitir una correcta interpretación de los resultados, principalmente la fecha y hora exacta de la toma de muestras, nombre de la persona que realizó la actividad, naturaleza y cantidad recogida, tipo de análisis que se va a realizar, según la Figura 6.



Figura 6. Rotulación de las muestras

3.3.3. Transporte de las muestras

Durante el recorrido, las muestras se transportaron en un ambiente fresco y protegidas de la luz al lugar de trabajo, empleando el empaque con tapa rosca envuelta con papel parafilm, que protegió a los recipientes de la posible contaminación externa y de la rotura, así también se evitó ser una causa de contaminación.

3.3.4. Filtración de las muestras

Se retiró la materia en suspensión, los sedimentos, las algas y otros microorganismos con papel filtro, embudos y un soporte de embudos, como se ve en la Figura 7, con la finalidad de obtener una sustancia más limpia al separarla de los restos contaminados.



Figura 7. Filtración de las muestras

3.3.5. Almacenamiento de las muestras en el laboratorio

El almacenamiento adecuado para las muestras es mantenerlas en enfriamiento, en éste caso se mantuvo en refrigeración a una temperatura entre 2 y 5 °C, tanto para su conservación durante el traslado al laboratorio, así como un corto período de tiempo previo al análisis.

3.3.6. Preservación de las muestras

Para el caso de conservación de las muestras por más tiempo antes de ser analizadas, se tomó en cuenta la Norma Técnica Ecuatoriana del Agua, Calidad del Agua, Muestreo, Manejo y Conservación de Muestras, NTE INEN 2169:2013, Tabla

1, como se puede corroborar en la Figura 8, donde indica que la técnica de preservación para el adecuado análisis de fenoles consiste en acidificar las muestras a un pH aproximado a 4 con ácido fosfórico (H_3PO_4) en un tiempo máximo de análisis de 3 semanas.

(Continuación tabla 1)

Parámetro	Tipo de recipiente V, vidrio; P, plástico; VB, vidrio borosilicatado	Volumen típico (ml) y técnica de envasado	Técnica de preservación	Tiempo máximo recomendado de preservación antes del análisis después de la conservación	Comentarios	Método de ensayo NTE INEN
Estaño	P lavado con ácido o VB lavado con ácido	100	Acidificar a pH 1 a 2 con HCl	1 mes		
Fenoles	VB, Ambar, solventes lavados con revestimiento PTFE tapa	1 000 No enjuagar previamente el recipiente con la muestra; analitos se adhieren a la pared de la botella. No llene completamente contenedor de muestras.	Acidificar a pH=4 con H_3PO_4 o H_2SO_4	3 semanas	Si la muestra se encuentra clorada, para cada 1 000 ml de muestra, agregar 80 mg de $Na_2S_2O_5 \cdot 5H_2O$ al contenedor antes de la recolección. Para clorofenoles el período de extracción es de 2 días	

Figura 8. Técnicas generales para la conservación de muestras
Fuente: (INEN, 2013)

3.4. Procedimientos analíticos

En la tabla 8 se observan los métodos analíticos que se emplearon para la caracterización inicial y posterior a los tratamientos del agua del río Cutuchi.

Tabla 8

Métodos analíticos aplicados en la evaluación de remoción de fenoles

Parámetro	Método de análisis	Técnica analítica
Fenoles	EPA 420.1 PE-TP0456	Espectrofotométrico
Conductividad	SM 2510 B	Electrometría
pH	SM 4500 H+B	Electrometría

3.4.1. Cuantificación de fenoles

La medición del valor de la concentración de fenoles siguió la metodología EPA 420.1 y PE-TP0456.

a. Verificación del pH ácido en las muestras previamente almacenadas

Las interferencias tales como bacterias descomponedoras de fenoles, sustancias oxidantes o reductoras, y valores de pH alcalinos se eliminan por acidificación con ácido fosfórico (EPA, 1978).

Se tomó 1000 ml de la muestra previamente preservada con ácido sulfúrico, colocando en un vaso de precipitación y se verificó que el pH se encuentre en un valor aproximado de 4.0, con la unidad de medición de pH como se aprecia en la Figura 9.



Figura 9. Medición de pH de muestras según la norma INEN

b. Destilación de la muestra

Al seguir el protocolo de ensayo de fenoles durante la eliminación o reducción al mínimo de interferencias, se efectuó además la destilación para purificar las muestras de una forma adecuada, utilizando la unidad de destilación Marca Gerhardt y Modelo TT625, como se aprecia en la Figura 10.

Se colocó la muestra en un tubo de digestión de la unidad de destilación ajustándolo con la abrazadera, mientras que en la sección de salida del condensado se dispuso un matraz de 500 ml, configurando el tiempo en 390 segundos, esto se repitió hasta obtener un volumen de destilado igual a 1500 ml. En el caso que el destilado aún se encuentre turbio, se acidificó con una disolución de ácido fosfórico

repetiendo el proceso de destilación según las especificaciones de la metodología PE-TP0456.



Figura 10. Unidad de destilación, marca Gerhardt y modelo TT625.

c. Concentración de las muestras

Las muestras líquidas que poseen un gran volumen de entrada pueden ser concentradas por evaporación con la finalidad de reducir el volumen de la misma mediante el proceso de evaporación, análogamente se aumenta la sensibilidad de detección del analito (OPS/CEPIS/PUB, 1995).

Se evaporó a 100 mL una muestra destilada de 1500 mL empleando vasos de precipitación y plancha de calentamiento, evitando la ebullición de la muestra, por

lo tanto, se ajusta la perilla hasta que el termómetro marque la temperatura por debajo de los 90 °C, como se ve en la Figura 11. A continuación, se dejó enfriar la muestra concentrada y midió el pH para asegurar el valor alrededor de 4.0.

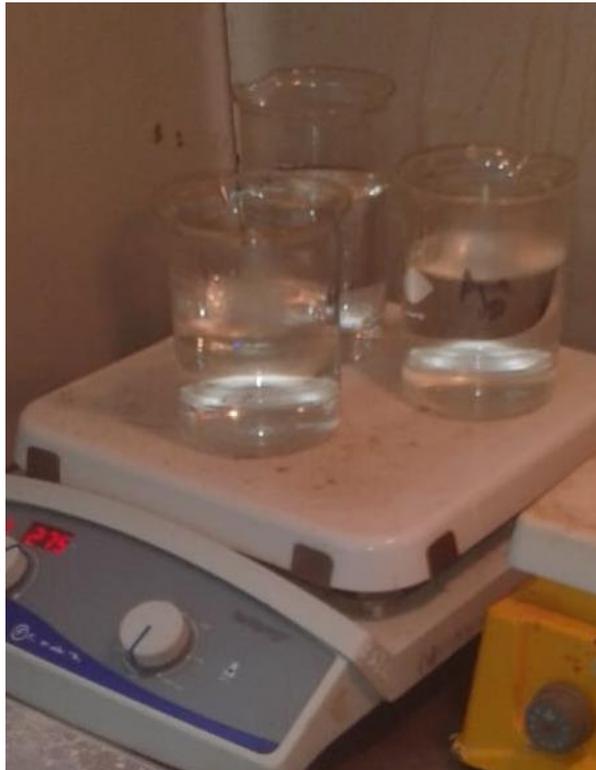


Figura 11. Concentración de las muestras

d. Extracción y medición espectrofotométrica

Con una probeta graduada se transfirió los 100 ml de concentrado a un embudo de separación. Para el blanco se midió 100 ml de agua destilada.

Se añadió a la muestra y al blanco, 5 ml de solución buffer hardness 1 de HACH, el pH de la muestra debe ser de 10 ± 0.2 . Después de agitar 15 segundos se adiciona 1 sobre de fenol 1 (4-aminoantipirina) de HACH en cada embudo, agitando hasta

disolver, lo mismo se realizó al añadir 1 sobre de fenol 2 (ferricianuro de potasio, $K_3[Fe(CN)_6]$), en éste paso se permitió el desarrollo del color. Enseguida, se agregó 25 ml de cloroformo (CH_3Cl), tapando y agitando vigorosamente durante 25 segundos, despresurizando el embudo, y se dejó en reposo por 5 minutos para que se separen las fases, los reactivos se indican en la Figura 12.

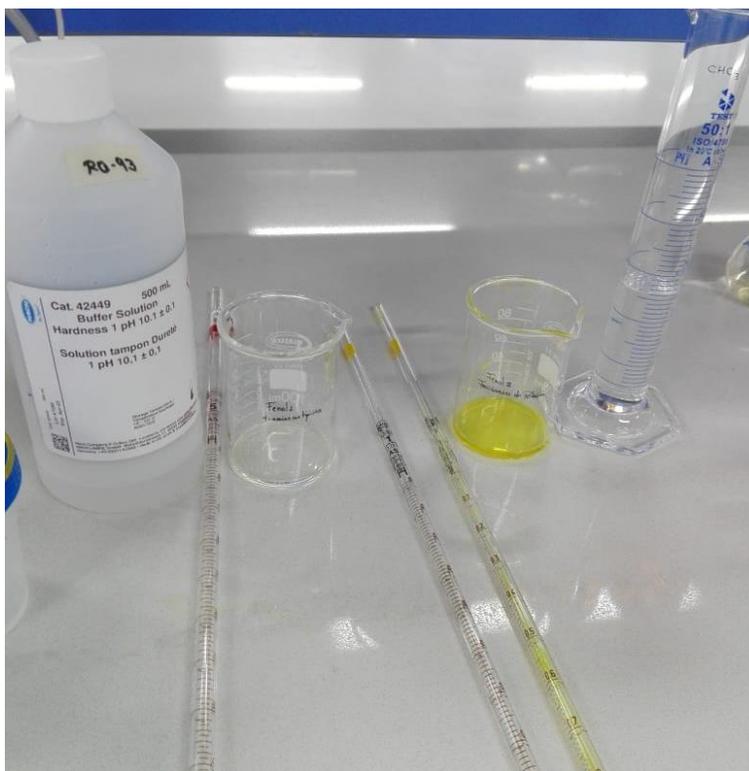


Figura 12. Solución buffer, fenol 1, fenol 2, cloroformo

Mientras eso ocurre, se encendió el espectrofotómetro con la adición de cloroformo en la celda de cuarzo de 1 cm de paso de luz, como se observa en la Figura 13, más adelante, se recogió el extracto de cloroformo en vasos de precipitación de 50 ml.

Finalmente, se midió la absorbancia de cada muestra a una longitud de onda igual a 460 nm.



Figura 13. Espectrofotómetro UV-Vis, Marca Thermo Scientific™

3.4.2. Medición de conductividad

Se encendió la unidad de medición, sumergiendo la sonda al menos de 5 a 7 cm de la punta en la solución de la muestra, y moviendo ligeramente la sonda para eliminar las burbujas de aire atrapadas en la celda de conductividad. Una vez que la lectura se estabilizó, se logró conocer el valor de la conductividad en $\mu\text{S}/\text{cm}$ (micro Siemens por centímetro).

El equipo de medición de la conductividad es un conductímetro marca Boeco Germany y modelo CT-480, como se puede observar en la Figura 14.



Figura 14. Conductímetro Marca Boeco Germany, Modelo CT-480

3.4.3. Medición de temperatura

La medición de la temperatura se realizó in situ, que no aplica procedimientos de almacenamiento y preservación (Vives, 2003), introduciendo directamente el termómetro de mercurio de vidrio en el cuerpo de agua (Figura 15), bajo el método de termometría en grados Celsius.



Figura 15. Termómetro de mercurio de vidrio

3.4.4. Medición de pH

Se calibró el equipo diariamente, para confiabilidad de los resultados. Para la medición del pH, se enjuagó el electrodo con agua destilada y se secó al mismo tiempo con papel absorbente, introduciendo el electrodo de 2 a 3 cm de la punta en la solución de la muestra, se presiona la tecla Measure, permitiendo que la lectura se estabilice, y se observó en la pantalla el valor del pH adimensional, como se observa en la Figura 16.

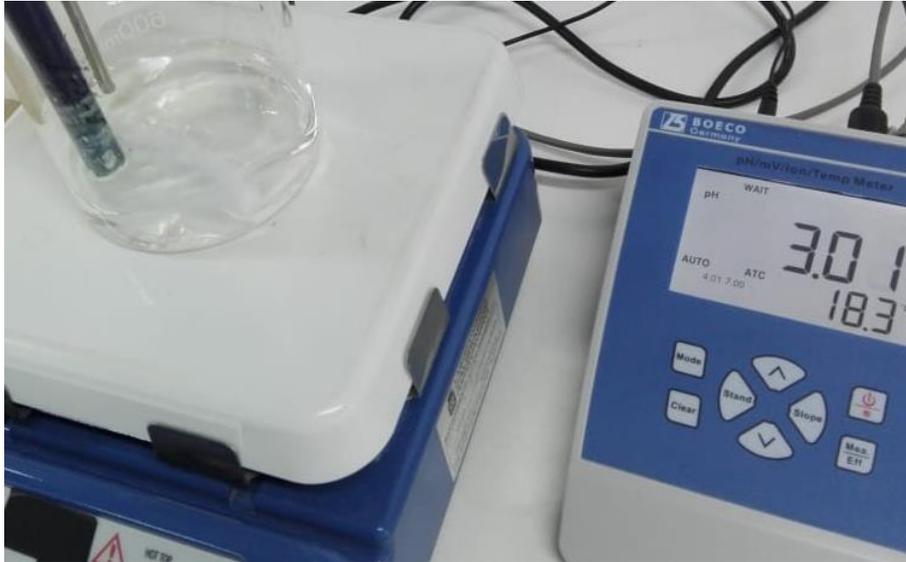


Figura 16. Ph-metro Marca Boeco Germany, Modelo BT-675

3.5. Diseño experimental

Para el diseño experimental se determinaron las siguientes variables:

Variable de respuesta: Concentración de fenoles.

Factores: Concentración de H_2O_2 , Concentración de Fe^{2+} , tiempo de reacción.

Se llevaron a cabo 3 relaciones de interacción entre el agente oxidante (H_2O_2) y el catalizador ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), que se aplicaron en 3 tiempos diferentes, y para confiabilidad en los resultados cada tratamiento se hizo por triplicado, resultando un total de 27 tratamientos.

La tecnología se desarrolla a escala de laboratorio, así también, las variables que se mantienen fijas involucra la temperatura de reacción a temperatura ambiente, presión atmosférica, agitación de aproximadamente 200 rpm en el interior

del reactor Batch y pH igual a 3 ± 0.01 . La tabla 9, indica cada uno de los ensayos que se debe realizar.

Tabla 9

Diseño experimental para el proyecto

N° ensayo	Factor de Control		Tiempo (min)	Factor de Respuesta
	Agente oxidante	Catalizador		Concentración de Fenoles (mg/l)
	H ₂ O ₂ (ml)	FeSO ₄ •7H ₂ O (ml)		
1	5	1	20	X ₁
2	5	1	30	Y ₁
3	5	1	60	Z ₁
4	5	1	20	X ₂
5	5	1	30	Y ₂
6	5	1	60	Z ₂
7	5	1	20	X ₃
8	5	1	30	Y ₃
9	5	1	60	Z ₃
10	7.5	1	20	X ₄
11	7.5	1	30	Y ₄
12	7.5	1	60	Z ₄
13	7.5	1	20	X ₅
14	7.5	1	30	Y ₅
15	7.5	1	60	Z ₅
16	7.5	1	20	X ₆

CONTINÚA 

17	7.5	1	30	Y ₆
18	7.5	1	60	Z ₆
19	10	1	20	X ₇
20	10	1	30	Y ₇
21	10	1	60	Z ₇
22	10	1	20	X ₈
23	10	1	30	Y ₈
24	10	1	60	Z ₈
25	10	1	20	X ₉
26	10	1	30	Y ₉
27	10	1	60	Z ₉

La última columna corresponde a la variable dependiente (concentración de fenoles) y se concluye en el análisis de resultados.

3.6. Desarrollo experimental

3.6.1. Reactivo Fenton

Los reactivos que se emplean en éste procedimiento son de grado ACS, para la solución buffer se utiliza ácido acético glacial 99.8 % y acetato de sodio anhidro, y para preparación del Fenton se utiliza peróxido de hidrógeno al 50% y sulfato de hierro II heptahidratado con rango de porcentaje de ensayo >99.0 %.

a. Cálculos para la preparación de la solución buffer (ácido acético y acetato de sodio)

Las disoluciones amortiguadoras, reguladoras, buffer o tampón son aquellas que presentan la propiedad de no sufrir variaciones apreciables en su pH al añadir cantidades moderadas de ácido, base o al diluir (Granados, 2014), en éste caso se conforma por una mezcla binaria de un ácido débil y una sal del mismo ácido proveniente de la base fuerte.

Volumen de Ácido acético 99.8% para preparar 0.1 L 0.0558 Molar

En base a la concentración inicial del ácido acético que es igual a 99.8%, la densidad igual a 1.05 g/ml y el peso molecular de 60.05 g/mol, se procede a obtener su concentración en molaridad, de la siguiente manera:

$$\frac{99.8 \text{ g } \acute{a}c. \text{ ac}}{100 \text{ g sln}} * \frac{1.05 \text{ g sln}}{1 \text{ ml sln}} * \frac{1000 \text{ ml sln}}{1 \text{ L sln}} * \frac{1 \text{ mol } \acute{a}c. \text{ ac}}{60.05 \text{ g } \acute{a}c. \text{ ac}} = 17.4504 \text{ M}$$

A continuación, aplicamos la ecuación de disoluciones líquido – líquido, para preparar un volumen de 100 ml de ácido acético y obtener la nueva concentración molar.

$$C_c * V_c = C_D * V_D$$

Ecuación 1. Ecuación de disolución líquido – líquido

En donde:

C_c = Concentración inicial (concentrado), M

V_c = Volumen inicial (concentrado), ml

C_D = Concentración final (diluido), M

V_D = Volumen final (diluido), ml

Aplicando:

$$C_c * V_c = C_D * V_D$$

$$V_c = \frac{0,0558 \text{ mol/L} * 100 \text{ mL}}{17,4504 \text{ mol/L}} = 0.32 \text{ mL}$$

Masa de acetato de sodio para preparar 0.1 L de solución 0.025 Molar

Se aplica la ecuación de la molaridad para determinar la masa de acetato de sodio a pesar, empleando el peso molecular igual a 82.0343 g/mol y el volumen de la solución que se desea obtener que es de 0.1 L.

$$M = \frac{m \text{ st, g}}{PM \text{ st} * V \text{ sln}}$$

Ecuación 2. Ecuación de la molaridad

En donde:

M = Molaridad, mol/L

m_{st} = masa del soluto (acetato de sodio), g

PM_{st} = peso molecular del soluto (acetato de sodio), g/mol

V_{sln} = Volumen solución, L

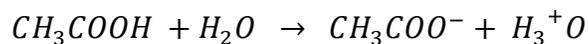
Aplicando:

$$M = \frac{m_{st, g}}{PM_{st} * V_{sln}}$$

$$m_{st, g} = 0.025 \text{ mol/L} * 82.0343 \text{ g/mol} * 0.1 \text{ L} = 0.2051 \text{ g. NaOAc}$$

Sistema de ácido acético y acetato de sodio

Constitución:



En el equilibrio y tomando en cuenta la constante de disociación del ácido acético igual a 1.76×10^{-5} , se tiene:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3^+O]}{[AH]}$$

Ecuación 3. Expresión de la constante de acidez

En donde:

K_a : Constante de acidez, adimensional

$[A^-]$ = Concentración del ácido conjugado

$[H_3^+O]$ = Concentración de iones hidronio

$[AH]$ = Concentración del ácido genérico en disolución acuosa

Aplicando:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3^+O]}{[AH]}$$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3^+O]}{[CH_3COOH]} = 1.76 \times 10^{-5}$$

Considerando la expresión de la obtención de moles de un producto:

$$n = \frac{m_{st}}{PM_{st}}$$

Ecuación 4. Expresión para hallar el número de moles de un soluto

En donde:

n: Cantidad de moles de un soluto, mol

m_{st}: Masa del soluto, g

PM_{st}: Peso molecular del soluto, g/mol

Según Sorensen en 1909 introdujo el concepto de pH con el objeto de simplificar el manejo de concentraciones de protones y lo definió como el logaritmo decimal cambiado de signo de la concentración de protones (López, 2019).

$$pH = -\log[H^+]$$

Ecuación 5. Expresión para calcular el pH

En donde:

pH: Medida de acidez de una disolución, adimensional

[H⁺]: Concentración de iones hidrógeno, M

Si el pH es igual a 3, que es el valor constante de acidez con el que se va a trabajar durante la aplicación del Fenton en los tratamientos, entonces:

$$pH = -\log[H^+] \text{ o } [H_3^+O]$$

$$[H_3^+O] = \text{antilog}^{-pH} = \text{antilog}^{-3} = 0.001 \text{ mol/L}$$

Reemplazando la Ec. 4 y 5 en la Ec. 3, se obtiene lo siguiente:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3^+O]}{[CH_3COOH]} = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$\frac{K_a}{[H_3^+O]} = \frac{\frac{m_{CH_3COO^-}}{PM_{CH_3COO^-} * V_{sln}}}{\frac{m_{CH_3COOH}}{PM_{CH_3COOH} * V_{sln}}}$$

$$\frac{\eta_{CH_3COO^-}}{\eta_{CH_3COOH}} = \frac{1.76 \times 10^{-5}}{0.001} = 0.0175$$

Y considerando la Ec. 2 de la ecuación de molaridad, se tiene:

$$\frac{M_{CH_3COO^-} * V_{CH_3COO^-}}{M_{CH_3COOH} * V_{CH_3COOH}} = 0.0175$$

$$\frac{0.025 * V_{CH_3COO^-}}{0.05589 * V_{CH_3COOH}} = 0.0175$$

$$\frac{V_{CH_3COO^-}}{V_{CH_3COOH}} = 0.03912$$

$$\frac{V_{CH_3COOH}}{V_{CH_3COO^-}} = \frac{25.56ml}{1ml}$$

Se obtiene la relación en volumen que se debe colocar en cada uno de los tratamientos, es decir, 25.56 ml de ácido acético con respecto a 1 ml de acetato de sodio, para mantener el valor de pH óptimo durante el proceso Fenton igual a 3.

b. Cálculos para la preparación de disoluciones de agente oxidante (H₂O₂) y catalizador (FeSO₄•7H₂O)

De acuerdo con estudios anteriores, Tapia, et. al. (2012) y Torres, F. (2010) determinaron que las mejores concentraciones de catalizador y agente oxidante que degradan en mayor cantidad la materia orgánica en general, presente en aguas residuales, son la de 1 mM de FeSO₄•7H₂O y 50 mM de H₂O₂, respectivamente. Éstos resultados favorables, se consideran para el desarrollo del proceso Fenton, con el objetivo de disminuir la concentración de fenoles en el agua de río Cutuchi. A continuación, se aplica factores de conversión para conocer la cantidad en masa y el volumen que se debe medir para la preparación adecuada de las disoluciones de FeSO₄•7H₂O y H₂O₂, respectivamente.

Cantidad de agente oxidante (H₂O₂)

Se parte de la concentración propuesta de 50 mM, y se utiliza el peso molecular del peróxido de hidrógeno igual a 34 g/mol, y se calcula:

$$\frac{50 \text{ mM } H_2O_2}{L} * \frac{1 \times 10^{-3} \text{ mol}}{1 \text{ mM}} * \frac{34 \text{ g } H_2O_2}{1 \text{ mol}} = 1.7 \text{ g } H_2O_2$$

Se aplica la ecuación de la densidad media, para conocer la cantidad de volumen que se debe tomar del envase del reactivo, a partir de la masa calculada.

$$\rho = \frac{m}{v}$$

Ecuación 6. Expresión de la densidad media

En donde:

ρ : Densidad media, ($\frac{g}{ml}$)

m : Masa del peróxido de hidrógeno, g

v : Volumen de peróxido de hidrógeno, ml

Aplicando:

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{1.7 \text{ g}}{1.195 \text{ g/ml}} = 1.422 \text{ ml}$$

$$1.422 \text{ ml } H_2O_2 * \frac{250 \text{ ml af}}{1000 \text{ ml}} = 0.355 \text{ ml}$$

\therefore volumen de H₂O₂ que se tomó del envase y se aforó a 250 ml en el balón aforado

Cantidad del catalizador ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)

Se considera la misma propuesta investigativa de concentración igual a 1 mM, y se utiliza el peso molecular del peróxido de hidrógeno igual a 278.01 g/mol, y se calcula:

$$\frac{1 \text{ mM } FeSO_4 \cdot 7H_2O}{L} * \frac{1 \times 10^{-3} \text{ mol}}{1 \text{ mM}} * \frac{278.01 \text{ g } FeSO_4 \cdot 7H_2O}{1 \text{ mol}} =$$

$$= 0.278 \text{ g } FeSO_4 \cdot 7H_2O$$

$$0.278 \text{ g } FeSO_4 * \frac{100 \text{ ml af}}{1000 \text{ ml}} = 0.0278 \text{ g } FeSO_4$$

Cantidad de $FeSO_4$ que se tomó del envase y se aforó a 100 ml en un balón aforado.

3.6.2. Determinación de la curva de calibración

Una curva de calibración es la representación gráfica de una señal que se mide en función de la concentración del analito (fenol). Esta recta $y = mx + b$, se construye midiendo la absorbancia de una serie de puntos experimentales de concentración perfectamente conocidos, los puntos se definen por la variable en el eje "x" (variable independiente) que corresponde a la concentración de fenol y la variable en el eje "y" (variable dependiente) que representa la absorbancia, como se ve en la Figura 17 (Environovalab, 2007).

La ecuación de la recta con un R cuadrado cercano a 1 corrobora la linealidad de la recta para un resultado más confiable y permitirá conocer la concentración de

cada tratamiento después de aplicar el proceso Fenton reemplazando el valor de las absorbancias generadas respectivamente.

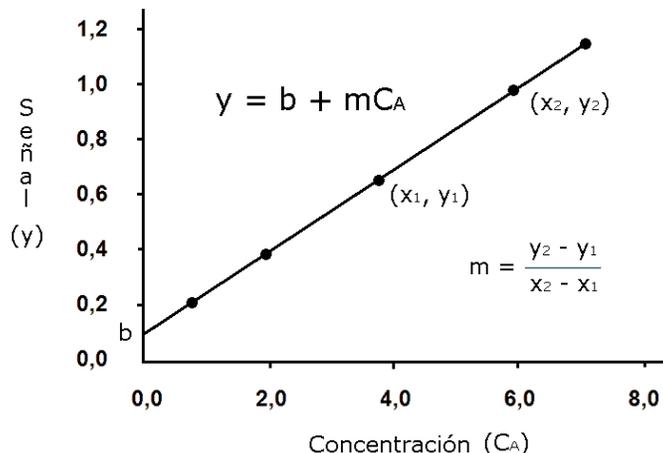


Figura 17. Modelo de la curva de calibración
Fuente: (Nayeb, Salahshoor, Afshar-Taromi, & Shariatinia, 2011)

Se preparó un patrón de fenol a partir de la solución estándar de fenol de HACH, concentración igual a 1000 mg fenol/L, colocando 1 ml en un balón aforado de 100 ml y se aforó con agua destilada.

Del patrón se preparó 5 puntos con concentraciones diferentes, de acuerdo con la Tabla 10. Cada uno se colocó y aforó en balones de 100 ml, a su vez el blanco es agua destilada. Finalmente, se midió la absorbancia correspondiente con cada concentración, siguiendo el procedimiento del literal d del punto 3.4.1, como se observa en la Figura 18. Se realiza 1 curva de calibración por día, en total 4 hasta obtener un R^2 confiable.

Tabla 10*Preparación de estándares de calibración*

N°	Volumen a tomar Solución patrón (ml)	Volumen de aforo (ml)	Concentración de Fenol (mg/l)
1	Agua destilada	100	0
2	0.5	100	0.05
3	1	100	0.1
4	1.5	100	0.15
5	2.5	100	0.25
6	5	100	0.5

Fuente: (Environovalab, 2007)

**Figura 18.** Medición de la absorbancia de los 5 estándares de calibración elaborados

3.6.3. Proceso Fenton

a. Ajuste de acidez en las muestras

El pH es una de las variables que más influye en la reacción Fenton, siendo el más óptimo igual a 3, debido a la formación del radical hidroxilo que va a permitir la mayor degradación de los contaminantes orgánicos presentes en el agua (Rubio et al., 2014). A pH mayor a 3, los iones de hierro precipitan en forma de hidróxidos como $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y a su vez a un pH menor a 3, se forma un ion inactivo H_3O_2^+ (Olah, Prakash, Wade, Molnár, & Williams, 2009).

En base a los cálculos realizados, se realizó por separado las soluciones de ácido acético y acetato de sodio, con sus respectivas concentraciones molares, como se observa en la Figura 19. El buffer se preparó en base a la relación en volumen de ácido acético (0.05584 M) con respecto al acetato de sodio (0.0250 M), es decir, la cantidad de 25.56 ml de ácido acético y 1 ml de acetato de sodio.



Figura 19. Solución de ácido acético 0.0558 M y acetato de sodio 0.025 M

b. Tratamiento de oxidación avanzada Fenton

Para cada tratamiento se obtuvieron volúmenes de muestra de 100 ml que se colocaron en un sistema Batch con agitación constante, de 200 - 300 rpm. En primer lugar, se reguló el nivel de pH a 3 con la solución buffer preparada en el inciso anterior, en todos los tiempos se debe verificó que el valor no cambie radicalmente, para ello se colocó la unidad de medición de pH en una pared del reactor, de modo que no interfiere con el agitador magnético dispuesto en su interior, según la Figura 20. En caso, de que el pH cambie, se agregó solución de ácido fosfórico al 10%.

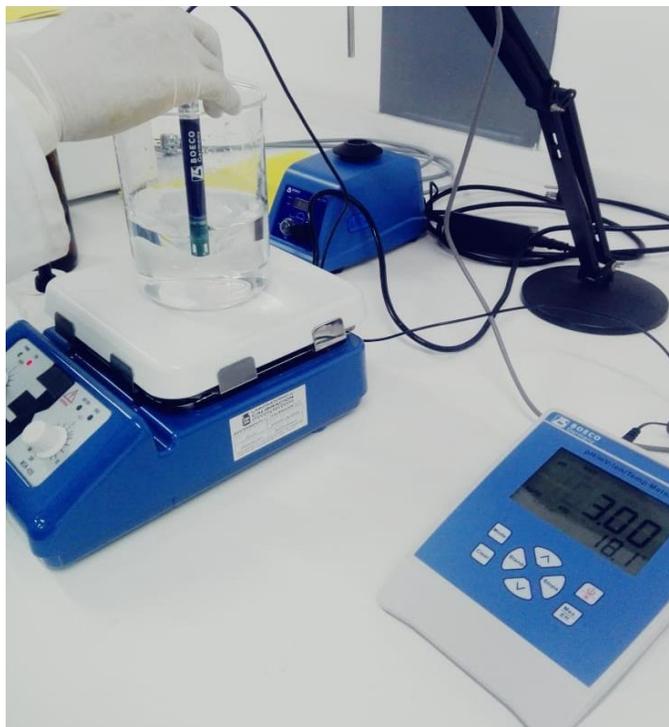


Figura 20. Regulación de la acidez a 3 con el buffer

La dosis de catalizador, solución de sulfato ferroso heptahidratado (1 mM) y del agente oxidante, solución de peróxido de hidrógeno (50 mM) se añadieron de

acuerdo a los valores señalados (Tabla 9), donde se indica las relaciones en volumen entre ellos, de 1:5 – 1:7.5 – 1:10 respectivamente, en tres tiempos diferentes de 20, 30 y 60 minutos, con tres repeticiones en cada tiempo para confiabilidad en los resultados y su interpretación.

Para añadir el reactivo Fenton como tal, se emplearon pipetas volumétricas para colocar el volumen necesario en el acople al reactor Batch que son vasos de precipitados de 600 ml, según la Figura 21. Al terminar cada tiempo, se verificó el pH y se midió la conductividad posterior al tratamiento según la Figura 22.



Figura 21. Reacción de oxidación avanzada en reactor Batch



Figura 22. Medición del pH a los tiempos: 20, 30 y 60 minutos

Se siguió de inmediato con el literal d del punto 3.4.1 para extraer y medir la absorbancia en el espectrofotómetro, después de cada tratamiento y repetición efectuada, como se observa en la Figura 23. Con los valores de la absorbancia obtenidos, se reemplazó en la ecuación de la curva de calibración para calcular el valor de la concentración de fenoles en ppm, de las muestras después de cada tratamiento.

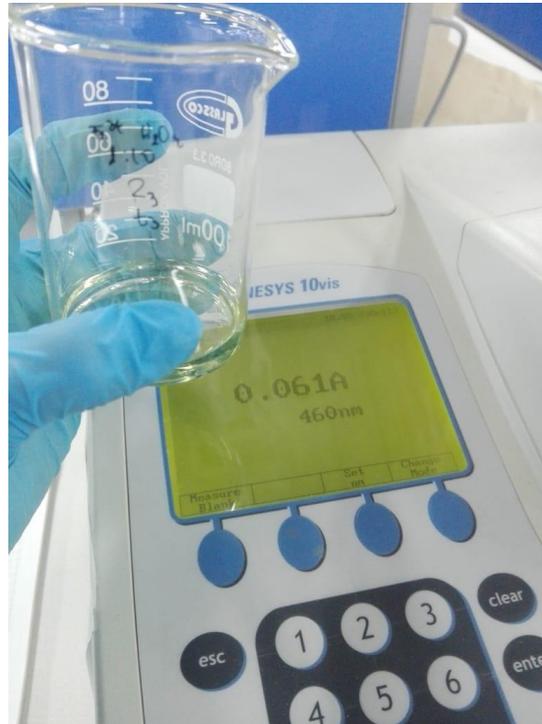


Figura 23. Medición de la absorbancia de las muestras post tratamiento

3.6.4. Cálculo de la eficiencia de remoción de fenoles

La expresión correspondiente a la eficiencia de remoción de carga contaminante en un sistema de tratamiento de aguas residuales, como se indica en la Ecuación 7 (Lin, Lan, & Shu, 2012), misma que se utiliza para determinar la eficiencia de la remoción en la composición de fenoles de los distintos tratamientos:

$$ER(\%) = \left(\frac{S_o - S_f}{S_o} \right) \times 100$$

Ecuación 7. Ecuación para determinación de la eficiencia de remoción

En donde:

$ER(\%)$: Eficiencia de remoción (%)

S_0 : Carga contaminante de entrada (mg/L)

S_f : Concentración después del tratamiento (mg/L)

3.7. Análisis estadístico

El análisis de la varianza (ANOVA) es una técnica estadística que analiza si dos variables, es decir, la variable de respuesta y los factores de control, son independientes o no, en resumen, si existe relación entre ellas, si hay diferencias significativas en el valor de la primera según el valor que tome la segunda o si el factor de control influye en la variable de respuesta (Tapia Torres, 2016).

Se empleó el ANOVA para determinar las diferencias significativas en el grado de descontaminación al variar los factores como la dosis de peróxido de hidrógeno, dosis de sulfato ferroso heptahidratado y el tiempo de reacción, éste análisis estadístico se lo realizó a través del software Statgraphics, versión libre, y la metodología de superficie de respuesta para obtener los parámetros óptimos que caracterizan el proceso de remoción de fenoles, como principal variable de respuesta. Y, por lo tanto, el problema a resolver al encontrar el mejor ajuste a los resultados del desarrollo experimental.

3.8. Análisis económico del proceso oxidación avanzada Fenton

La estimación de costos para la implementación de la tecnología propuesta tomando como base el volumen de 1 litro de agua contaminada a tratar, se realizó

en función de los costos de los reactivos utilizados durante la relación 1:5 de $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$, que sigue el mismo desarrollo experimental en las siguientes relaciones analizadas, previo al tratamiento y posterior al mismo, multiplicando por el número total de tratamientos al final.

El análisis se planteó sobre el análisis de las cotizaciones solicitadas a proveedores especializados en venta de productos químicos, se considera el sencillo diseño del reactor Batch puesto que es el eje principal donde se aplica el reactivo Fenton y a partir del cual se controlan las variables fijas de pH, además donde se realiza la adición de reactivos y la agitación constante de 200-300 rpm.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN Y DISCUSIONES

Este apartado recoge los resultados de la concentración de fenoles en el agua del río Cutuchi, pre y post tratamiento con reactivo Fenton para alcanzar el AOP sobre dichos fenoles. Esto se realizó con la técnica analítica de espectrofotometría UV-Vis, eficiencia de la remoción de fenoles, análisis estadístico de los factores de control con respecto al factor de respuesta, y el análisis económico del proceso Fenton.

4.1. Parámetros generales

La caracterización química inicial consistió en el análisis de 4 parámetros de una muestra de agua del río Cutuchi, los parámetros observados se detallan en la Tabla 11. La concentración inicial de fenoles es de 0.134 mg/L, valor que se obtuvo del informe de resultados emitido por el Laboratorio Environovalab Cía. Ltda., que puede ser corroborado en el documento Anexo al presente trabajo de titulación.

Tabla 11

Caracterización inicial del agua del río Cutuchi

Parámetro	Unidad	Valor obtenido
Fenoles	mg/L	0.134
Conductividad	μS/cm	439.7
Temperatura	°C	18.3

CONTINÚA 

pH	-	7.47
----	---	------

De acuerdo a la Tabla 11, el parámetro fuera de la norma corresponde a la concentración de fenoles, que presenta la Figura 24, los valores analizados de la concentración inicial de fenoles en el agua del río Cutuchi en comparación con los límites máximos permisibles establecidos en el Anexo 1 del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA, 2015).

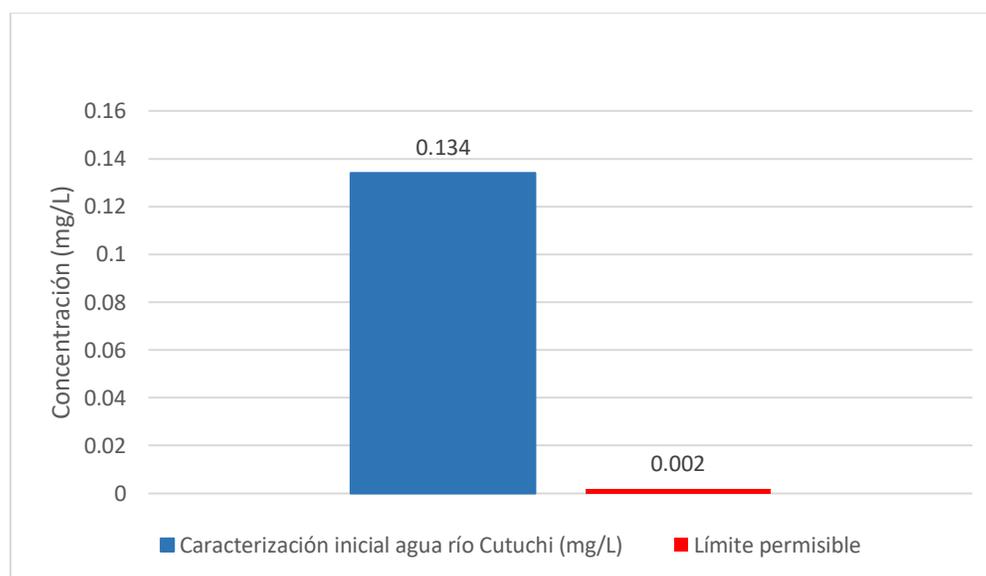


Figura 24. Comparación de valores analizados con los límites permisibles

De acuerdo a la Tabla 14 de la Normativa de Calidad Ambiental de Descarga de Efluentes: Recurso Agua, del Libro VI, Anexo 1 (TULSMA, 2015), expresa que los factores indicativos de contaminación (concentración presente/ valor de fondo) genera un valor de 67, lo que significa que la concentración presente es superior en 67 veces lo permitido, a su vez, éste valor es mayor a 10.0, con grado de

perturbación igual a 3, que establece que existe una perturbación muy severa, evidenciando el incumplimiento de la normativa nacional por parte de las comunidades aledañas al río, debido a las descargas directas de aguas residuales y la ausencia de plantas de tratamiento para cuidar las mismas.

4.2. Curva de calibración

La lectura de la absorbancia de los 5 puntos de concentraciones conocidas y el blanco se observa a continuación.

Tabla 12

Valores de la absorbancia obtenidos para cada concentración

N°	Concentración de Fenol (mg/l)	Absorbancia
1	0	0.02
2	0.05	0.086
3	0.1	0.129
4	0.15	0.172
5	0.25	0.258
6	0.5	0.475

De la tabla 12, cada concentración de fenol con su respectivo valor de absorbancia, permitieron representar la curva de calibración que muestra la ecuación de la recta de regresión y el coeficiente de correlación (R^2), como se puede observar en la Figura 25, y en la Ecuación 8, el valor del R^2 es 0.9975, que al ser

un valor próximo a 1 permite deducir que la ecuación es confiable y que permitirá la determinación de la concentración de fenoles en mg/L posterior a la aplicación de los tratamientos.

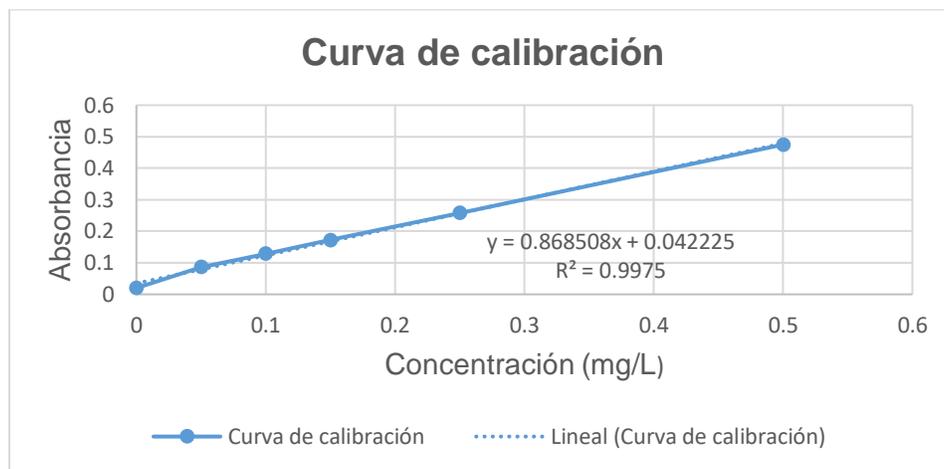


Figura 25. Curva de calibración a partir de los patrones establecidos

$$y = 0.868508 x + 0.042225$$

Ecuación 8. Ecuación de la curva de calibración

En donde:

y : Absorbancia (adimensional)

x : Concentración de fenoles ($\frac{mg}{L}$)

4.3. Resultados de la aplicación del reactivo Fenton

Se procedió a aplicar el reactivo Fenton, de acuerdo a la resolución de las Ecuaciones 6, 7 y 8, y en base a las diferentes relaciones (v/v) con tres repeticiones

para los tiempos: 20, 30 y 60 minutos, los resultados obtenidos se representan a continuación.

Tabla 13

Concentración de fenoles en ppm

N° ensayo	Factor de Control		Tiempo (min)	Factor de Respuesta
	Agente oxidante	Catalizador		Concentración de Fenoles (mg/l)
	H ₂ O ₂ (ml)	FeSO ₄ •7H ₂ O (ml)		
1	5	1	20	0.0389
2	5	1	30	0.0378
3	5	1	60	0.0113
4	5	1	20	0.0343
5	5	1	30	0.0239
6	5	1	60	0.0158
7	5	1	20	0.0308
8	5	1	30	0.0205
9	5	1	60	0.0274
10	7.5	1	20	0.0043
11	7.5	1	30	0.0124
12	7.5	1	60	0.0089
13	7.5	1	20	0.0089
14	7.5	1	30	0.0135
15	7.5	1	60	0.0055
16	7.5	1	20	0.0055

CONTINÚA



17	7.5	1	30	0.0078
18	7.5	1	60	0.0055
19	10	1	20	0.077
20	10	1	30	0.0447
21	10	1	60	0.0170
22	10	1	20	0.0758
23	10	1	30	0.0701
24	10	1	60	0.0401
25	10	1	20	0.0782
26	10	1	30	0.0597
27	10	1	60	0.0216

La experimentación que presenta la mayor remoción de fenoles es el ensayo 10 con una concentración de 0.0044 mg/L, la cual determina la relación y condición más óptima de reacción que es: relación 7.5:1 (v/v) de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ en un tiempo de reacción de 20 minutos.

4.3.1. Relación Fenton 5:1, R_1

En la aplicación de la relación Fenton 5:1 (v/v) de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$, en los tiempos t_1 , t_2 y t_3 de 20, 30 y 60 minutos, respectivamente, se realiza 3 repeticiones consecutivas en cada uno de los tiempos. Los resultados se presentan en la Tabla 14:

Tabla 14

Relación 5:1 (H₂O₂: Fe²⁺) para los tiempos: 20, 30 y 60 minutos

Tiempo (min)	Repetición	Absorbancia	Concentración de fenoles (mg/L)	Porcentaje de remoción (%)	Desviación estándar	Promedio porcentaje remoción (%)
20	1	0.076	0.0389	70.9701	0.0033	74.1294
	2	0.072	0.0343	74.4030		
	3	0.069	0.0308	77.0149		
30	1	0.075	0.0378	71.7816	0.0092	79.5301
	2	0.063	0.0240	82.1129		
	3	0.06	0.0205	84.6957		
60	1	0.052	0.0113	91.5832	0.0083	86.4176
	2	0.056	0.0159	88.1394		
	3	0.066	0.0274	79.5301		

En el tiempo de 20 minutos existió disminución de la concentración de fenoles, desde un valor inicial de 0.134 mg/L, a un valor promedio de 0.0347 mg/L, es decir, un porcentaje de remoción igual a 74.13%. En el tiempo de 30 minutos, la concentración de fenoles se redujo de 0.134 mg/L a 0.0205 mg/L de la remoción más elevada en éste tiempo con 84.69% y un promedio de 79.53% de remoción en las tres repeticiones. Finalmente, en el tiempo de 60 minutos se consiguió una remoción de 0.12 mg/L del valor inicial en promedio, y un porcentaje de remoción igual 86.42%.

El ensayo con el mejor rendimiento fue el 3 de la Tabla 13, correspondiente a la repetición 1 del tiempo 3, con una dosificación de 5:1 (v/v) de H_2O_2 : Fe^{2+} y tiempo de reacción igual a 60 minutos, mientras que el ensayo de menor rendimiento es el 1, correspondiente a la repetición 1 del tiempo 1, con una dosificación de 5:1 (v/v) de H_2O_2 : Fe^{2+} y tiempo de reacción igual a 20 minutos (Figura 26). En éste caso se indica que mientras mayor tiempo de reacción mejor resulta el tratamiento, sin embargo, se demuestra también que no necesariamente deben ser mayores las dosis del reactivo Fenton ya que éstos resultados representan la dosificación mínima en la experimentación.

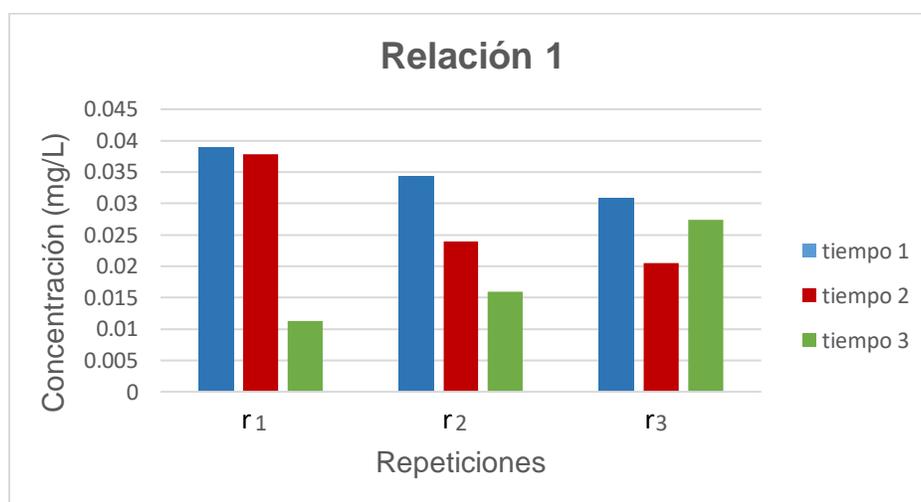


Figura 26. Concentración de fenoles para la relación 1

4.3.2. Relación Fenton 7.5:1, R_2

Se realizó la aplicación de la relación Fenton 7.5:1 (v/v) de H_2O_2 : Fe^{2+} , en los tiempos t_1 , t_2 y t_3 de 20, 30 y 60 minutos, respectivamente, con 3 repeticiones consecutivas en cada uno de los tiempos, según la Tabla 15.

Tabla 15

Relación 7.5:1 (H₂O₂: Fe²⁺) para los tiempos: 20, 30 y 60 minutos

Tiempo (min)	Repetición	Absorbancia	Concentración de fenoles (mg/L)	Porcentaje de remoción (%)	Desviación estándar	Promedio porcentaje remoción (%)
20	1	0.046	0.0044	96.7488	0.0037	94.74
	2	0.052	0.0113	91.5832		
	3	0.047	0.0055	95.8879		
30	1	0.053	0.0124	90.7223	0.0031	91.583
	2	0.054	0.0136	89.8613		
	3	0.049	0.0078	94.166		
60	1	0.05	0.009	93.3051	0.002	95.027
	2	0.047	0.0055	95.8879		
	3	0.047	0.0055	95.8879		

En el tiempo 1, se logró remover alrededor de 0.13 mg/L, desde el valor inicial de 0.134 mg/L, representando el 94.74% de eficiencia en la remoción de fenoles. La remoción más elevada en el tiempo de 30 minutos fue de 94.16% con un promedio de 91.58% de remoción en las tres repeticiones. Es evidente que el mayor valor promedio de las eficiencias de remoción de fenoles constituye para el tiempo 3 de 60 minutos con el valor de 95.02%.

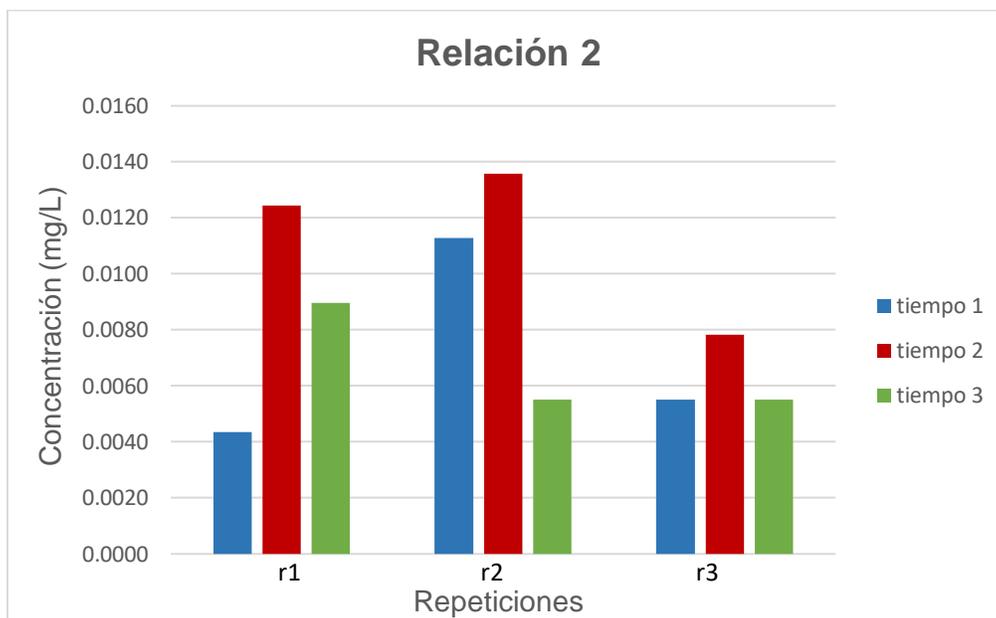


Figura 27. Concentración de fenoles para la relación 2

De la relación 2 (Figura 27) se consiguió resultados más bajos de concentración respecto a la relación 1, lo que representa los valores más eficientes y óptimos en lo referente a la remoción de fenoles. El ensayo 10 de la Tabla 13, muestra el mejor porcentaje de remoción de fenoles, igual a 96.74%, que corresponde a la repetición 1 del tiempo 1, con una dosificación de 7.5:1 (v/v) de H_2O_2 : Fe^{2+} y tiempo de reacción igual a 20 minutos, a su vez el ensayo 14 presenta el menor porcentaje de remoción, con valor de 89.86%, correspondiente a la repetición 2 del tiempo 2, con una dosificación de 7.5:1 (v/v) de H_2O_2 : Fe^{2+} y tiempo de reacción igual a 30 minutos. Ésta relación indica que en menor tiempo de reacción se genera el mejor tratamiento, consecuentemente, la dosis del reactivo Fenton es mayor para los resultados obtenidos en la experimentación.

4.3.3. Relación Fenton 10:1, R₃

En la aplicación de la relación Fenton 10:1 (v/v) de H₂O₂: Fe²⁺, se realizó 3 repeticiones consecutivas en los tiempos t₁, t₂ y t₃ de 20, 30 y 60 minutos, respectivamente, los resultados se reportan en la Tabla 16.

Tabla 16

Relación 10:1 (H₂O₂: Fe²⁺) para los tiempos: 20, 30 y 60 minutos

Tiempo (min)	Repetición	Absorbancia	Concentración de fenoles (mg/L)	Porcentaje de remoción (%)	Desviación estándar	Promedio porcentaje remoción (%)
20	1	0.109	0.077	42.5097	0.0012	42.5097
	2	0.108	0.0759	43.3706		
	3	0.11	0.0782	41.6488		
30	1	0.081	0.0447	66.616	0.0128	56.5717
	2	0.103	0.0701	47.6753		
	3	0.094	0.0597	55.4238		
60	1	0.057	0.017	87.2785	0.0122	80.391
	2	0.077	0.0401	70.0597		
	3	0.061	0.0217	83.8348		

Existen valores bajos de eficiencia alcanzados en el tiempo 1 de 20 minutos, con un valor promedio de 42.51% en la remoción de fenoles, además el promedio de remoción en el tiempo de 30 minutos es ligeramente superior al tiempo 1 con un valor de 56.57%, en el tiempo de 60 minutos se consiguió una remoción de 0.11

mg/L respecto al valor inicial igual a 0.134 mg/L, generando un valor de remoción promedio igual 80.39%, recalcando que éste tiempo presenta el mejor porcentaje de remoción de los tres tiempos en dicha relación.

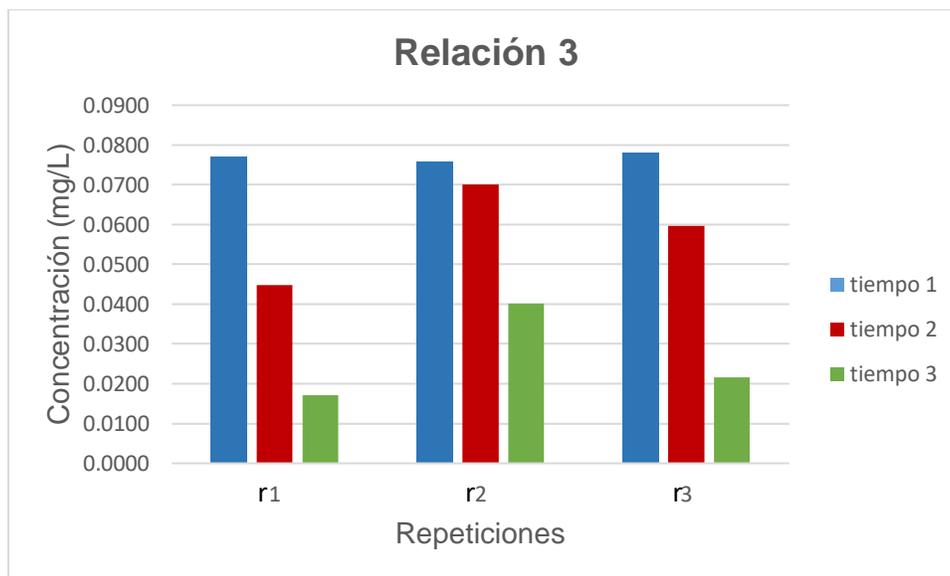


Figura 28. Concentración de fenoles para la relación 3

Existe disminución de la concentración de fenoles en proporción directa a los tiempos empleados para la reacción de AOP (Figura 28). El ensayo con el mejor rendimiento fue el 21 de la Tabla 13, correspondiente a la repetición 1 del tiempo 3, con una dosificación de 10:1 (v/v) de H_2O_2 : Fe^{2+} y tiempo de reacción igual a 60 minutos, mientras que el ensayo de menor rendimiento es el 25, correspondiente a la repetición 3 del tiempo 1, con una dosificación de 10:1 (v/v) de H_2O_2 : Fe^{2+} y tiempo de reacción igual a 20 minutos. En éste caso se indica que mientras mayor tiempo de reacción mejor resulta el tratamiento, a su vez, se muestra también que éste caso empleó la dosificación máxima en la experimentación.

4.3.4. Comparación general

La Figura 29 plasma los promedios de remoción de las tres relaciones aplicadas después de las 3 repeticiones, la eficiencia graficada se calculó en base al valor de la concentración inicial de fenoles igual a 0.134 mg/L y el valor de la concentración final promedio después de los tres tiempos desarrollados experimentalmente, como se puede apreciar en la Tabla 17.

Tabla 17

Valores de la eficiencia de remoción de fenoles obtenidas

Relación Fenton	Eficiencia de remoción (%)
R1	86.34
R2	95.00
R3	80.37

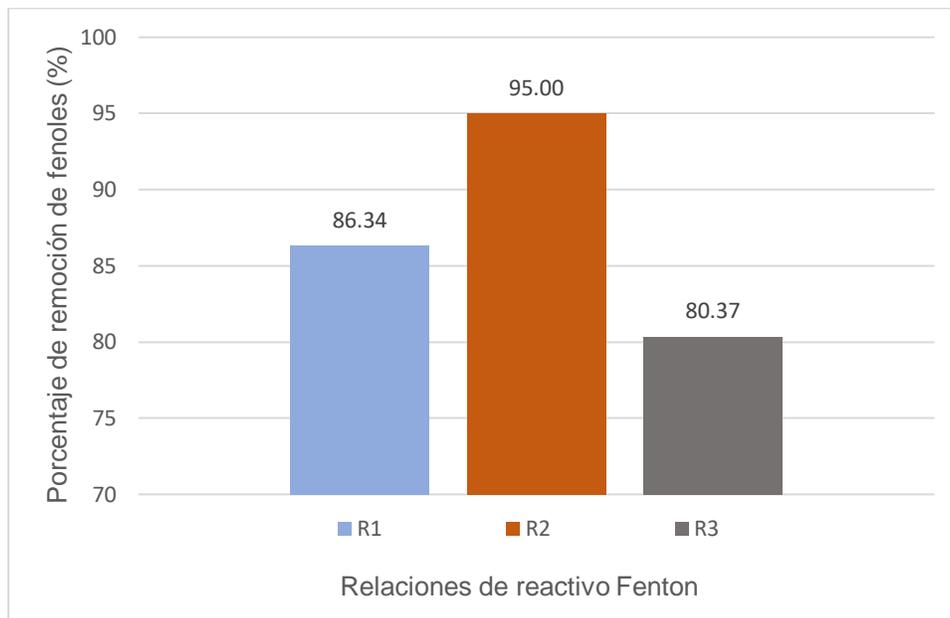


Figura 29. Comparación general de las relaciones Fenton aplicadas

Los valores indican la variación en la eficiencia de remoción de fenoles entre cada relación Fenton aplicada, siendo éstos valores de 86.34, 95.00 y 80.37%, respectivamente, sin embargo, se obtuvo mejores resultados experimentales con la relación 2, correspondiente a la dosificación de 7.5:1 (v/v) de H_2O_2 : Fe^{2+} , en condiciones de presión y temperaturas ambientales y medio ácido, con agitación constante (Sistema Batch), que permitieron conseguir la mayor remoción de fenoles en el agua de río Cutuchi.

Una comparación importante que permite corroborar los resultados obtenidos se define en el estudio sobre el tratamiento de aguas residuales de industrias y fábricas, desarrollado por Tapia y colaboradores (2016) en donde se trabaja en condiciones ambientales, pH aproximado de 3 y velocidad de agitación igual a 200 rpm y se obtuvieron valores óptimos de trabajo similares para remoción de

hidrocarburos en general, con una relación Fenton 10:1 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$) y tiempo de reacción que varía de 5 a 60 minutos, adquiriendo una eficiencia en la remoción que va de 90 a 98%, según el tipo de contaminante.

4.3.5. Efecto de la variación en la conductividad

Se realizó la medición de la conductividad después de los tratamientos realizados a las muestras, con el uso del conductímetro se señaló un valor final de la conductividad igual a $116.20 \mu\text{S}/\text{cm}$, con una diferencia de $323.50 \mu\text{S}/\text{cm}$ del valor medido inicialmente de $439.7 \mu\text{S}/\text{cm}$, que se puede observar en la Tabla 11. Con éste valor se demuestra la presencia inicial de una alta cantidad de materia orgánica e iones orgánicos disueltos en el agua del río Cutuchi, que mientras se va aplicando el proceso de oxidación avanzada (POA), proceso Fenton, va disminuyendo considerablemente la cantidad de iones orgánicos presentes, debido a la acción del radical hidroxilo por descomposición del peróxido de hidrógeno en presencia del ion ferroso como catalizador, que ataca a dichos iones, reduciendo de esa manera el valor de la conductividad en el agua ya que la concentración de iones disueltos es directamente proporcional a la conductividad (Flores, 2017).

4.4. Análisis estadístico ANOVA

Los resultados del ANOVA para analizar la influencia significativa de los factores de control sobre la variable de respuesta se efectuó a través del software versión libre STATGRAPHICS, empleando los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio, los mismos se observan a continuación.

4.4.1. Análisis de varianza para concentración de fenoles

Tabla 18

Análisis de Varianza para Concentración de Fenoles

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Relación Ag.Ox: Cat	0.00255393	1	0.00255393	22.97	0.0001
B: Tiempo	0.00221334	1	0.00221334	19.90	0.0003
AA	0.00627482	1	0.00627482	56.42	0.0001
AB	0.00090333	1	0.00090333	8.12	0.0102
BB	0.00001034	1	0.00001034	0.09	0.7637
Bloques	0.00007797	2	0.00003898	0.35	0.7087
Error total	0.00211293	19	0.00011120	-	-
Total (corr)	0.0149811	26	-	-	-

Fuente: (Statgraphics, 1980)

La tabla ANOVA (Tabla 18) prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, se tiene 4 efectos con un valor-P menor que 0.05, esto muestra que son

significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%. Además, se obtuvo el valor del estadístico R-Cuadrada indicando un buen ajuste del modelo, con un 85.8961% de la variabilidad en Concentración de Fenoles, valor que indica que es un diseño experimental confiable con un error estándar del 0.0105455%, donde la diferencia es mínima entre la respuesta observada y la respuesta predicha, éstos valores se aprecian en la Tabla 19.

Tabla 19

Resultados de la regresión obtenida

R-Cuadrada	85.8961%
Error estándar del estimado	0.0105455%

Fuente: (Statgraphics, 1980)

4.4.2. Modelo estadístico

La ecuación de regresión del modelo que se ajustó correctamente al diseño factorial 3 x 3 con 3 repeticiones, viene dada por:

$$C = 0.238804 - 0.0660892 * A + 0.000331496 * B + 0.00517422 * A^2 - 0.000166718 * A * B + 0.00000455556 * B^2$$

Ecuación 9. Ecuación del modelo ajustado para la concentración de fenoles

Fuente: (Statgraphics, 1980)

En donde:

A: Relación del Agente Oxidante: Catalizador (v/v)

B: Tiempo (minutos)

C: Concentración de Fenoles (mg/L)

La ecuación 9 permite predecir la concentración de fenoles en una relación de agente oxidante: catalizador y tiempos diferentes a los establecidos en la experimentación.

4.4.3. Diagrama de Pareto Estandarizada

El Análisis de Pareto es un procedimiento estadístico que busca descubrir desde un análisis de reportes de efectos, cuáles son los que más influyen en una variable de respuesta, en orden decreciente de importancia (Statgraphics, 1980).

En la Figura 30 se visualizan 4 efectos de los factores de control relativamente significativos, es decir, que influyen de manera directa sobre la variable de la concentración de fenoles, entre ellos se encuentran: Efecto cuadrático del factor A, el factor A, el factor B, y la interacción entre el factor A y el factor B, donde A implica la relación del Agente Oxidante: Catalizador y B es el tiempo. La línea vertical que permite detectar la correlación significativa de cada efecto está basada en el estadístico de Durbin-Watson determinado en el análisis de varianza con un valor igual a 2.11.

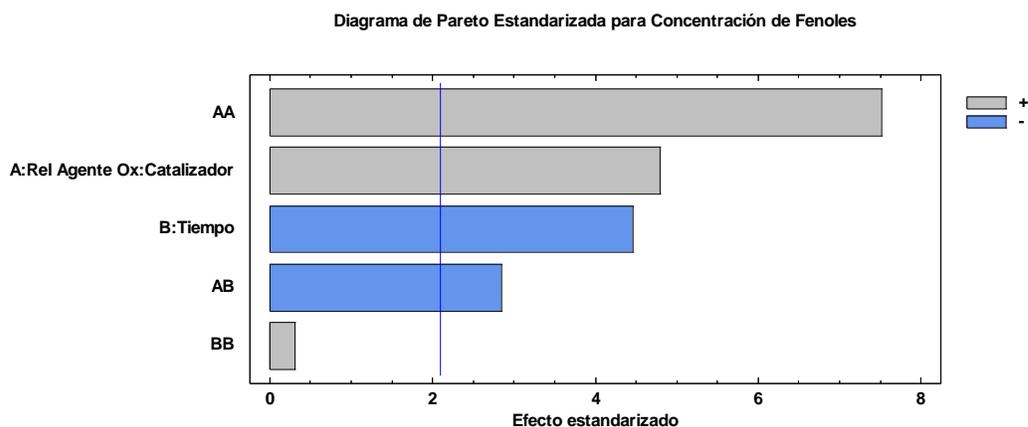


Figura 30. Diagrama de Pareto Estandarizada
Fuente: (Statgraphics, 1980)

4.4.4. Gráfico de Efectos Principales

En la Figura 31 se plasma la forma en que los efectos principales de los factores experimentales como la relación del agente oxidante: catalizador y el tiempo, influyen en la concentración de los fenoles independientemente. En la sección izquierda se observa que a mayor relación Fenton la concentración de los fenoles es elevada, y viceversa, sin embargo, existe un punto medio entre ambas relaciones que genera la concentración mínima de fenoles requerida en el agua igual a 7.35:1 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$). Así también, en la parte derecha de la gráfica se percibe claramente que a un tiempo de reacción igual a 20 minutos la concentración de fenoles es alta, mientras disminuye el tiempo parcialmente se genera la menor concentración de fenoles requerida, llegando a un tiempo óptimo de 60 minutos.

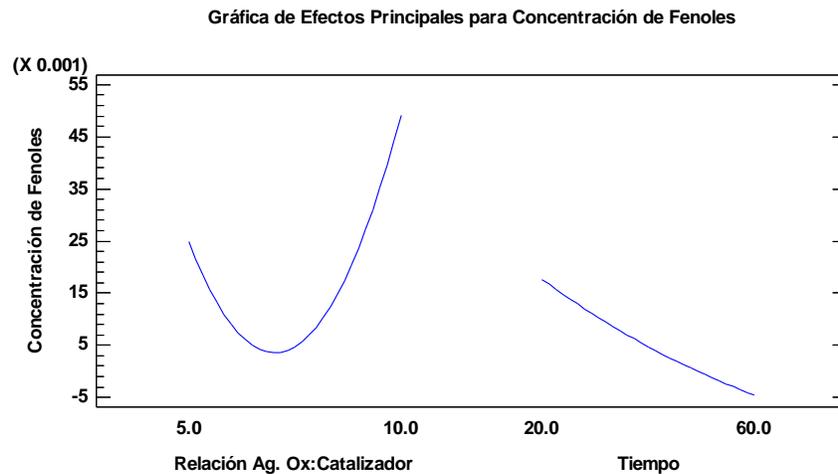


Figura 31. Gráfica de Efectos Principales
Fuente: (Statgraphics, 1980)

4.4.5. Gráfica de Interacción

Se presenta la ilustración de cada una de las interacciones entre dos factores de control, en la Figura 32, donde el orden de interacción es igual a 2, se deduce que el factor tiempo y el factor relación Ag. Ox: Catalizador son importantes, ya que en el primer caso a mayor tiempo de reacción mejor remoción de fenoles, así también se observa que un valor medio en la relación Fenton produce el mismo efecto, es decir, la mínima concentración de fenoles requerida en el agua de río.

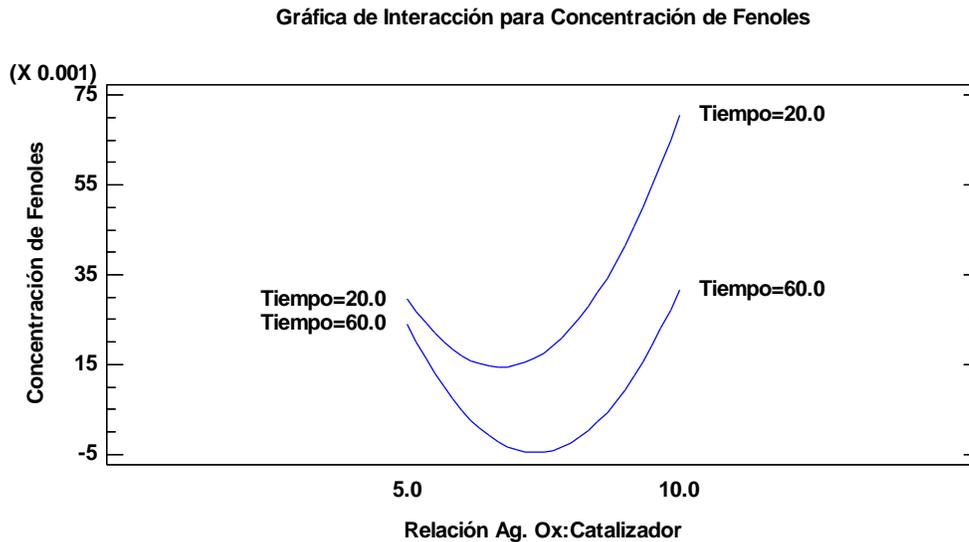


Figura 32. Gráfica de Interacción
Fuente: (Statgraphics, 1980)

4.4.6. Superficie de Respuesta

Según la Figura 30 del Diagrama de Pareto se observó la existencia de un efecto cuadrático en el factor A (AA), esto causó la estimación de la superficie de respuesta al exhibir la curvatura parecida a una colina, un valle, una cresta, entre otros, como se visualiza en la Figura 33, donde la cresta de la curvatura tiende hacia abajo, es decir, está representada por el color plomo en el rango de concentraciones mínimas de fenoles, -0.01 a 0.002 ppm, simultáneamente en la Figura 34 que expresa los contornos de la superficie de respuesta se corrobora de mejor manera que el rango con la menor concentración de fenoles se da en la relación Fenton entre 6.5 y 8.5 y en el tiempo de 40 a 60 minutos; mientras que los rangos que se alejan de esos puntos constituyen valores mayores de concentración de fenoles.

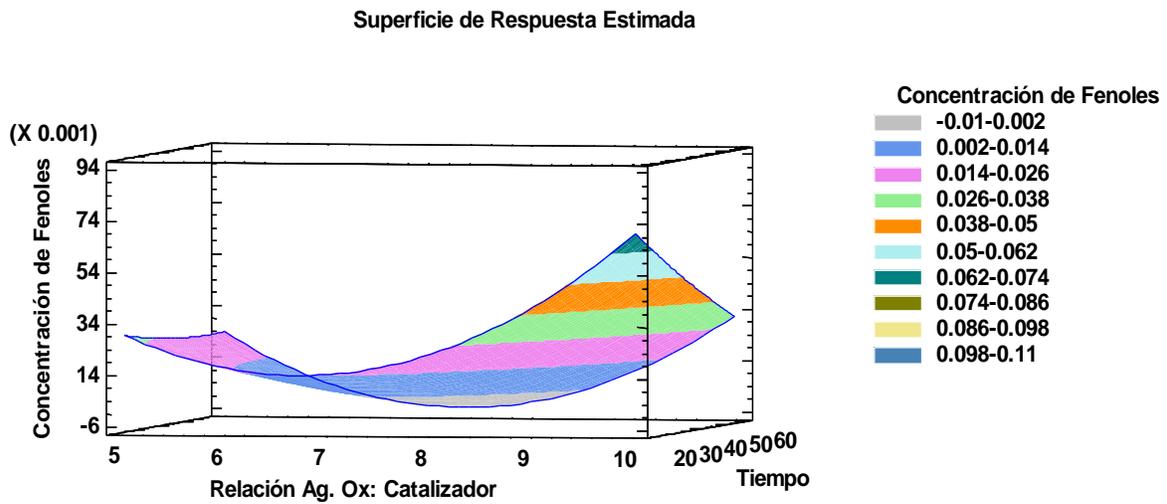


Figura 33. Superficie de Respuesta Estimada
Fuente: (Statgraphics, 1980)

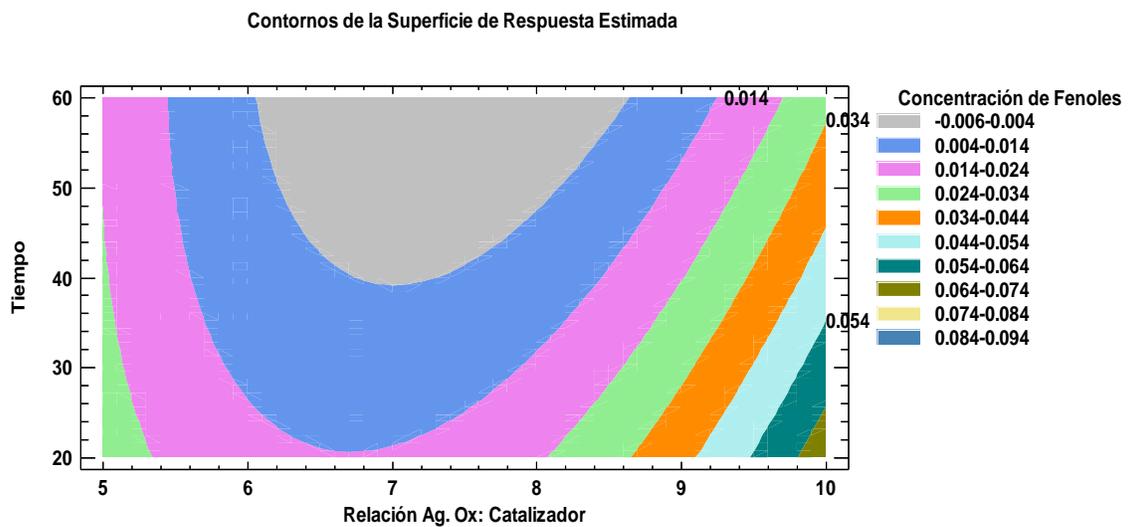


Figura 34. Contornos de la Superficie de Respuesta Estimada
Fuente: (Statgraphics, 1980)

4.4.7. Optimización

El objetivo de la optimización (Tabla 20) es determinar los valores óptimos de los factores experimentales que influyen significativamente en la variable de

respuesta, de tal modo que en el software Statgraphics se empleó la opción de minimización de la variable a ser medida (Concentración de Fenoles) para obtener las mejores condiciones de los factores de control (Relación Ag. Ox: Catalizador y Tiempo) que me permitan alcanzar una mínima concentración de fenoles en agua, en éste caso se tiene la relación óptima de 7.34928:1 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$) y el tiempo óptimo igual a 60 minutos.

Tabla 20

Factores establecidos y valores óptimos

Factor	Establecimiento
Relación Ag. Ox: Catalizador	7.34928
Tiempo	60.00

Fuente: (Statgraphics, 1980)

4.5. Estimación de costos del proceso de oxidación avanzada Fenton

Se recolectó un volumen total de muestra de agua de río Cutuchi igual a 35 L en 35 botellas de vidrio de color ámbar de volumen de 1 L, según se especifica en el procedimiento de análisis de fenoles.

Para mantener las muestras de agua en un pH igual a 4 para su correcta preservación antes del análisis de fenoles, así como la preparación de la solución búfer para mantener el pH igual a 3, dentro del reactor Batch, se empleó ácido acético glacial (CH_3COOH) de grado ACS al 99.8%, acetato de sodio anhidro (CH_3COONa) de grado ACS y ácido fosfórico (H_3PO_4) diluido al 10%.

Se empleó peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 50% de Merck como agente oxidante en su participación con un catalizador de hierro soluble en agua, en éste caso, sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) de grado ACS, que generan el radical hidroxilo $\text{OH}\cdot$, formado por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en medio ácido y es el segundo compuesto con potencial de oxidación más fuerte después del flúor (Tabla 4).

Para la cuantificación inicial de fenoles en el agua de río Cutuchi, se procedió a enviar la muestra de 1 L de agua del río Cutuchi para análisis de fenoles en el Laboratorio Environovalab Cía. Ltda., con acreditación No. SAE LEN 18-040 mediante la técnica analítica de espectrofotometría UV-Vis (Anexo 1).

Para la cuantificación de fenoles en el agua de río Cutuchi posterior a los tratamientos se utilizó la técnica analítica de espectrofotometría UV-Vis, con el espectrofotómetro UV-Vis, Marca Thermo Scientific™, Modelo Genesys 10 UV-Vis y se aplicó el método colorimétrico de la 4 amino-antipirina por destilación y extracción con cloroformo (Environovalab, 2007). De tal manera que el procedimiento de extracción de fenoles requirió el uso de 35 sachet de HACH de fenol 1 (4 amino-antipirina), fenol 2 (ferricianuro de potasio), respectivamente, solución búfer hardness 10 ± 0.1 y cloroformo grado analítico al 99.8%.

De acuerdo a las casas comerciales NOVACHEM, ELICROM, MERCK y laboratorio acreditado ENVIRONOVALAB Cía. Ltda., los precios de análisis y compra en base a la presentación mínima de los productos son:

Tabla 21*Inversión económica de los análisis y reactivos empleados*

Producto	Cantidad	Concentración (%)	Casa Comercial	Precio de Venta (USD)	Precio total (USD)
Botellas ámbar vidrio	35	-	La Casa del Químico	0.95	33.25
Ácido acético glacial ACS 2.5 L	1	99.80	Novachem	46.81	46.81
Acetato de sodio anhidro ACS (g)	7.179	-	Novachem	1.44	10.33
Ácido fosfórico diluido (mL)	11.75	10.00	La Casa del Químico	0.35	4.11
Peróxido de hidrógeno (mL)	0.36	50.00	Merck	0.1	0.03
Sulfato ferroso heptahidratado ACS (500 g)	1	-	Novachem	45.09	45.09
Sachet Fenol 1	35	-	Elicrom	1.16	40.75
Sachet Fenol 2	35	-	Elicrom	0.64	
Solución búfer hardness (100 mL)	1	-	Elicrom	25.20	25.20

CONTINÚA

Cloroformo (L)	1.2	99.80	Novachem	71.74	86.09
Análisis	Cantidad		Laboratorio	Precio	Precio
	de	Técnica Analítica	Acreditado	de	Total
	Muestras			Venta	
Fenoles	1	Espectrofotometría	Envirnovalab	19.0	19.0
		UV-Vis			
Costo total del proceso					333.18

El costo total de la aplicación del reactivo Fenton para un total de 35 litros de muestra de agua de río Cutuchi, genera un gasto de \$333.18 (Tabla 27), es decir, que el valor por litro es de 9.52 USD/L. Además, que los reactivos se encuentran comercialmente accesibles y en concentraciones significativamente altas, suficientes para remover la mayor cantidad de fenoles presentes.

CAPÍTULO V

5.1. Conclusiones

- El río Cutuchi se encuentra contaminado con fenoles, y no cumple con la normativa ambiental vigente, debiéndose a descargas de aguas residuales sin tratamiento.
- La concentración inicial de fenoles antes del tratamiento con reactivo Fenton es 0.134 mg/L, que es 67 veces mayor al valor permitido según la Normativa de Calidad Ambiental: Recurso Agua.
- En base a literatura previa se trabajó con agente oxidante 50 mM y catalizador 1 mM con relaciones (v/v, H₂O₂: Fe²⁺): 5:1, 7.5:1 y 10:1; reportados como mejores resultados para reactivo Fenton, la aplicación de los tratamientos con réplicas en los tiempos: 20, 30 y 60 minutos determinaron que la condición experimental 7.5:1 (H₂O₂: Fe²⁺) resultó la más eficiente para remover la mayor cantidad de fenoles en el agua de río.
- El AOP empleado por reactivo Fenton tiene un limitado poder de degradación que se demuestra en el desarrollo de la investigación. Siendo el máximo poder de degradación del 96.75% que corresponde al tratamiento 10 en la tabla del diseño experimental.
- De lo anterior, se removieron los fenoles totales de las muestras del agua del río Cutuchi alcanzando una concentración mínima de 0.0043 mg/L, se concluye que la concentración todavía es 2.15 veces mayor que el valor permitido en el Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria del Ministerio del Ambiente.

- El análisis de varianza aplicado a los datos de concentración de fenoles en el agua de río estudiada permitió concluir que existe una diferencia significativa entre el valor óptimo del tiempo de reacción hallada experimentalmente, mientras que la relación Fenton no posee diferencia significativa.
- Los valores óptimos teóricos de reactivo Fenton obtenidos fueron de 7.35:1 (v/v, H₂O₂:Fe²⁺) y tiempo de reacción de 60 minutos, para alcanzar la mínima concentración de fenoles en el agua.
- El costo total aproximado de la aplicación del tratamiento con reactivo Fenton fue de 333.18 USD equivalente a un costo de 9.52 USD/L de muestra tratada.

5.2. Recomendaciones

- Para una mayor efectividad en los tratamientos se recomienda establecer como punto de comparación las temporadas, y las condiciones climáticas en que se toma la muestra para un mejor análisis en el proceso de degradación de fenoles.
- Como un estudio complementario para los Procesos de Oxidación Avanzada aplicada a éste tipo de agua contaminada con compuestos orgánicos tóxicos, se recomienda evaluar un nuevo factor y determinar eficiencias de remoción, así como la velocidad de agitación y la utilización de un mayor tiempo de reacción.
- Emplear balones de 3 bocas de fondo plano para que exista facilidad en la adición de los reactivos, verificación del pH y conductividad de la muestra tratada.
- Mejorar el equipamiento de laboratorios, para la utilización de técnicas más sensibles, como la cromatografía de gases, cromatografía líquida de alta eficiencia u otras, que permitan determinar de manera más detallada la composición inicial de muestras de agua, para establecer técnicas que permitan la remoción de contaminantes de manera más puntual.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agrocalidad, E. (2015). *Instructivo para Toma de Muestra de Aguas*. Quito.
- Arenas, I., & López, J. L. (2004). *Espectrofotometría De Absorción*. Instituto de Biotecnología, 2, 20–40.
- Arévalo, C. (2016). *Influencia del tiempo de residencia y densidad de corriente en la reducción de arsénico de efluentes artificiales líquidos mediante el proceso de electrocoagulación*. UNT, 1, 10–25.
- Barbusinsky, K. (2009). *Fenton Reaction - Controversy Concerning the Chemistry*. Institute of Water and Wastewater Engineering, 16(3), 347–356.
- Bustamante, M. (2012). *Diagnóstico preliminar de la Contaminación en el Río Cutuchi y Propuesta de un Sistema de Depuración para las Aguas Residuales de la Ciudad de Salcedo*. Quito: Pontificia Universidad Católica del Ecuador.
- Caselles, M. J., Gómez, M. R., Molero, M., & Sardá, J. (2015). *Química aplicada a la Ingeniería*. Recuperado el 10 de agosto de 2019. Obtenido de https://docit.tips/download/quamica-aplicada-a-la-ingenieraapdf_pdf
- Chulluncuy, N. (2011). *Tratamiento de agua para consumo humano*. San Marcos: Universidad Mayor de San Marcos, (29), 153–170.
- Corella, W. (2018). *Evaluación de lodos activados y oxidación avanzada Fenton para la remoción de materia orgánica del río Machángara*. Quito: Universidad de las Américas.
- El Comercio, E. (2016). *Río Cutuchi, una de las preocupaciones de Latacunga y Salcedo*. El Comercio, (1), 1–2. Salcedo.
- Enciclopedia Medioambiental, A. (2018). *La molécula del agua*. Recuperado el 25

de septiembre de 2019. Obtenido de https://www.ambientum.com/enciclopedia_medioambiental/aguas/La_molecula_del_agua.asp

Environovalab, Q. (2007). *Procedimiento Operativo Estándar de Ensayo de Fenoles*. 1–7.

EPA, U. S. (1978). *Method 420.1: Phenolics (Spectrophotometric, Manual 4-- AAP With Distillation)*. , Pub. L. No. 420.1, 1.

Fernández, A. (2012). *El agua: un recurso esencial*. Química Viva, 11(3), 147–170.

Flores, N. (2017). *Degradación de contaminantes de aguas residuales de la producción de aceite de oliva mediante procesos electroquímicos de oxidación avanzada*. Barcelona: Universidad de Barcelona.

Galárraga, R. (2019). *Informe Nacional sobre la Gestión del Agua en el Ecuador*. Quito. Recuperado el 15 de julio de 2019. Obtenido de

<https://www.cepal.org/DRNI/proyectos/samtac/InEc00100.pdf>

Geo Ecuador, E. (2008). *Informe sobre el Estado del Medio Ambiente*. Recuperado el 20 de julio de 2019. Obtenido de <https://biblio.flacsoandes.edu.ec/catalog/resGet.php?resId=41444>

Gil, M., Soto, M., Usma, J., & Gutiérrez, O. (2012). *Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos*. Producción Mas Limpia, 7(2), 52–73.

Granados, E. (2014). *Soluciones Buffer- Amortiguadoras*. Escuela de Ciencias Agrícolas, Pecuarias y Del Medio Ambiente, 1, 1–7.

Guevara, P., & Estrella, B. (2011). *Análisis de Hidrocarburos de Petróleo en Agua Mediante Cromatografía de Gases*. Quito: Escuela Politécnica del Ejército.

Haber, F., & Weiss, J. (1934). *The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by*

iron salts. Royal Society, 147(861), 332–351.

Instituto Geográfico Militar, E. (2019). *Carta topográfica: Latacunga*. Recuperado el 18 de Agosto de 2019.

Obtenido de http://www.igm.gob.ec/work/files/cartabase/enie/ENIEIII_E4.htm

INEN, I. E. de N. *Norma Técnica Ecuatoriana. Agua, Calidad del Agua, Muestreo, Manejo y Conservación de Muestras*. , Pub. L. No. 2169:2013, 2 (2013).

Lara, R. (2005). *Recursos Hídricos y Contaminación de la Cuenca del Río Cutuchi*. Grupo de Trabajo en Páramos del Ecuador (GTP), 2–21.

Lin, X., Lan, C., & Shu, W. (2012). *Treatment of Landfill Leachate by Subsurface-Flow Constructed Wetland: A Microcosm Test*. School of Life Sciences, 10, 1–8.

López, A. (2019, May 29). *S.P.L. Sørensen, el bioquímico danés creador del potencial de hidrógeno (pH)*. Química Ciencia, 1–2.

López, A., Cabrera, M., & Carrillo, Y. (2017). *Remoción de contaminantes orgánicos presentes en aguas residual doméstica mediante prototipo a escala de laboratorio*. Revista de Ciencias de La Vida, 2(26), 72–83.

Martínez, M. E. (2013). *Remediación de agua contaminada con petróleo utilizando pennisetum clandestinum como bioadsorbente*. Quito: Universidad Central del Ecuador.

Matute, F. (2019). *Ampliación de las redes de alcantarillado sanitario y nuevas redes de drenaje pluvial; y nueva planta de tratamiento de aguas residuales de la ciudad de Pujilí*. Recuperado el 18 de octubre de 2019. Obtenido de <https://www.municipiopujili.gob.ec/pujili/images/2017/esia.pdf>

Méndez, M., Alarcón, L., Sosa, M., & Rodríguez, P. (2011). *Determinación de hidrocarburos totales de petróleo (TPH) usando CG-FID en suelos de un patio*

- de tanques en desuso situado en Catia La Mar–Venezuela*. *Revista de Ciencia e Ingeniería*, 32(1), 10–32.
- Meyers, R. (2004). *Manual de Procesos de Refinación de Petróleo*. (M.-H. Interamericana, Ed. (Tercera). México, D.F.
- Molnar, J., Algbaba, J., Tubic, A., Kragulj, M., Maletic, S., & Dalmacija, B. (2015). *Groundwater Treatment using the Fenton process: Changes in Natural Organic Matter Characteristics and Arsenic Removal*. *Int. J. Environmental*, 9(2), 467–474.
- Muñoz, F., & Paredes, A. (2014). *Descontaminación de fenoles en el efluente de una refinería ecuatoriana, mediante el uso de ozono y combinaciones con peróxido de hidrógeno*. *EPN*, 34(1), 10–37.
- Munter, R. (2001). *Advanced Oxidation Processes – Current Status and Prospects*. *Estonian Acad. Sci.*, 50(2), 59–80.
- Olah, G., Prakash, S., Wade, K., Molnár, Á., & Williams, R. (2009). *Hypercaron Chemistry*. (Primera). Recuperado el 10 de agosto de 2019. Obtenido de https://books.google.com.ec/books?id=Ttg0Q1YHc_oC&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q&f=false
- OPS/CEPIS/PUB, L. (1995). *Análisis en Agua Potable y Residual por Espectrofotometría de Absorción Atómica*. Programa de Control de Calidad y Desarrollo de Laboratorios, 10, 5–20.
- Pawar, V., & Gawande, S. (2016). *Advancement in Fenton Process (AOPs) for Wastewater. A review*. *IJETR*, 5(2), 4.
- Peñarrieta, M., Tejada, L., Mollineda, P., Vila, J., & Bravo, J. (2014). *Phenolic compounds in Food*. *Revista Boliviana de Química*, 31(2), 68–81.
- Peralta, J. M. (2007). *Desarrollo de una tecnología empleando procesos electroquímicos de oxidación avanzada para la remoción de contaminantes*

orgánicos en agua. Cideteq.

Pons García, M. T. (1976). *Electro-oxidación de hidrazina en medio alcalino sobre electrodos de níquel y platino*. España: Universidad Complutense de Madrid.

Proyecto GEF Amazonas, O. (2006). *Visión Nacional para la Gestión Integrada de los Recursos Hídricos en la Cuenca del Río Amazonas*. Quito.

Rubio, A., Chica, E., & Peñuela, G. (2014). *Application of Fenton process for treating petrochemical wastewater*. Scielo, 16(2), 13.

Salas, G. (2010). *Tratamiento por Oxidación Avanzada (Reacción Fenton) de Aguas Residuales de la Industria Textil*. Revista Peruana de Química e Ingeniería Química, 13(1), 30–38.

Salas, G., & Ale, N. (2008). *Tratamiento de las aguas residuales de una refinería de petróleo por oxidación avanzada (AOX), usando el reactivo Fenton*. Revista Peruana de Química e Ingeniería Química, 11(2), 12–18.

Salomón, M., Guamán, C., Rubio, C., Galárraga, E., & Abraham, E. (2008). *Indicadores de uso del agua en una zona de los Andes centrales de Ecuador*. Revista Científica de Ecología y Medio Ambiente, 17(1), 3–10.

Santin, M., Moreno, J., Cisneros, M., & Aguilar, S. (2015). *Optimization for Fenton Process in Removal of COD for Landfill Leachate Treatment*. International Journal of Environmental Science and Development, 6(12), 5.

Sanz, J., Lombraña, I., & Luis, A. de. (2012). *Estado del arte en la oxidación avanzada a efluentes industriales: nuevos desarrollos y futuras tendencias*. UPV/EHU, 25–33.

SENPLADES, C. (2010). *Propuestas de Desarrollo y Lineamientos para el Ordenamiento Territorial*. Recuperado el 14 de noviembre de 2019. Obtenido <http://www.planificacion.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2012/08/Agenda-zona-3.pdf>

- Silva, E. (2000). *Preconcentración Selectiva De Fenoles Contaminantes Prioritarios Y Determinación Por Espectrofotometría Ultravioleta-Visible, Cromatografía Líquida De Alta Eficacia Y Cromatografía De Gases Y Espectrometría De Masas*. Madrid: Universidad Complutense de Madrid.
- Spiegel, J., & Maystre, L. (2013). *Control de la Contaminación Ambiental*. Enciclopedia De Salud Y Seguridad En El Trabajo, 30–50.
- Staicu, L., Van Hullebusch, E., Lens, P., Pilon, E., & Oturan, M. (2015). *Electrocoagulation of colloidal biogenic selenium*. Environmental Science and Pollution Research, 22(4), 3–13.
- Statgraphics, C. (1980). *STATGRAPHICS Centurion*. Princeton.
- Taco, M., & Mayorga, E. (2013). *Aplicación del proceso Fenton en la disminución de materia orgánica en aguas residuales de la industria termoeléctrica*. Quito: Universidad Central Del Ecuador, 2–15.
- Tapia, M. (2016). *Evaluación de la eficiencia de la remoción de hidrocarburos totales de lodos petrolizados empleando un procedimiento de oxidación química*. Quito: Escuela Politécnica Nacional.
- Tapia Torres, M. F. (2016). *Tratamiento de Aguas Contaminadas Con Hidrocarburos Por Medio de Procesos de Oxidación Avanzada y Biofiltros*. Quito: Universidad Central del Ecuador.
- TULSMA, R. del E. (2015). *Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua*. Quito.
- UNESCO, W. W. (2017). *Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo*. Recuperado el 4 de junio de 2019.
- Obtenido de <http://www.unesco.org/new/es/natural-sciences/environment/water/wwap/wwdr/>

UNESCO, & WWDR. (2018). *Soluciones Basadas en la Naturaleza para la Gestión del Agua*. Recuperado el 11 de julio de 2019. Obtenido de

<https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000261494>

Velásquez, A. (2017). *Contamination of soil and water by hydrocarbons in Colombia. Analysis of phytoremediation as a biotechnology strategy for recovery*. Revista de Investigación Agraria y Ambiental, 8(1), 1–10.

Villegas, M., Geissler, G., Handal, A., & González, E. (2003). *Inmovilización de una peroxidasa de chayote (Sechium edule) y su potencial aplicación en la remoción de sustancias fenólicas en aguas contaminadas*. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 19(2), 73–81.

Vives, J. B. (2003). *Manual de Técnicas Analíticas para la Determinación de Parámetros Físicoquímicos y Contaminantes Marinos (Aguas, Sedimentos y Organismos)*. Recuperado el 17 de octubre de 2019. Obtenido de <http://www.invemar.org.co/redcostera1/invemar/docs/7010manualTecnicasanaliticas..pdf>

Walling, C. (1975). *Fenton's reagent revisited*. Accounts of Chemical Research, 8(4), 125–131.

Wastewater, N. (2011). *Wastewater Solutions*. París.

Yáñez, G., & Vásquez, A. (2015). *Caracterización de los Parámetros Físicos y Químicos de los Efluentes de Agua al Río Cutuchi en el Sector Lasso Cantón Latacunga Provincia Cotopaxi, Período 2015*. Latacunga: Universidad Técnica De Cotopaxi.

Zaldumbide, J. (2016). *Selección entre un proceso de electrocoagulación y un proceso de electrocoagulación con Fenton para el diseño de una planta de tratamiento de aguas residuales provenientes de la Empresa Textil FABRINORTE CIA. LTDA*. Quito: Escuela Politécnica Nacional.

ANEXOS



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por la señorita: **Adriana Fernanda Jiménez Chicaiza.**

En la ciudad de Latacunga a los 08 días del mes de enero de 2020.

Aprobado por:

Quím. Orbea Hinojosa, Carlos Fabián, Msc

DIRECTOR DEL PROYECTO

Roman Rodríguez, Dr. Rer. Nat. (R)

DIRECTOR DE CARRERA



Certificado por:



Abg. Darwin Albán

SECRETARIO ACADÉMICO