



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas

**“ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA DEGRADACIÓN DE HIDROCARBUROS EN AGUAS
CONTAMINADAS CON DIESEL Y GASOLINA MEDIANTE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN”**

TESIS DE GRADO

Previa la obtención del Título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presentado por:

DIANA LUCIA TINOCO CAICEDO

GUAYAQUIL-ECUADOR

2014

AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios por su gran misericordia y guía durante mis últimos años de carrera.

Gracias a mi tutor de tesis, Ph.D Francisco Torres, por su gran apoyo durante la ejecución del proyecto.

Gracias a mi mamá que estuvo animándome a terminar a tiempo el trabajo.

Gracias a todos los que conforman el Centro de Estudios de Medio Ambiente por la ayuda brindada.

Gracias al Centro Instrumental Físico Químico para el Desarrollo de la Investigación Aplicada (CIDIA) de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, especialmente al Ph.D Javier Araña, Ph.D Alejandro Ortega y al Ph.D José

Alberto Herrera por compartir
su conocimiento y experiencias,
y abirme las puertas de sus
laboratorios.

DEDICATORIA

A mi mamá.

A mi Director de Tesis, Ph.D.

Francisco Torres.

Y Finalmente a todos los que conforman la Comunidad Politécnica por abrirme las puertas en la ESPOL, y hacer posible la ejecución de esta investigación.

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

Msc. Carlos Moreno Medina

PRESIDENTE DEL TRIBUNAL

Ph. D. Francisco Torres Andrade

**DIRECTOR DEL TRABAJO FINAL DE
GRADUACIÓN**

Ph. D. Alejandro Ortega Méndez

VOCAL PRINCIPAL

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido
de esta Tesis de Grado
nos corresponde exclusivamente;
y el patrimonio intelectual de la misma
a la Escuela Superior Politécnica del Litoral.”

(Reglamento de exámenes y Títulos profesionales de la ESPOL)

Diana Lucia Tinoco Caicedo

RESUMEN

La aplicación de procesos avanzados de oxidación para la destoxificación de aguas subterráneas contaminadas con compuestos hidrocarburíferos solubles ha sido investigada en el presente proyecto de graduación. La investigación tuvo dos partes, primero se realizó una muestra sintética con el fin de que contenga los principales compuestos contaminantes, con la cual se trabajó para determinar la dosis óptimas de los reactivos Fenton. En esta primera parte se aplicó el proceso foto-Fenton dado su alta eficiencia en degradación de compuestos alifáticos y aromáticos; los resultados mostraron que se alcanzaban mejores condiciones de mineralización, degradación de hidrocarburos, y destoxificación al utilizar las relaciones entre las concentraciones molares $[H_2O_2]/[COT]_0$ y $[Fe^{2+}]/[COT]_0$, de 12 y 0.06, respectivamente. Además una vez establecida la dosis óptima se aplicaron otros métodos como son el proceso Fenton, H_2O_2/UV , solo H_2O_2 , con el fin de comparar dichos métodos con el proceso foto-Fenton. Los resultados mostraron que el tratamiento solo con H_2O_2 y radiación UV (254 nm) no son capaces de reducir la toxicidad inicial del 100%, y la mineralización alcanzada es menor al 30% de los hidrocarburos presentes

en la muestra luego de 4 horas de reacción. Mientras que el proceso Fenton y foto-Fenton a las 4 horas de reacción permiten la destoxificación total del agua, y una mineralización de los compuestos hidrocarburíferos de hasta el 88%. Una vez determinadas las condiciones óptimas de tratamiento con la muestra sintética se realizaron pruebas experimentales con las aguas subterráneas contaminadas con hidrocarburos, aplicando el proceso Fenton y foto-Fenton. Los resultados han demostrado que se alcanza una degradación mayor al 94% de los compuestos hidrocarburíferos presentes, luego del tratamiento Fenton y foto-Fenton durante 4 horas. A si mismo se alcanzó la destoxificación del agua contaminada por ambos tratamientos, que fue monitoreada durante el tratamiento utilizando las bacterias de luminiscencia *Vibrio Fisheri* siguiendo el procedimiento europeo estandarizado NFENISO 11348-3. Los parámetros considerados para la caracterización del agua contaminada y en el agua tratada además de los antes mencionados, fueron el rango orgánico de diesel (DRO) y el rango orgánico de gasolina (GRO), para los cuales se utilizó un cromatógrafo de gases con un detector FID.

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos	II
Dedicatoria	V
Tribunal de Graduación	VII
Declaración expresa	VIII
Resumen	IX
Índice General	XI
Abreviaturas	XII
Simbología	XIII
Índice de Figuras	XVI
Índice de Tablas	XVIII
CAPÍTULO I. Introducción	16
1.1 Generalidades	16
1.2 Planteamiento del Problema	19
1.3 Justificación	22
1.4 Hipótesis	25
1.5 Objetivos	26
1.5.1 Objetivo General	26
1.5.2 Objetivos específicos	26
1.6 Metodología General	27

CAPÍTULO II. Marco Teórico	32
2.1 Aguas contaminadas con hidrocarburos	32
2.1.1 Generalidades de los hidrocarburos	33
2.2 Tratamientos convencionales	38
2.3 Procesos Avanzados de oxidación	40
2.3.1 Tratamiento H ₂ O ₂ /UV	41
2.3.2 Proceso Fenton	42
2.3.3 Proceso Foto Fenton	46
CAPÍTULO III. Metodología Experimental	51
3.1 Técnicas Analíticas	51
3.1.1 Carbono Orgánico Total (COT)	54
3.1.2 Toxicidad	57
3.1.3 Hidrocarburos Totales de petróleo	59
3.1.4 Hidrocarburos Aromáticos Poli cíclicos	63
3.1.5 Rango orgánico de Diesel y Gasolina	64
3.1.6 Fenoles	66
3.1.7 Demanda Química de Oxígeno	67
3.1.8 Demanda Biológica de Oxígeno	68
3.2 Muestreo de agua de pozo	69
3.3 Preparación de la muestra sintética	70
3.4 Tratamiento estadístico de los datos	70
CAPÍTULO IV. Tratamiento de aguas contaminadas con diesel y gasolina	74

4.1 Caracterización de una muestra sintética con diesel y gasolina	74
4.2 Aplicación del proceso foto-Fenton	77
4.2.1 Dosificación del catalizador Fe ²⁺	78
4.2.2 Dosificación del reactivo H ₂ O ₂	88
4.3 Comparación de las técnicas: H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ /UV, Fenton y foto-Fenton	95
CAPÍTULO V. Tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con hidrocarburos	109
5.1 Caracterización del agua subterránea contaminada	109
5.2 Aplicación del tratamiento Fenton y foto-Fenton	112
CAPÍTULO VI. Conclusiones y Recomendaciones	124
6.1 Conclusiones	124
6.2 Recomendaciones	126
Anexos	
Bibliografía	

ABREVIATURAS

API	Instituto Americano de Normas Petroleras
BTEX	Benceno, Tolueno, Etil benceno y Xileno
COT	Carbono Orgánico Total
DBO ₅	Demanda Biológica de oxígeno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DRO	Rango Orgánico de Diesel
Ec.	Ecuación
EC ₅₀	Concentración Efectiva media
GRO	Rango Orgánico de Gasolina
Hab.	habitante
HAPs	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
IR	Infra rojo
pH	Potencial de Hidrógeno
SST	Sólidos Suspendidos Totales

T	Temperatura
TAOs	Técnicas Avanzadas de Oxidación
TPH	Hidrocarburos Totales de Petróleo
UV	Ultra Violeta

SIMBOLOGÍA

°C	Grado Celsius
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrógeno
λ	Longitud de Onda
h	hora
mg/L	miligramo por Litro
min	minutos
mM	Mili molar
nm	nanómetro
R ²	Coeficiente de correlación
rpm	Revoluciones por minuto
bep	Barriles de petróleo

ÍNDICE DE FIGURAS

	Metodología del proyecto “Degradación de hidrocarburos en aguas contaminadas mediante procesos avanzados de oxidación”.	30
Figura 1.1		
Figura 2.1	Clasificación de los Hidrocarburos	34
Figura 2.2	Proporción de los compuestos BTEX en la gasolina	36
Figura 2.3	Clasificación de algunos proceso avanzados de oxidación	41
Figura 2.4	Fracciones molares calculadas de las especies con Fe formadas durante las reacciones Fenton entre un pH de 1 a 4.	48
Figura 3.1	Analizador Shimadzu TOC-V CSN	56
Figura 3.2	Equipo utilizado para la medición de luminiscencia, Marca: Microtox, Modelo: OPTOCOMP 1.	58
Figura 3.3	Equipo utilizado para la incubación de las bacterias a 15 °C, Marca: Berotzx.	59
Figura 3.4	Bacterias Vibrio fisheri utilizadas para l evaluación de la toxicidad en aguas.	59
Figura 3.5	FT-IR Espectrofotómetro utilizado para la medición de la absorbancia a 2930 cm ⁻¹ , Marca: Shimatzu, Modelo:IRPrestige-21.	63
Figura 3.6	Espectrofotómetro utilizado para la medición dela absorbancia a 510 nm para Fenoles y 620 nm para la DQO. Modelo: 20 Genesys.	67
Figura 3.7	Termorreactor utilizado parala digestión de las muestras Marca:	69

HACH, Modelo: 45600.

- Figura 3.8** Muestreo del agua subterránea en un pozo de monitoreo de una E/S. 70
- Figura 3.9** Aplicación del tratamiento en el sitio de muestreo. 71
- Figura 4.1** EC_{50} de la muestra sintética contaminada con gasolina y diesel. 78
- Figura 4.2** Espectro IR de 3200 a 2700 cm^{-1} de la a) muestra sintética M1, y de una muestra luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254$ nm) aplicando b) 200 mM H_2O_2 y 0.1 mM Fe^{2+} y c) 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe^{2+} ; pH 3, T=25°C. 80
- Figura 4.3** Variación del TPH luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton aplicando 0.05, 0.1, 0.5, 1 y 2 mM Fe^{2+} manteniendo una dosis de 200 Mm H_2O_2 ; pH 3, T=25°C. 83
- Figura 4.4** Cinética de mineralización durante las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254$ nm) aplicando diferentes dosis de Fe^{2+} manteniendo una dosis de 200 mM H_2O_2 ; pH 3, T=25°C. 84
- Figura 4.5** Remoción del COT luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254$ nm) aplicando 0.05, 0.1, 0.5, 1 y 2 mM Fe^{2+} manteniendo una dosis de 200 mM H_2O_2 ; pH 3, T=25°C. 87
- Figura 4.6** Variación de la toxicidad luego de 1 y 4 horas de las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254$ nm) aplicando 0.05, 0.1, 0.5, 1 y 2 mM Fe^{2+} 89

manteniendo una dosis de 200 mM H₂O₂; pH 3, T=25°C.

- Figura 4.7** Espectro IR de 3200 a 2700 cm⁻¹ de la a) muestra sintética M1, y de una muestra luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254$ nm) aplicando b) 50 mM H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺ y c) 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺; pH 3, T=25°C. 91
- Figura 4.8** Variación del TPH luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton aplicando 50, 100, 200, 300 y 400 mM H₂O₂ manteniendo una dosis de 1 mM Fe²⁺; pH 3, T=25°C. 93
- Figura 4.9** Variación del peróxido de hidrógeno residual luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton aplicando 50, 100, 200, 300 y 400 mM H₂O₂ manteniendo una dosis de 1 mM Fe (II); pH 3, T=25°C. 95
- Figura 4.10** Variación del COT durante las reacciones de oxidación aplicando 200 mM H₂O₂, 200 mM H₂O₂/UV(254 nm), 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺, 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺/UV (254 nm); pH 3, T=25°C. 98
- Figura 4.11** Variación de la DQO luego de 4 horas de las reacciones de oxidación aplicando 200 mM H₂O₂, 200 mM H₂O₂/UV(254 nm), 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺, 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺/UV (254 nm); pH 3, T=25°C. 100
- Figura 4.12** Variación del peróxido de hidrógeno residual luego de 4 horas de las reacciones de oxidación aplicando 200 mM H₂O₂, 200 mM H₂O₂/UV(254 nm), 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺, 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺/UV (254 nm); pH 3, T=25°C. 102

- Figura 4.13** Cromatograma realizado para la determinación del GRO y DRO en 107
a) la muestra M1 original y las muestras luego del tratamiento
aplicando b) 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺, c) 200 mM H₂O₂ y 1 mM
Fe²⁺/UV (254 nm); pH 3, T=25°C.
- Figura 4.14** Variación de la toxicidad luego de 1 y 4 horas de las reacciones de 108
oxidación aplicando 200 mM H₂O₂, 200 mM H₂O₂/UV(254 nm), 200
mM H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺, 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺/UV (254 nm);
pH 3, T=25°C.
- Figura 5.1** EC₅₀ del efluente real de una estación de servicios contaminado con 113
gasolina y diesel.
- Figura 5.2** Espectro IR de 3200 a 2700 cm⁻¹ del a) efluente real, y de muestras 116
luego de 4 horas de las reacciones de: b) Fenton y c) foto-Fenton
(λ=254 nm) aplicando 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺; pH 3, T=25°C.
- Figura 5.3** a) Variación del COT y b) relación de segundo orden ln(COT₀/COT)) 118
durante las reacciones de foto-Fenton (λ=254 nm) aplicando 200
mM H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺; pH 3, T=25°C.
- Figura 5.4** Remoción del COT luego de 4 horas de las reacciones de solo 119
peróxido de hidrógeno, Fenton y foto-Fenton (λ = 254 nm) aplicando
200 mM de H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺; pH 3, T=25°C.
- Figura 5.5** Variación de la DQO luego de 4 horas de las reacciones de solo 121
peróxido de hidrógeno, Fenton y foto-Fenton (λ = 254 nm y 365 nm)
aplicando 200 mM de H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺; pH 3, T=25°C.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I	Composición típica del Diesel y la Gasolina	37
Tabla II	Técnicas analíticas para medición del grado de contaminación de aguas con hidrocarburos.	52
Tabla III	Solubilidad de las fracciones analíticas de Hidrocarburos Totales de Petróleo.	61
Tabla IV	Caracterización de la muestra sintética.	76
Tabla V	Constantes cinéticas de pseudo primer orden para diferentes dosis de Fe ²⁺ aplicadas a las reacciones de foto-Fenton con 200 mM de H ₂ O ₂ .	85
Tabla VI	Remoción de hidrocarburos en la muestra M1 aplicando 200 mM H ₂ O ₂ y 1 mM Fe ²⁺ .	103
Tabla VII	Caracterización físico-química del efluente de la estación de combustibles investigada.	111
Tabla VIII	Caracterización del efluente real luego de 4 horas de reacción, al aplicar 200 mM H ₂ O ₂ + 1 mM de Fe ²⁺ .	121

CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

Entre los combustibles líquidos que se comercializan actualmente en el Ecuador, están la gasolina extra, eco país, súper y diesel 2. Las estaciones de servicios que se encuentran dentro del país, disponen de tanques de almacenamiento para estos combustibles y los cuales han ocasionado en varias ocasiones derrames y fugas de hidrocarburos, constituyendo una de las mayores fuentes de contaminación de las aguas subterráneas y suelos circundantes [1,2]. Alrededor del mundo se ha observado que más del 85% de la estaciones de servicio han tenido al menos un evento de contaminación de las aguas subterráneas por derrames de los tanques de almacenamiento de combustibles [3,4].

Las aguas contaminadas están básicamente conformadas por residuos solubles de gasolina y diesel, como ya se mencionó. La gasolina está compuesta en alrededor del 70% de una mezcla de hidrocarburos de bajo peso molecular (entre 4 a 10 Carbonos), los cuales presentan una solubilidad por debajo de 0.06 mg.L^{-1} [5]. Sin embargo, los

hidrocarburos aromáticos como el benceno, tolueno, etil-benceno y xilenos (BTEX) tienen una solubilidad que llega hasta 1750 mg.L^{-1} [6] y abarcan aproximadamente el 18% en peso de la gasolina, con una mayor proporción de tolueno [7]. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) solo abarcan el 0.5% en peso de la gasolina. En general los HAPs tienen alto peso molecular y elevado punto de ebullición, por lo que no está presente en grandes cantidades en las gasolinas. El diesel por su parte abarca los hidrocarburos de 10 a 20 Carbonos, teniendo una concentración mayor de cicloalcanos y HAPs. La concentración de BTEX es mucho más baja entre 1 al 3%. En general, son productos más densos y de menor volatilidad, menos solubles.

Es importante destacar que estos compuestos orgánicos mencionados, según la EPA, representan el mayor riesgo por sus efectos en el ambiente y en la salud humana [8]. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos han resultado ser un problema ambiental, dado a que son recalcitrantes, tienen un alto potencial de bioacumulación, en su mayoría son tóxicos, presentando riesgos cancerígenos y mutaciones en los seres humanos [9].

El problema es aun más serio dado que las aguas subterráneas son una de las principales fuentes de agua para uso doméstico, y agricultura. En Europa por ejemplo, el 70% del agua utilizada proviene de esta reserva [10], de los cuales el 25% se utiliza para agricultura [11]. Existen también zonas pobladas donde el agua subterránea es la única fuente de agua dulce [12]. El crecimiento poblacional a nivel mundial puede llegar a causar que se comience a utilizar el agua subterránea en zonas donde aun no se lo ha considerado como una fuente de agua dulce.

Hasta la actualidad se han venido aplicando diversos tratamientos convencionales a los efluentes contaminados con hidrocarburos como son: el tratamiento con membranas biológicas [13], adsorción por carbón activado [14], coagulación y floculación [15], electrocoagulación [16], y destilación catalítica al vacío [17]. Todos estos tratamientos han resultado ser poco eficientes en la destoxificación del agua, ya que generan tanto compuestos secundarios que deben ser tratados posteriormente, o desechos sólidos contaminados que elevan el coste

de tratamiento, y son incapaces de degradar completamente los hidrocarburos, de una forma rápida y eficaz.

1.2 Planteamiento del Problema

A nivel mundial, se estima que alrededor del 70% de los desperdicios industriales generados son descargados a vertientes naturales de agua dulce, contaminando su suministro de agua potable [18]. En la ciudad de Guayaquil, por ejemplo, las aguas municipales son descargadas al alcantarillado municipal, el cual finalmente es vertido al río Daule que desemboca en el río Guayas. Al ser el río, la fuente principal de agua potable y utilizada en la actividad agrícola.

La producción, almacenamiento y distribución de los derivados de petróleo genera aguas residuales con presencia de hidrocarburos altamente tóxicos, y con un elevado potencial de contaminación de aguas subterráneas y suelos. Especialmente la distribución y comercialización en estaciones de servicio, muestran tener a menudo derrames por goteo del combustible, en los tanques de almacenamiento que se encuentran debajo de la tierra, también durante la descarga del camión a las cisternas, y durante el despacho de combustible a los vehículos. Actualmente, cuando existe una

contaminación de las aguas subterráneas, no utilizan métodos para tratar la contaminación de forma puntual, si no que bombean el agua hacia el exterior para separar la capa de aceite, y dejan una buena porción de hidrocarburos disueltos en las aguas subterráneas que comienzan a acumularse, sin ser tratados. Además, las estaciones de almacenamiento y distribución de combustibles descargan en promedio [19] 10 m³/día, los cuales pueden llegar a ser tratados por métodos convencionales como floculación, coagulación o bien tratamiento biológico. Sin embargo, estos métodos aparte de que no eliminan la toxicidad [20] del efluente, pueden llegar a ocupar grandes espacios y generar una alta cantidad de lodos tóxicos, que no pueden ser tratados fácilmente y requieren de un gestor ambiental, traspasando este problema a otra entidad e incrementando los costos del tratamiento. Se visto también que los tratamientos biológicos presentan ineficiencia frente a compuestos altamente tóxicos y recalcitrantes. Esto hace que los métodos actuales se consideren inapropiados para estaciones de servicio e ineficientes al no reducir la contaminación del medio ambiente. Vale recalcar, que la mayoría de las estaciones solo cuentan con trampas de grasa o separadores API, donde eliminan la parte de hidrocarburos no solubles del agua. Sin embargo, a pesar de que la

gran mayoría de los hidrocarburos alifáticos y aromáticos son insolubles en agua, los denominados BTEXs (benceno, tolueno, etil benceno y xileno) que se encuentran en alrededor del 18% en la gasolina [21], se caracterizan por ser altamente tóxicos y parcialmente solubles en agua. Esto indica que el agua que se está descargando al alcantarillado municipal y el agua subterránea a la cual le fue retirada la capa de aceite aún tienen una cantidad considerable de sustancias tóxicas las cuales afectan directamente a las reservas de aguas naturales. La razón por la cual los BTEXs son considerados un serio problema es por el efecto tóxico que tiene a largo plazo en los reservorios de agua. Los BTEXs se encuentran entre los contaminantes más detectados frecuentemente en los sistemas públicos de agua potable de Estados Unidos [22]. La inapropiada disposición de estos desechos líquidos ha causado serios daños en el medio ambiente.

Por lo cual se considera necesario que las descargas líquidas estén siendo no solo reguladas, si no también analizadas y tratadas químicamente.

1.3 Justificación

El proyecto apunta a disminuir la contaminación de vertientes de agua dulce por medio de implementar tratamiento químicos al agua contaminada con hidrocarburos; dicho propósito va acorde con uno de los ocho objetivos del milenio realizados por “El Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo”, el cual apunta a “Garantizar la sostenibilidad del medio ambiente”. Por otro lado, la Constitución del Ecuador, en el TITULO II, Capitulo II, Segunda Sección “Ambiente Sano” establece en el Art. 14.- “Se reconoce el derecho de la población a vivir en un ambiente sano y ecológicamente equilibrado, que garantice la sostenibilidad y el buen vivir, Sumakkawsay. Se declara de interés público la preservación del ambiente, la conservación de los ecosistemas, la biodiversidad y la integridad del patrimonio genético del país, la prevención del daño ambiental y la recuperación de los espacios naturales degradados.” Parte de esta Constitución se ve reflejada en el Plan Nacional del Buen Vivir. Entre los objetivos del Plan Nacional para el Buen Vivir 2009-2013, el Objetivo 4 apunta a “Garantizar los derechos de la naturaleza y promover un ambiente sano y sustentable.” En general el plan asume

la responsabilidad de tratar el agua y la biodiversidad como patrimonios estratégicos. Dentro del plan se mantienen políticas para fomentar la conservación, prevención control y mitigación de la contaminación ambiental.

La Ley de gestión ambiental en el Capítulo IV, Art. 12, el literal “e” indica que se debe regular y promover la conservación del medio ambiente y el uso sustentable de los recursos naturales en armonía con el interés social.

La Ley de Aguas, en el Título II, Capítulo II, “De la contaminación” Art 22, prohíbe la contaminación de las aguas que afecte a la salud humana o al desarrollo de la flora o de la fauna, y se concede acción popular para denunciar los hechos que se relacionan con contaminación de agua.

Como pudimos ver existen leyes internacionales y nacionales, que no solo apuntan a mejorar la calidad del medio ambiente, si no también establecen regulaciones aplicadas a las industrias donde muestran la prohibición de tal contaminación.

El Rio Daule actualmente es una fuente para producción de agua potable, agua de enfriamiento para industrias, agua de riego para cultivos. Se le ha dado diversos usos entre los cuales están: el uso recreativo, comercial (pesca, acuicultura), uso doméstico, y finalmente alimenta a la hidroeléctrica Daule-Peripa. Es necesario por lo visto, mantener las aguas naturales con una alta calidad en el ámbito físico-químico y microbiológico. Por lo que se considera prioritario establecer tratamientos que permitan la destoxificación de las aguas que actualmente se encuentran contaminadas con diversas sustancias consideradas tóxicas, para que estas no afecten al desarrollo de las actividades mencionadas y cumpla con la normativa ambiental.

Entre los compuestos más tóxicos que actualmente son de gran preocupación en el Ecuador son los hidrocarburos, debido a que en el país el 82% de la matriz energética se soporta con los derivados de petróleo. Entre 2003 y 2009 el consumo energético en el Ecuador creció aceleradamente en un promedio del 9% anual, pasando en 6 años de 3.83 a 5.56 bep/hab (índice de consumo energético en barriles de petróleo por habitante) [23]. De este consumo el sector transporte

ocupa el 61%, los cuales corresponden principalmente a la comercialización de gasolina y diesel.

1.4 Hipótesis

Los procesos avanzados de oxidación basados en los radicales hidroxilos provocarán más del 70% de la disminución de la toxicidad e hidrocarburos del efluente obtenido de una estación de almacenamiento y distribución de diesel y gasolina.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo General

Determinar las condiciones óptimas del proceso avanzado de oxidación por radicales hidroxilos que permitan disminuir la toxicidad del agua contaminada con hidrocarburos utilizando como base peróxido de hidrógeno

1.5.2 Objetivos específicos

- Caracterizar el agua residual proveniente de una estación de almacenamiento y distribución de diesel y gasolina, de la ciudad de Guayaquil, mediante el método de cromatografía de gases.
- Realizar una muestra sintética a partir de una mezcla de agua, diesel y gasolina que tenga un contenido de COT similar (+- 30%) del efluente investigado.
- Realizar un análisis estadístico de los resultados obtenidos en cuanto a la mineralización de hidrocarburos, al variar las condiciones de reacción, mediante el uso de ANOVA.
- Correlacionar la cinética de degradación de los compuestos orgánicos de la muestra sintética con las condiciones de operación dadas en la reacción.

- Realizar un análisis comparativo de los parámetros físico químicos que determinan la calidad del agua del efluente original y agua tratada.

1.6 Metodología General

Fase I. “Caracterización del efluente”

En esta fase se abarca un estudio de la calidad actual del agua residual descargada por la estación de almacenamiento y distribución de combustibles. Entre los análisis a realizar están: Hidrocarburos totales de petróleo, hidrocarburos aromáticos policíclicos, contenido de compuestos BTEX, toxicidad, Carbono orgánico total (COT), aceites y grasas, pH, Conductividad y Demanda Química de Oxígeno (DQO). De la misma forma se recolectará información sobre los procesos y sustancias que utilizan durante sus procesos, los métodos convencionales utilizados para el tratamiento de las descargas líquidas, y la revisión de bibliografía en general.

Fase II “Experimentación y Diseño”

En base a los resultados obtenidos en el análisis físico químico del efluente contaminado con hidrocarburos, se procede a realizar una muestra sintética que simule el contenido de gasolina y diesel del efluente, la cual será utilizada para las pruebas experimentales con los tratamientos avanzados de oxidación. Así mismo se definirá las dosis del reactivo oxidante a utilizar, así como de catalizador, realizando ensayos de dosificación para evaluar la cinética de reacción y la eficiencia de descontaminación. Una vez determinado las dosis óptimas de reactivos con la muestra sintética se procederá a aplicar el tratamiento con el agua subterránea de una estación de servicios.

Fase III “Evaluación de resultados”

Se tomarán muestras durante las reacciones de prueba, a los 5, 10, 15, 30, 60, 120 y 180 minutos, con el fin de estudiar la cinética de oxidación de los hidrocarburos presentes, por medio de la medición de COT. Se realizará un análisis estadístico de las variables del proceso, para determinar si existe diferencia significativa en las eficiencias de

remoción de toxicidad. Se realizará además el análisis de la calidad del agua tratada, con el fin de comparar los parámetros físico químicos del efluente original con el efluente tratado por procesos avanzados de oxidación, definiendo el proceso más efectivo para la remoción de la toxicidad del mismo.

La metodología general que se siguió para cumplir con los objetivos mencionados en el capítulo 1 del presente proyecto de graduación se resume en la Figura 1.1.

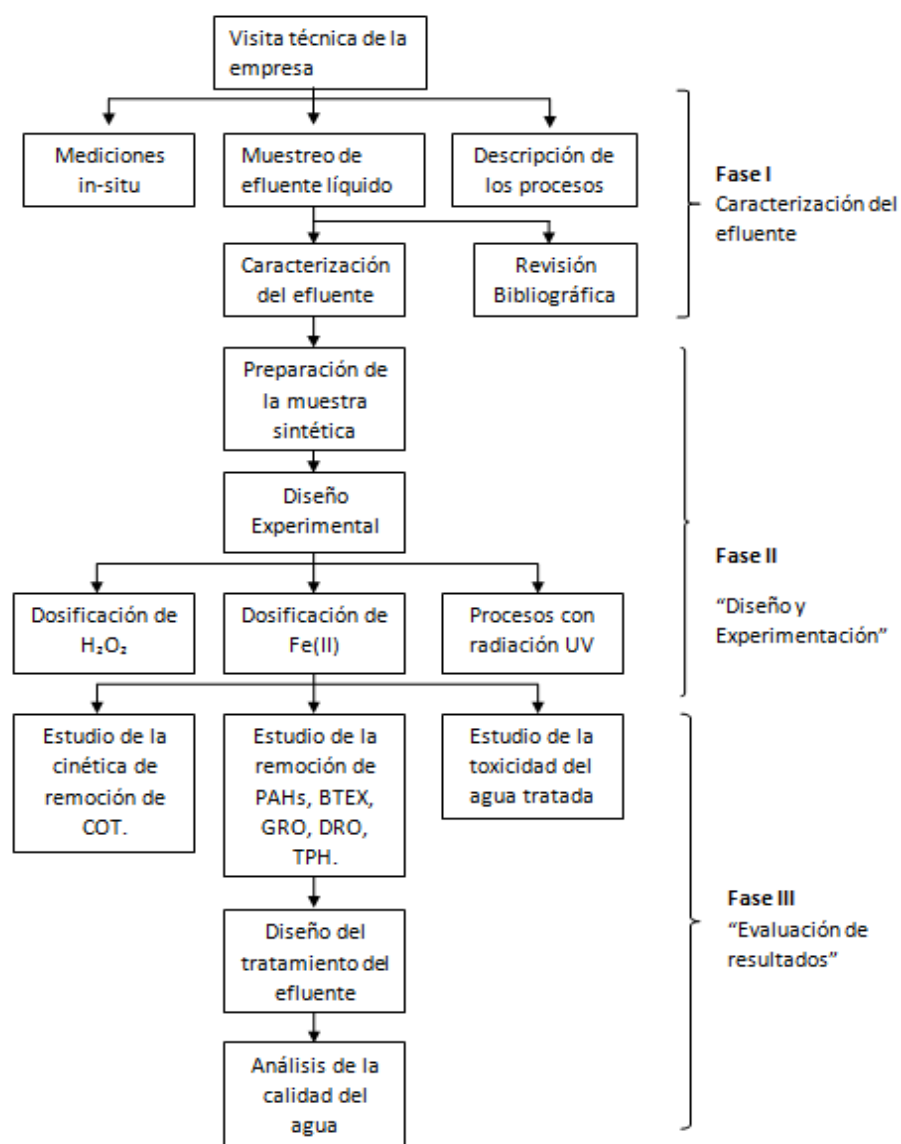


Figura 1.1. Metodología del proyecto "Degradación de hidrocarburos en aguas contaminadas mediante procesos avanzados de oxidación".

Fuente: Tinoco, D., 2014.

CAPÍTULO 2
MARCO TEÓRICO

2.1 Aguas contaminadas con hidrocarburos

Las contaminaciones con hidrocarburos se presentan de forma puntual y sistemática. Las puntuales se dan de manera repentina en los cuerpos de agua, mientras que las sistemáticas se vienen dando repetidamente en la misma zona. A su vez se clasifican según las fuentes de contaminación las cuales pueden ser simples o múltiples, y contaminar las vertientes con uno o más componentes del petróleo [24].

Para una intervención adecuada en las aguas contaminadas es necesario realizar una serie de estudios antes de tomar una medida de acción, como son la caracterización del sitio, y los estudios de tratabilidad. Por otro lado, es necesario también en el caso de derrames líquidos remover el producto de baja densidad que está sobre el agua antes de aplicar un tratamiento, investigaciones han demostrado que se puede recuperar hasta el 91% del producto derramado, mientras que el restante llega a disolverse en el agua o se absorbe en el suelo [25]. Esto muestra la necesidad de buscar técnicas que permitan tratar el agua contaminada con hidrocarburos disueltos. A

continuación se mencionará una breve descripción de los hidrocarburos, sus propiedades y su clasificación.

2.1.1 Generalidades de los hidrocarburos

Los hidrocarburos suelen distribuirse según el arreglo estructural de los enlaces carbono-carbono, los cuales se dividen en hidrocarburos de cadena abierta denominados como alifáticos e hidrocarburos de cadena cerrada denominados cíclicos. En la Figura 2.1 se puede evidenciar las subcategorías que se derivan de estos dos niveles mencionados.

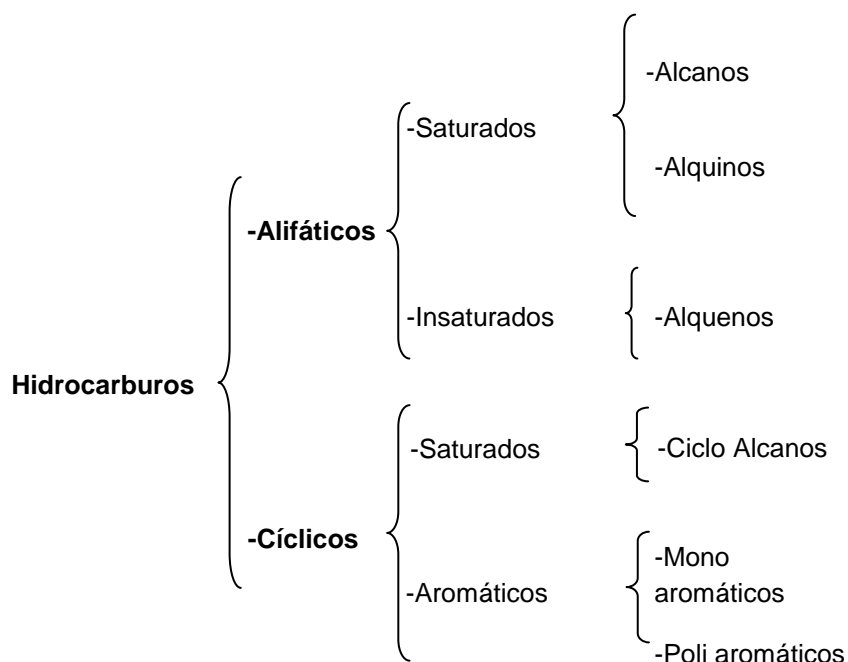


Figura 2.1. Clasificación de los Hidrocarburos

Fuente: Tinoco D., 2014.

En su gran mayoría los compuestos alifáticos son inflamables eso por esto que uno de sus predominantes uso es como combustibles. Algunos de ellos como el propano y butano se caracterizan por su alta volatilidad. La gasolina está compuesta por una mezcla de hidrocarburos de bajo peso molecular (entre

C4 a C10). Estos hidrocarburos abarcan los alifáticos como el butano, pentano e iso-octano, le siguen los cicloalcanos como el ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclónonano y ciclodecano. Estos compuestos orgánicos en general presentan una solubilidad que está debajo de 0.06 mg/L [26].

Por otro lado, los hidrocarburos aromáticos tienen como base el anillo bencénico, donde todos los átomos dentro de esta estructura están conectados por enlaces pi, como una estructura en resonancia, lo cual los hace estables. Esto ocasiona que este tipo de hidrocarburos sean menos reactivos que los alquenos. En general, los compuestos aromáticos son no polares e inmiscibles en el agua, sin embargo, el benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX) tienen una solubilidad que llega hasta 1750 mg/L [27].

Dado que las aguas contaminadas por hidrocarburos están básicamente conformadas por residuos solubles de gasolina y

diesel, es necesario definir la composición en cuanto a los diversos hidrocarburos en estos dos derivados.

En la gasolina por ejemplo los compuestos BTEXs están presentes en alrededor del 18% en peso, con una mayor proporción de xileno [28] como se muestra en la Figura 2.2, mientras que en el diesel no supera el 5%. Vale recalcar, que este tipo de compuestos mono aromáticos son menos propensos a participar en reacciones de adición por sus dobles enlaces, pero pueden participar como bases de Lewis en reacciones de sustitución electrofílica e incluso en reacciones de sustitución nucleofílica [29].

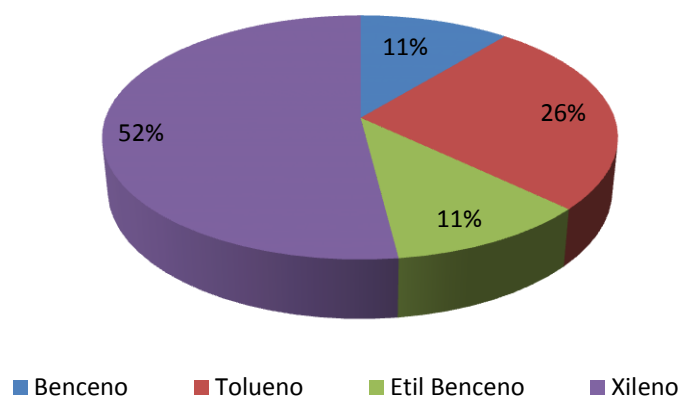


Figura 2.2. Proporción de los compuestos BTEX en la gasolina

Fuente: Torrades, F., Pérez, M., Mansilla, H. D., Peral, J.,
2003.

Modificado: Tinoco, D., 2014.

Existen también los hidrocarburos poli aromáticos los cuales en su gran mayoría son estables y tóxicos. Están formados por más de dos anillos de benceno dispuestos en diversas formas geométricas. Entre los de bajo peso molecular están (de dos a tres anillos aromáticos): el naftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno y derivados, mientras que de alto peso molecular (de 4 a 7 anillos aromáticos) uno de los más comunes es el criseno.

Los hidrocarburos policíclicos se caracterizan por su elevado punto de ebullición y menor volatilidad [30], por lo que no está en concentraciones mayores al 0.5% (naftaleno) en las gasolinas, sin embargo en el diesel se encuentra en alrededor del 20%. En la Tabla I se presenta la composición del diesel [31] y la gasolina [32] según análisis realizados en estudios anteriores.

Tabla I. Composición típica del Diesel y la Gasolina

Tipo de Hidrocarburo	Diesel (%Vol)	Gasolina (% vol)
Alcanos	41.3	31.6
Ciclo alcanos	34	--
Mono aromáticos	5.9	48.2
Poli aromáticos	18.8	0.5

Fuente: American Petroleum Institute, 1989.

Modificado: Tinoco, D., 2014.

Es importante destacar que estos compuestos orgánicos mencionados, según la EPA, representan el mayor riesgo por sus efectos en el ambiente y en la salud humana [33].

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos han resultado ser un problema ambiental, dado a que son recalcitrantes, tienen un alto potencial de bioacumulación, en su mayoría son tóxicos, presentando riesgos cancerígenos y mutaciones en los seres humanos [34]. La Organización Mundial de la Salud y por la Unión Europea ha considerado que compuestos como naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoreno, benzo(k)fluoreno, benzo(a)pireno, entre otros tienen efectos cancerígenos.

2.2 Tratamientos convencionales

A lo largo del tiempo se han estado aplicando una variedad de tratamientos convencionales para descontaminar aguas con hidrocarburos, entre los cuales se puede mencionar el tratamiento con

membranas biológicas [35], la adsorción por carbón activado [36], lodos activados [37], la electrocoagulación [38], y finalmente la destilación catalítica al vacío [39]. Todos estos tratamientos han resultado ser poco eficientes en la destoxificación del agua, ya que generan tanto compuestos secundarios que deben ser tratados posteriormente [40] , o desechos sólidos contaminados que elevan el coste de tratamiento [41], y son incapaces de degradar completamente los hidrocarburos, de una forma rápida y eficaz [42].

La bioremediación in situ ha sido considerada como una alternativa para la descontaminación de agua subterráneas con hidrocarburos, sin embargo estas presentan ciertas desventajas que la hacen poco eficiente [43]. Las desventajas se presentan a continuación:

- Muchos compuestos en la superficie del agua contaminada son resistentes a la degradación por tratamientos biológicos.
- Requiere un periodo de climatización lo cual muchas veces no se da por la presencia de compuestos recalcitrantes.

- Compuestos tóxicos y metales pesados inhiben la actividad de los microorganismos.

- Obstrucción de los pozos de inyección por la adición de nutrientes y oxígeno.

- No es eficiente en acuíferos con baja permeabilidad porque no permite el transporte adecuado de nutrientes y oxígeno

- Requieren de un monitoreo y mantenimiento constante.

2.3 Procesos Avanzados de Oxidación

El principal objetivo de estos procesos es la generación de especies con un alto poder oxidante, de forma tal que reaccionen rápidamente con los compuestos orgánicos. Existe una diversidad de compuestos oxidantes, entre los cuales el flúor, oxígeno, ozono y el peróxido hidrógeno muestran tener el menor potencial de reducción (-1.78 a -2.42 V), es decir un mayor poder oxidativo. Sin embargo, se ha

observado que el radical hidroxilo tiene un potencial de reducción mucho menor (-2.80 V), y a su vez su generación es viable termodinámicamente [44].

En la Figura 2.3 se observa una clasificación de algunos de los procesos avanzados de oxidación, los cuales se dividen según el uso de radiación UV en fotoquímico y no fotoquímicos.

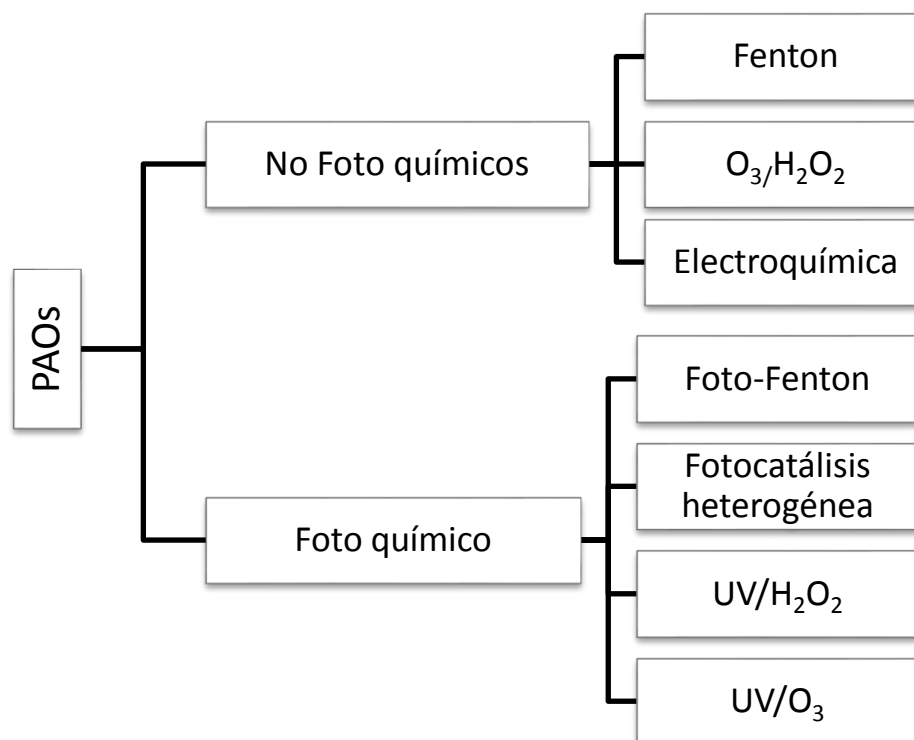


Figura 2.3 Clasificación de algunos proceso avanzados de oxidación

Fuente: Tinoco, D., 2014.

2.3.1 Tratamiento H₂O₂/UV

Este proceso está basado en dos mecanismos principales:

- Absorción de radiación UV lo que permite la excitación de las moléculas, lo que puede resultar en el rompimiento de enlaces [45].

Dado que no todas las moléculas son capaces de absorber radiación UV, el agregar H₂O₂ es una ventaja para mejorar la eficiencia de degradación de contaminantes orgánicos.

- La reacción de micro contaminantes orgánicos con los radicales hidroxilo que se forman por la reacción dada en la Ec. 2.1



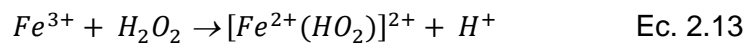
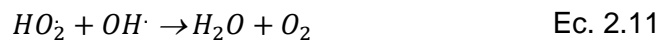
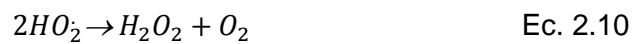
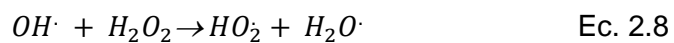
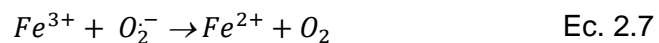
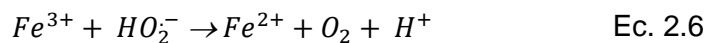
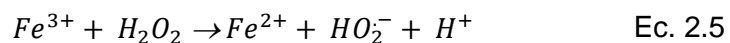
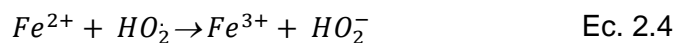
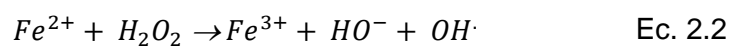
Este proceso se diferencia de la desinfección solo con UV, dado que no requiere una cantidad excesiva de radiación. Se estima que para una desinfección con UV se requiere 35 veces más energía que para un tratamiento por el proceso H₂O₂/UV [46].

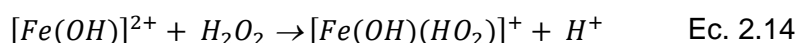
2.3.2 Proceso Fenton

Este proceso así como el foto-Fenton tienen como principal objetivo la generación de radicales HO[•], los cuales son de alto potencial de oxidación y permiten la degradación de una diversidad de contaminantes orgánicos, en muchos casos llegan hasta mineralizarlos. Las reacciones que ocurren durante el proceso Fenton se dan a partir de los reactivos H₂O₂ y Fe²⁺. Dado que el Fe²⁺ es el que acelera la descomposición del peróxido de hidrógeno a radicales hidroxilo, se lo considera un catalizador, y al estar disuelto en el agua durante el tratamiento se lo considera de fotocatalisis homogénea[47]. Sin embargo, estudios muestran como reacciones entre el H₂O₂ y Fe²⁺ pueden llegar inclusive a producir otras especies que participa como reactivo oxidante como es el [Fe⁴⁺O]²⁺

haciendo que este no actúe únicamente como catalizador en un primera etapa sino también como reactivo [48].

A continuación se describe la serie de reacciones que ocurren durante el proceso.





La reacción que ocurre en la Ec. 2.2 es muy rápida, casi espontánea. En cambio, la reacción de la Ec. 2.5 es muy lenta y tres veces más endotérmica lo cual en muchas ocasiones es un problema a la hora de regenerar los iones Fe^{2+} .

La eficiencia del proceso depende principalmente de la concentración de reactivos (Fe^{2+} y H_2O_2) y del pH, el cual debe permanecer entre un rango de 3 ± 1 , ya que a valores superiores el hierro precipita [49].

Existen muchos compuestos orgánicos que pueden ser degradados por medio de los radicales hidroxilo generados.

Es importante recalcar que existen compuestos orgánicos denominados como recalcitrantes, que son generalmente resistentes a ser alterados químicamente, pero sin embargo

por medio del ataque de los radicales hidroxilo pueden llegar a descomponerse. Estudios han demostrado que por medio de las reacciones Fenton es posible la oxidación de compuestos aromáticos como el benceno, fenol, hidroquinona, tolueno, xileno, entre otros sustituidos [50]

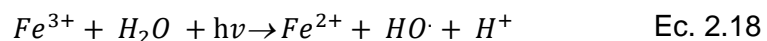
Existen tres formas en general en que los compuestos orgánicos se degradan por medio de estos radicales mencionados: la abstracción de hidrógeno un carbono en un compuesto alifático, la adición electrofílica a enlaces dobles o anillos aromáticos y las reacciones de transferencia de electrones. En el caso de los anillos aromáticos, es muy común la hidroxilación del anillo como el primer paso, para que luego se pueda romper los enlaces durante las reacciones de oxidación [51].

Por otro lado, es importante conocer que algunas sustancias presentes en el agua a tratar pueden alterar las reacciones Fenton. Los cloruros por ejemplo en altas concentraciones tienden a formar complejos con el catalizador Fe^{2+} , lo que hace

que las reacciones se vuelvan más lentas o incluso llegan a inhibir las reacciones [52].

2.3.3 Proceso foto-Fenton

Este proceso se diferencia del anterior dado que interviene la luz ultravioleta, la cual afecta de forma positiva a las reacciones Fenton, dado que por un lado permite acelerar las reacciones de degradación, pero por otro permite realizar una reducción fotoquímica del Fe^{3+} a Fe^{2+} tal como muestra la Ec. 2.18.



Como se puede ver aparte de regenerar el catalizador, permite que al mismo tiempo se generen radicales hidroxilos. Por lo que el proceso es considerado eficiente, dado que permite reducir el consumo de reactivos y más amigable con el medio ambiente dado que permite reducir la cantidad de residuos químicos luego del tratamiento.

Vale recalcar también, que las condiciones de pH en las reacciones foto-Fenton son establecidas por estudios anteriores. En la Figura 2.4 se muestra que a pH 3 existe una mayor concentración del complejo FeOH^{2+} [53], el cual tiene una mayor absorción de luz UV en comparación a los iones Fe^{3+} y FeOH_2^+ que predominan a pH de 2 y 4 respectivamente [54-55].

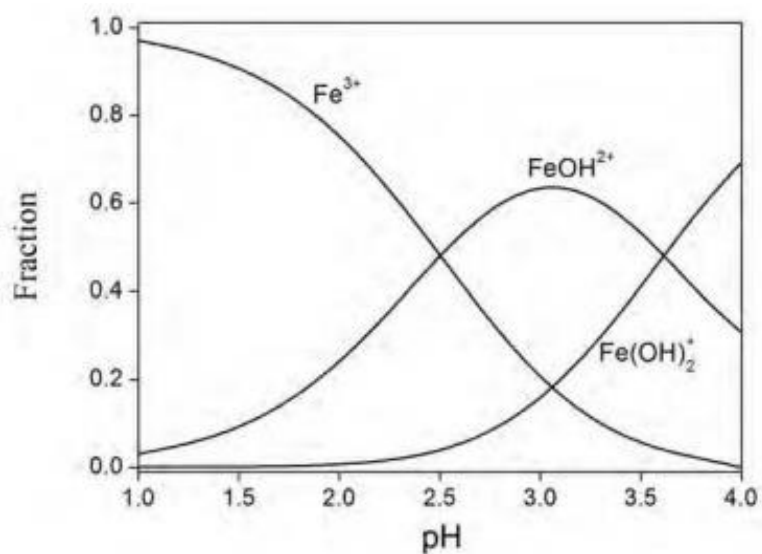


Figura 2.4 Fracciones molares calculadas de las especies con Fe formadas durante las reacciones Fenton entre un pH de 1 a

4.

Fuente: Puigdomenech, I., 2010

Así mismo es importante mencionar que existen ciertas sustancias que inhiben las reacciones como son los iones sulfato, fosfatos y cloruros por la formación de complejos con el hierro [56].

Existen también sustancias que forman complejos con el hierro que favorecen las reacciones de mineralización como son el ácido oxálico, dado que el complejo ferroxalato puede llegar a absorber luz a 570 nm reduciendo el costo de radiación [57].

CAPÍTULO 3
MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 TÉCNICAS ANALÍTICAS

Entre los métodos analíticos para la medición de un parámetro se encuentran diferentes técnicas sin embargo de forma general se considera que la cromatografía de gases es la que posee mayor sensibilidad, seguido de los métodos por espectrofotometría infrarroja (detección del orden de 0.2 mg/L) y finalmente los métodos gravimétricos (mayor que 10 mg/L) [58].

Con el fin de determinar el grado de contaminación de las aguas por presencia de hidrocarburos en fase acuosa, se procederá a utilizar ciertos métodos analíticos presentados en la Tabla II que permitirían analizar algunos aspectos como son: el nivel de hidrocarburos, el contenido de compuestos orgánicos en general que pudieren generarse como parte de la degradación de los hidrocarburos durante el tratamiento, y finalmente el impacto de estos compuestos frente a sistemas biológicos.

Tabla II. Técnicas analíticas para medición del grado de contaminación de aguas con hidrocarburos.

Parámetro	Método de Análisis	Principio del Método
TPH	EPA 418.1	Espectrofotometría IR
Toxicidad	UNE-EN ISO 11348-3	Luminiscencia por <i>B. Vibrio fischeri</i>
Fenoles	EPA 420.1	Espectrofotométrico
COT	SM 5310 B	Combustión-Infrarrojo
DQO	SM 5220 D	Espectrofotométrico
GRO	TEXAS 1005	Cromatografía de gases
DRO	TEXAS 1005	Cromatografía de gases
BTEX	EPA 8015D	Cromatografía de gases
DBO ₅	EPA 405.1	Oxígeno Disuelto
HAPs	SM 6440 B	Cromatografía de gases
pH	SM 4500H ⁺ B	Electrométrico

Fuente: Laboratorio de Microbiología, ESPOL, 2014.

Los métodos seleccionados se basaron en la disponibilidad de equipos y reactivos del Laboratorio de Microbiología perteneciente al Centro de Estudios del Medio Ambiente de la ESPOL y del Centro Instrumental Físico químico para el Desarrollo de Investigación Aplicada de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, España.

En un principio se tomó en consideración la medición de los HAPs, sin embargo dado que el estudio está enfocado en la descontaminación de hidrocarburos en la fase acuosa este valor era despreciable, ya que estos hidrocarburos son prácticamente insolubles; por ende se consideró a este parámetro como poco indicativo para el estudio de la descontaminación del agua. Pero dado que se realizó mediciones de este parámetro en un inicio, se incluye la descripción del método en este capítulo.

Otro parámetro que no pudo ser medido cuantitativamente fue el BTEX por cromatografía de gases, dado que la matriz de agua presentaba algunos compuestos que hacían interferencias durante la medición. Sin

embargo, durante la medición de TPHs por IR se pudo identificar de forma cualitativa la presencia de BTEX y su correspondiente disminución luego del tratamiento. No se encontraron técnicas para eliminación de interferencias por alcanos.

3.1.1 Carbón Orgánico Total (COT)

El análisis del Carbón Orgánico Total se realizó con un equipo Shimadzu modelo TOC-V CSN, el cual utiliza como gas de arrastre un oxígeno ultra puro de grado 5.0. El grado de mineralización de los compuestos en estudio se monitoriza con un analizador Shimadzu TOC-V CSN de acuerdo a la metodología estándar [59].

El método consiste básicamente en convertir todo el carbono orgánico presente en la muestra a CO_2 a través de un horno a 680°C , los productos de la combustión pasan posteriormente por un deshidratador y un depurador de halógenos, para finalmente ser analizados por un detector infrarrojo no dispersivo (NDIR). El analizador de COT no diferencia entre el carbono de diferentes

compuestos químicos [60], pero sí lo hace entre orgánico e inorgánico.



Figura 3.1. Analizador Shimadzu TOC-V CSN

Fuente: Tinoco, D., 2014.

Para la medición del COT a diferentes intervalos de tiempo, se tomaron 10 ml de la muestra en tubos con tapa rosca, para posteriormente ser inyectados por el equipo. El tiempo de análisis fue de 1 minuto por muestra.

3.1.2. Toxicidad

La toxicidad se determinó mediante el método de *Vibrio fischeri*. *Vibrio fischeri* es una bacteria marina luminiscente, del tipo gram-

negativa, anaerobia facultativa [61]. En condiciones ambientales favorables, estas bacterias emiten luz naturalmente, requiriendo para esto oxígeno en concentraciones por encima de 0.5 mg-L-1. La prueba se basa en la medición de la luminiscencia emitida por las bacterias *Vibrio fischeri* después de su exposición a la muestra a analizar por un período de 15 minutos. La intensidad de la luz emitida por las bacterias expuestas a la muestra problema se compara con la emitida por bacterias que permanecen en las condiciones óptimas del sistema de control. Ante la presencia de sustancias tóxicas, la luminiscencia de *Vibrio fischeri* disminuye de forma proporcional a la carga tóxica en la muestra problema. Este decaimiento se produce como resultado del daño ocasionado a los procesos metabólicos asociados con la respiración bacteriana. Este ensayo es aplicable en estudios de toxicología acuática; control legal de descargas agrícolas, industriales y municipales; evaluación de procesos de tratamiento y estudios integrales de contaminación, donde para el análisis de toxicidad se requiere manejar una concentración inicial de la muestra del 100%. Este método puede emplearse para el análisis

de extractos orgánicos, suelos y sedimentos, o sustancias puras, ya sean líquidas o sólidas solubles.



Figura 3.2. Equipo utilizado para la medición de luminiscencia,
Marca: Microtox, Modelo: OPTOCOMP 1

Fuente: Tinoco, D., 2014.



Figura3.3. Equipo utilizado para la incubación de las bacterias a 15 °C,
Marca: Berotzx.

Fuente: Tinoco, D., 2014.

3.1.3 Hidrocarburos Totales de petróleo

Los Hidrocarburos Totales de Petróleo (TPH) son aquellos que se solubilizan en ciertos solventes para posteriormente ser detectados métodos analíticos como: infrarrojo, gravimétrico y cromatografía gaseosa. El método analítico que se escoja va a definir a estar afectado por el tipo de solvente, el método de

extracción, el método de detección, y el estándar de cuantificación.

En el presente trabajo se sigue la metodología EPA 418.1 (Infrarojo) para la determinación de TPH, y se utiliza como solvente, HORIBA S-316. La longitud de onda se define en 2930 cm^{-1} [62], dado que en este punto se estiran los enlaces del grupo CH_2 , el equipo utilizado se observa en la Figura 3.5.



Figura 3.5. FT-IR Espectrofotómetro utilizado para la medición de la absorbancia a 2930 cm^{-1} , Marca: Shimadzu, Modelo:

IRPrestige-21.

Fuente: Tinoco, D., 2014.

Los errores en la medición que pueden existir se dan por la pérdida de algunos compuestos volátiles, y la pérdida de algunos compuestos aromáticos, hidrocarburos clorados, sulfurados y nitrogenados que son adsorbidos en la sílica gel. Sin embargo, dado que se estudiará el contenido de TPH de aguas contaminadas con diesel y gasolina, estos errores en la medición se consideran insignificativos.

3.1.4 Hidrocarburos Aromáticos Poli cíclicos

Entre los hidrocarburos aromáticos policíclicos más comunes en descargas industriales y municipales están: Acenafteno, Acenaftileno, Antraceno, Benzo(a)antraceno, Benzo(a)pireno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(ghi)perileno, Benzo(k)fluoranteno, Criseno, Dibenzo(a,h)antraceno, Fluoranteno, Fluoreno, Indeno(1,2,3-cd)pireno, Naftaleno, Fenantreno, Pireno [63]. Para el análisis de PAH's se utilizó la metodología SM 6440 B, el principio de este método se basa en extraer los PAH's con cloruro de metileno. Para la realización de este análisis se contrató a un laboratorio certificado de Colombia, ANTEK S.A (la curva de calibración y los resultados se muestran en el Anexo I).

3.1.5 Rango orgánico de Diesel y Gasolina

El método utilizado para la medición de GRO y DRO es el Texas 1005, el cual utiliza n-pentano para extraer los compuestos hidrocarburíferos para luego ser detectados por cromatografía de gases (GC/FID) en un rango entre C6 y C35. Los resultados se reportan para los rangos de punto de ebullición de nC6 a nC12, >nC12 a nC28, y >nC28 a nC35.

Para la calibración del equipo se utiliza una mezcla equimolar de gasolina y diesel 2 como estándar y alcanos como nC6, nC12, nC25 y nC25, para fijar los rangos de punto de ebullición. El análisis fue realizado por el Laboratorio Antek S.A. La curva de calibración se adjunta en el Anexo I. La preservación de la muestra debe ser a un pH menor a 2 con bisulfato de sodio, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. El tiempo de almacenamiento es de máximo 14 días para su respectiva extracción, y 14 días después de la extracción. Que no han sido preservadas el tiempo máximo de almacenamiento de 7 días.

3.1.6 Fenoles

Este análisis se realizó siguiendo la metodología EPA 420.1 [64], se utilizaron los reactivos HACH: Phenol 1, Phenol 2 y el Buffer de dureza. Se utilizó un espectrofotómetro a 520 nm de longitud de onda, tal como se muestra en la Figura 3.5.



Figura 3.6. Espectrofotómetro utilizado para la medición de la absorbancia a 510 nm para Fenoles. Modelo: 20 Genesys.

Fuente: Tinoco, D., 2014.

3.1.7 BTEX

Para el análisis de BTEX se utilizó el método EPA 8015 D en el cual se utiliza un cromatógrafo de gases para la detección de compuestos orgánicos volátiles no halogenados. La cuantificación se logra por medio del uso de un detector ionización de llama (FID). Las muestras fueron almacenadas en frascos ámbar de 1 Litro y preservados a un pH menor a 2 para ser analizados posteriormente dentro de un periodo de 7 días en el Laboratorio Antek S.A. Los resultados se adjunta en el Anexo I.

3.1.8 Demanda Química de Oxígeno

La Demanda Química de Oxígeno fue analizada espectrofotometría siguiendo la metodología EPA 410.4 de reflujo cerrado [65], para lo cual se utilizó viales de DQO (marca: HACH) del rango de 0-1500 ppm, los cuales vienen ya preparados con una mezcla de los reactivos: HgSO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y H_2SO_4 (85%). Para la digestión se utilizó un Termo reactor DRB 200 (Figura 3.7) a una temperatura de 150°C. El principio de este método es que

el oxidante Cr(VI) del Dicromato oxida la materia orgánica y se reduce a Cr (III), el cual es detectado a una longitud de onda de 620 nm. La principal reacción se ilustra con el ftalato ácido de potasio usado como ejemplo:

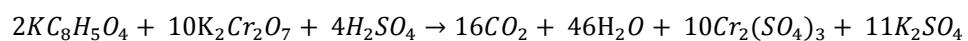


Figura 3.7. Termorreactor utilizado para la digestión de las muestras Marca: HACH, Modelo: DRB 200.

Fuente: Tinoco, D., 2014.

3.1.9 Demanda Biológica de Oxígeno

Este parámetro fue analizado siguiendo la metodología SM 5210B [66]. Entre los equipos utilizados están: una incubadora marca: AMBI HI-LO (Figura 3.9) con una incertidumbre de $\pm 1^{\circ}\text{C}$, un medidor de oxígeno disuelto marca: HACH (Figura 3.8). Como medio de cultivo se utiliza las semillas "Polyseed" las cuales son cultivos microbianos capaces de degradar compuestos que se encuentran en aguas residuales.



Figura 3.9. Incubadora a 15°C utilizado para análisis de DBO5

Marca: MEMMERT, Modelo: INE 400.

Fuente: Tinoco, D., 2014.

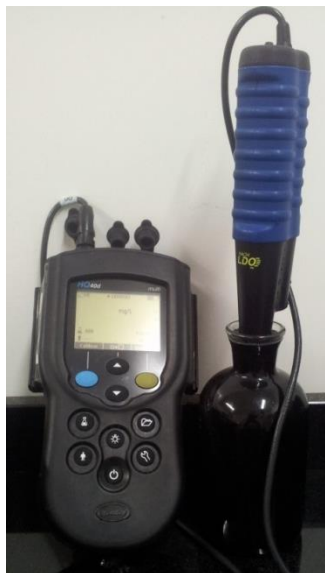
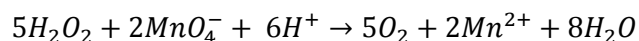


Figura 3.8. Medidor de Oxígeno Disuelto utilizado para medición de DBO_5 , Marca: HACH, Modelo: HQ 40d.

Fuente: Tinoco, D., 2014.

Este análisis requiere realizarse a pH entre 6,5 y 7,5 para lo cual se utiliza una solución de Ácido Sulfúrico al 50% e Hidróxido de Sodio, 1 M. A su vez es necesario, previo a la medición eliminar el peróxido de hidrógeno presente en el agua si lo hubiera, utilizando una solución de catalasa de 0.1 g/l. La proporción recomendada es por cada 25 ml de muestra de agua, 0.5 ml de solución de catalasa.

La presencia de peróxido de hidrógeno en el agua se verifica con permanganato de potasio 0.5 N. Para lo cual se toma 1 ml de muestra de agua se lo diluye hasta 25 ml en un matraz, se coloca 5 ml de ácido sulfúrico al 50%, y se le coloca una gota de la solución de permanganato, en caso de que el líquido en el matraz continúe transparente, indica que aun hay presencia de peróxido de hidrógeno. Esta verificación se basa en el método permanganométrico para la determinación de peróxido de hidrógeno por titulación. La reacción se detalla a continuación:



3.2 MUESTREO DE AGUA DE POZO

Con el fin de realizar la caracterización del agua de pozo se realizaron 3 visitas a la Estación de Servicios de una compañía ubicada en Machala. Los materiales utilizados para la toma de muestra fueron los siguientes:

- 1 Bomba Bailer

- 2 Bombas antiexplosivas
- 2 Compresores de Aire
- Manguera
- Tanque de 55 gal
- 2 Canecas de 20 L

En la primera visita se tomaron 2 Canecas de agua subterránea la cual fue llevada al laboratorio para su análisis y tratamiento.



Figura 3.10. Muestreo del agua subterránea en un pozo de monitoreo de una E/S.

Fuente: Tinoco, D., 2014.

En la segunda visita se aplicó el tratamiento insitu y las muestras original y tratada fueron almacenadas en botellas de plástico de 1 litro de capacidad y llevadas al laboratorio para su respectivo análisis.

3.3 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA SINTÉTICA

Los efluentes generados en las estaciones de servicio tienden a variar en su composición, debido a que dependen de factores fortuitos, como derrames, productos de limpieza, entre otros. Dado que la investigación apunta a la degradación únicamente de los hidrocarburos presentes en el agua, se requiere preparar una muestra sintética que contenga las sustancias de estudio, con características similares a un efluente real, la muestra sintética deberá tener valores similares a los reales en cuanto a sus parámetros físico-químicos fundamentales como el TPH, COT, DRO y GRO.

La muestra sintética fue preparada mezclando 400 ml de diesel, 400 ml de gasolina y 1200 ml de agua destilada, puesto en agitación durante 2

horas, a una velocidad entre 800 a 1000 rpm. La muestra se preparó en una jarra de 2 litros de PVC. Durante la agitación se mantuvo tapado el recipiente para simular un agua subterránea. Luego la mezcla fue decantada por 1 hora y se tomó únicamente la fase acuosa. Se determinaron los parámetros físico-químico mencionado en la sección 3.2, para su caracterización. La muestra se mantuvo tapada todo el tiempo en un matraz de vidrio de 1 Litro de capacidad, el cual se lo recubrió de papel aluminio para protegerlo de la luz visible, para simular un ambiente de agua subterránea. Para su conservación se mantuvo en refrigeración a 18 °C, de esta forma se evita pérdida de volátiles.

3.4 TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS DATOS

Inicialmente se consideró necesario la aplicación de un diseño experimental de tipo factorial, sin embargo dado al número de variables a estudiar, se pensó más apropiado aplicar ANOVA [67] para determinar si existe diferencia significativa en el grado de mineralización al variar diferentes factores como:

- Dosis de H_2O_2
- Dosis de Fe^{2+}
- Sistema de Tratamiento

Se evaluó la diferencia significativa en cuanto al grado de mineralización, por un lado porque permite establecer la eficiencia del proceso de degradación y por otro lado dado a que para determinar el grado de mineralización únicamente es necesario medir el COT; siendo este parámetro más económico en su medición ya que no requiere de reactivos, y el tiempo para la obtención de los datos es sumamente corto (menos de 2 minutos).

Con el fin de conocer la reproducibilidad de la preparación de la muestra sintética. Se realizó su preparación mínimo tres veces al día por seis días, y se comparó el valor del COT para establecer si existía diferencia significativa entre los valores obtenidos.

Por otro lado, la muestra de agua subterránea que fueron tomada en dos visitas el 11 de Diciembre y el 2 de Enero del 2014 se analizaron de forma repetitiva mínimo 4 veces, con el fin de establecer si existe diferencia significativa entre los valores de COT originales. Esto permitiría conocer la variabilidad de la contaminación en el pozo de monitoreo.

3.4.1 Análisis estadístico de la volatilización de la muestra sintética

ANOVA es una herramienta estadística para realizar análisis de varianza, útil tanto en el control de procesos y en laboratorios. Dentro de las aplicaciones, la más utilizada es el comparar una cantidad definida de columnas de datos.

Las variaciones tienen dos fuentes las cuales pueden ser por error aleatorio o por un factor controlado.

Para que esta herramienta pueda ser utilizada se asume que se encuentra en las siguientes condiciones:

- 1) Cada conjunto de datos debe ser independiente del resto

2) Distribución normal de los datos por conjunto

3) No existe diferencia significativa entre las varianzas de cada conjunto

Para el análisis estadístico se utiliza EXCEL 2010, donde existe la opción de análisis de datos. EXCEL pide que se seleccione el rango donde encuentran las columnas de datos, y se indique el nivel de significancia, el cual se asignará como 0.05. Automáticamente el programa crea dos tablas como las siguientes:

Tabla III. Formato de Tablas para presentación de análisis estadístico

RESUMEN

<i>GRUPO</i>	<i>G.L</i>	<i>Suma</i>	<i>Prom</i>	<i>Varianza</i>
--------------	------------	-------------	-------------	-----------------

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>FUENTE</i>	<i>SS</i>	<i>G.L</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Probab</i>	<i>Fcritico</i>
---------------	-----------	------------	-----------	----------	---------------	-----------------

SSe

SSd

SS

Fuente: Microsoft Excel, 2010.

La fórmula para el cálculo de la suma de cuadrados (SS) se muestra en la Ec. 3.1.

$$SS = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^c (X_{ij} - \bar{X})^2 \quad \text{Ec. 3.1}$$

La suma de cuadrado entre grupos (SSe) mide las desviaciones entre las medias de cada grupo y la media global, la fórmula se muestra en la Ec. 3.2.

$$SSe = \sum_{j=1}^c r_j (\bar{X}_j - \bar{X})^2 \quad \text{Ec. 3.2}$$

La suma de cuadrado dentro de los grupos (SSd) mide las desviaciones entre los resultados individuales de cada grupo

(X_{ij}) y la media del grupo (\bar{X}_j) la fórmula se muestra en la Ec.

3.3.

$$SSd = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^c (X_{ij} - \bar{X}_j)^2 \quad \text{Ec. 3.3}$$

A partir de las sumas de cuadrados y los grados de libertad correspondientes se obtiene el cuadrado medio total (MS), el cuadrado medio dentro de los grupos (MSd) y el cuadrado medio entre grupos (MSe), las formulas se muestran entre la Ec. 3.3 y Ec. 3.5.

$$MS = SS / (N-1) \quad \text{Ec. 3.3}$$

$$MSe = SSe / (k - 1) \quad \text{Ec. 3.4}$$

$$MSd = SSd / (N-k) \quad \text{Ec. 3.5}$$

Donde k indica el número de grupos y N el número total de datos.

Para determinar el valor de F se utiliza la Ec. 3.6.

$$F = \text{MSe/MSd} \quad \text{Ec. 3.6}$$

El valor de F crítico se determina en una tabla establecida según el nivel de significancia y los grados de libertad.

Si $F_{\text{cal}} > F_{\text{crítico}}$ se rechaza la hipótesis nula.

Si P (probabilidad) es mayor que el nivel de significancia (α) no se rechaza la Hipótesis.

La hipótesis nula H_0 partirá siempre del hecho de que no existe diferencia significativa entre los grupos comparados.

Las hipótesis nulas establecidas son las siguientes:

- i. No existe diferencia significativa en el contenido de materia orgánica de las muestras sintéticas preparadas en días diferentes.

- ii. No existe diferencia significativa en el grado de mineralización al variar la dosis del reactivo H_2O_2 en la muestra sintética.
- iii. No existe diferencia significativa en el grado de mineralización al variar la dosis del catalizador Fe^{2+} en la muestra sintética.
- iv. No existe diferencia significativa en el grado de mineralización al variar el sistema de tratamiento aplicado a la muestra sintética.
- v. No existe diferencia significativa en el grado de mineralización entre el proceso Fenton y foto-Fenton aplicado a la muestra sintética.
- vi. No existe diferencia significativa en el contenido de materia orgánica de las muestras de agua subterránea monitoreadas en 2 meses diferentes.

- vii. No existe diferencia significativa en el grado de mineralización entre el proceso Fenton y foto-Fenton aplicado a la muestra real.

Los resultados obtenidos del análisis de ANOVA se muestran entre el Anexo A al G.

CAPÍTULO 4

**TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON
DIESEL Y GASOLINA (MUESTRA SINTÉTICA)**

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA SINTÉTICA CON DIESEL Y GASOLINA

Se prepara una muestra de agua contaminada con hidrocarburos, con el fin de tener una muestra cuyos parámetros físico químicos se mantengan poco variables, como se explicó en el apartado 3.3. La variabilidad de la muestra se evaluó en condiciones de reproducibilidad en 6 días y repetitividad mínimo 3 veces al día. En el Anexo A se muestran los resultados, los cuales verifican que no existe diferencia significativa en el contenido de COT de las muestras sintéticas preparadas durante los ensayos. En un inicio se estableció como objetivo que la muestra sintética tenga el mismo contenido de COT, sin embargo esto no fue posible debido a la variabilidad de la muestra real.

Tabla IV. Caracterización de la muestra sintética.

Parámetro	Unidades	Muestra Sintética
pH	U de pH	7.7-8.0
COT	mg/L	134-186
DQO	mg/L	1725
DBO ₅	mg/L	<2

Parámetro	Unidades	Muestra Sintética
TPH	mg/L	236
Fenoles	mg/L	0.52
DRO	mg/L	119
GRO	mg/L	12.2
Toxicidad	%	100

Fuente: Diana Lucia Tinoco, 2014.

Los hidrocarburos totales de petróleo se encuentran muy por encima del límite máximo permisible (20 mg/l), la DQO se encuentra por encima del límite de 250 mg/l, la concentración de fenoles está por encima del límite (0.20 mg/l). La muestra sintética es totalmente tóxica, en la Figura 4.1 se muestra el perfil del EC₅₀ para la muestra sintética.

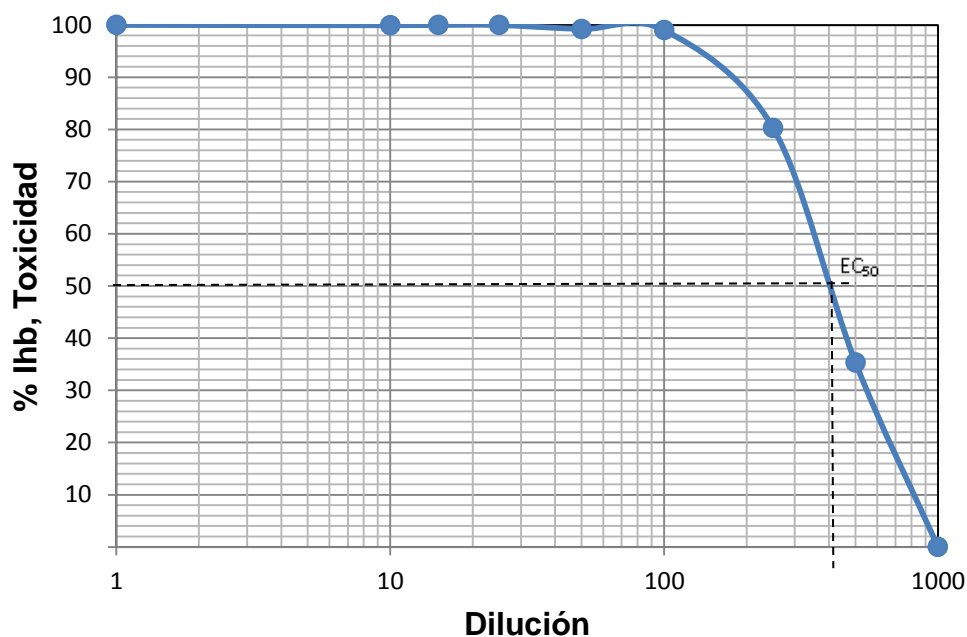


Figura 4.1. EC_{50} de la muestra sintética contaminada con gasolina y diesel.

Fuente: Tinoco, D., 2014.

Como puede observarse, la EC_{50} se logra alrededor de una dilución de 1:600, lo cual es sumamente elevado.

A continuación se presenta los resultados obtenidos con los diferentes tratamientos avanzados de oxidación. Dado que estudios muestran que la eficiencia de remoción de compuestos aromáticos por el tratamiento de Fenton disminuye entre 26-70% al tratar los contaminantes en su fase no

acuosa, mientras que los contaminantes disueltos en el agua pueden llegar a degradarse de forma completa [68], todos los tratamientos aplicados fueron realizados a la fase acuosa.

4.2 APLICACIÓN DEL PROCESO FOTO-FENTON

Algunos estudios muestran la alta eficiencia del proceso de foto-Fenton en la degradación de compuestos aromáticos y alifáticos [69-71]. Es por eso que el estudio experimental de las condiciones de operación se realizará en base al proceso de foto-Fenton.

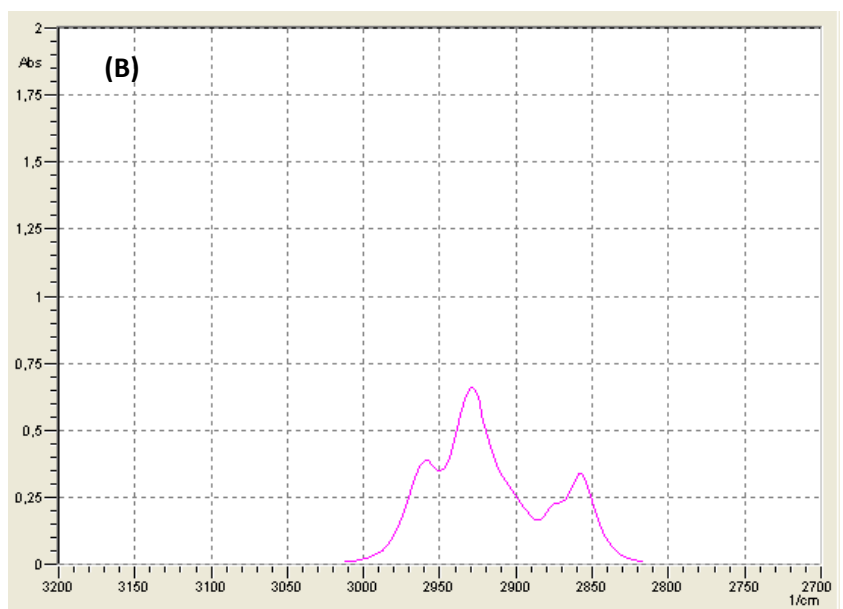
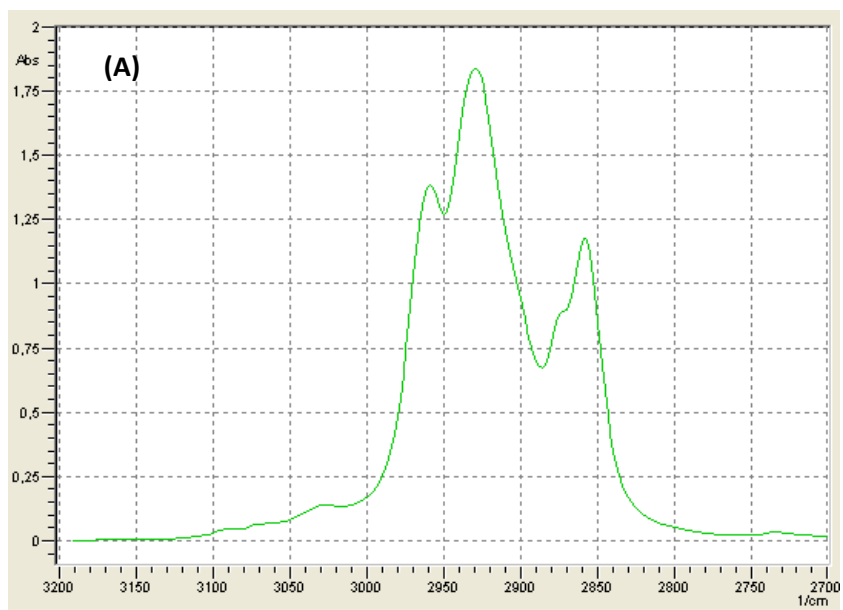
A continuación se presentará el estudio de las condiciones óptimas tanto de la dosis de Fe^{2+} como de H_2O_2 .

4.2.1 DOSIFICACIÓN DEL CATALIZADOR Fe^{2+}

La velocidad de oxidación de contaminantes orgánicos durante las reacciones de foto-Fenton se incrementa por el incremento de la concentración de iones Fe^{2+} [72], sin embargo una dosis excesiva de iones Fe^{2+} , reduce la absorción de la radiación UV al sistema debido a que por un

lado las soluciones se vuelven coloridas [73]. Otro factor que limita la dosis de Fe^{2+} a aplicar es la normativa ambiental ecuatoriana, la cual establece que la concentración máxima de Fe^{2+} en un efluente descargado debe ser máximo de 0.9 mM [74]. En el presente estudio se realiza una estimación de la dosis óptima de Fe^{2+} variando la dosis desde 0.05 a 2 mM, dichas dosis han sido consideradas en estudios previos [73]. Con el fin de ver el efecto del catalizador se mantiene constante la dosis de H_2O_2 en 200 mM. La longitud de onda aplicada es de 254 nm, el pH inicial de la reacción se regula a 3 y la temperatura de trabajo es de 25°C.

En la Figura 4.2 se muestra el espectro infrarrojo para la muestra original y luego para la muestra tratada por el proceso de foto-Fenton utilizando dosis de Fe^{2+} de 0.1 y 1 mM.



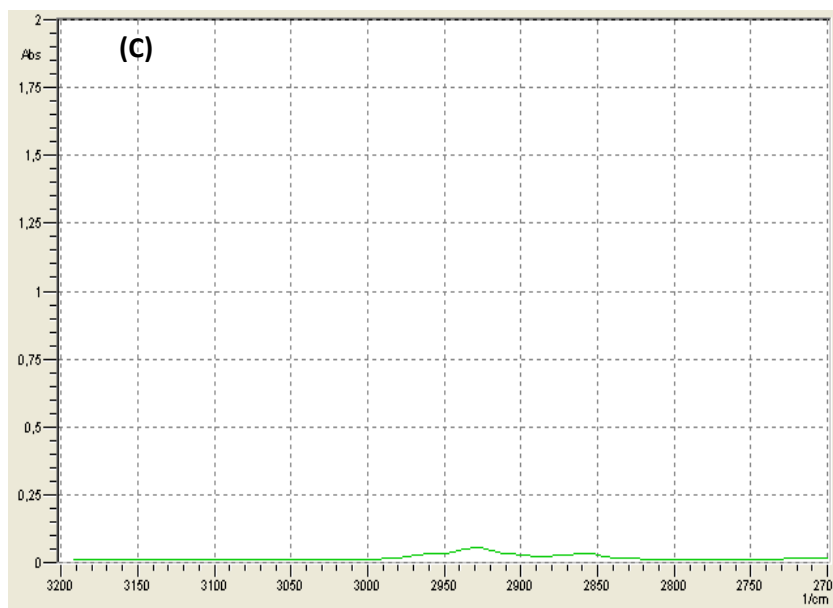


Figura 4.2. Espectro IR de 3200 a 2700 cm^{-1} de la a) muestra sintética M1, y de una muestra luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254 \text{ nm}$) aplicando b) 200 mM H_2O_2 y 0.1 mM Fe^{2+} y c) 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe^{2+} ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Fuente: Tinoco, D., 2014

La presencia de hidrocarburos alifáticos básicamente se muestra en un longitud de onda de 2930 cm^{-1} mientras que a su vez la presencia de compuestos mono aromáticos puede determinarse cualitativamente a una longitud de onda de 3100 cm^{-1} en la Figura 4.2 (A), dado que la medición de BTEX

no pudo llevarse a cabo por el método de cromatografía de gases, por las interferencias.

En la Figura 4.2 (B) se observa una reducción del contenido de hidrocarburos totales de petróleo por la reducción de su absorbancia. Por medio de la curva de calibración de espectro infrarrojo se determinó la concentración de TPH en mg/L.

En la Figura 4.3 se muestra la eficiencia de remoción de TPH a las 4 horas del tratamiento de foto-Fenton para las dosis de Fe^{2+} aplicadas.

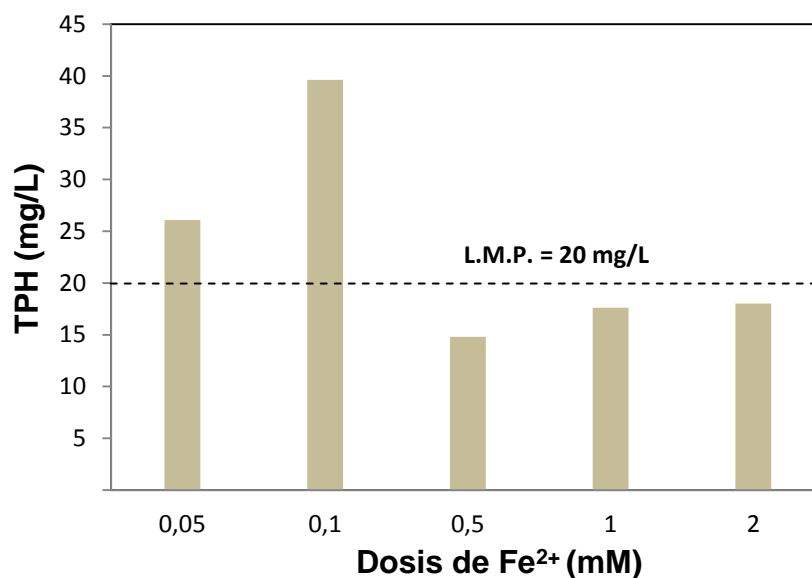


Figura 4.3. Variación del TPH luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton aplicando 0.05, 0.1, 0.5, 1 y 2 mM Fe²⁺ manteniendo una dosis de 200 Mm H₂O₂; pH 3, T=25°C.

Fuente: Tinoco, D., 2014.

Se observa que sólo con las concentraciones de Fe²⁺ mayores a 0.5 mM se logra alcanzar el límite de TPH establecido en la legislación para poder verter estas aguas. Dado que el parámetro de TPH solo permite determinar el grado de degradación de los hidrocarburos mas no si estos han alcanzado la mineralización, es indispensable estudiar el contenido de Carbono Orgánico Total en el agua.

La Figura 4.4 muestra la variación del COT en un gráfico $\ln(\text{COT}/\text{COT}_0)$ vs. Tiempo de reacción durante 4 horas para las 5 concentraciones de Fe^{2+} utilizadas durante las reacciones de foto-Fenton.

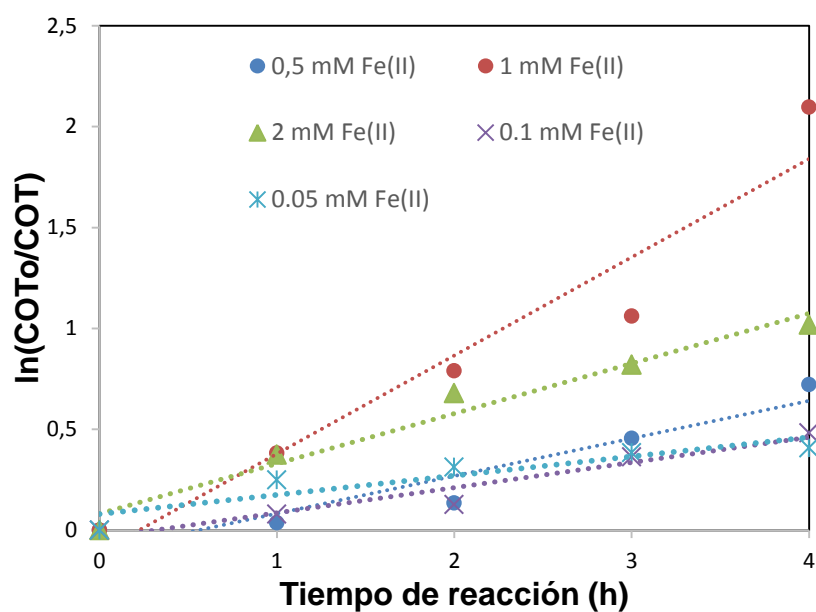


Figura 4.4 Cinética de mineralización durante las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254$ nm) aplicando diferentes dosis de Fe^{2+} manteniendo una dosis de 200 mM H_2O_2 ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Fuente: Tinoco, D., 2014.

Gráficamente se observa un incremento en la velocidad de reacción al aplicar 1 mM de Fe^{2+} mientras que incrementar la dosis a 2 mM de Fe^{2+} reduce la cinética de reacción.

En la Tabla V se muestran los valores de las constantes de velocidad para las distintas dosis de catalizador utilizadas.

Tabla V. Constantes cinéticas de pseudo primer orden para diferentes dosis de Fe^{2+} aplicadas a las reacciones de foto-

Fenton con 200 mM de H_2O_2 .

Fe^{2+} (mM)	k_{cot} (h^{-1})	R^2
2	0.2483	0.9653
1	0.4873	0.9337
0.5	0.1863	0.9033
0.1	0.125	0.9412
0.01	0.0943	0.8432

Fuente: Tinoco, D., 2014.

La constante de pseudo primer orden se ve reducida a la mitad al duplicar la dosis de 1 mM, lo cual verifica que 2 mM de Fe²⁺ es una dosis excesiva de catalizador, la cual causa reacciones adversas. Estudios muestran que un incremento excesivo de iones Fe²⁺ puede provocar una inhibición de este proceso de degradación fotoquímica, dado que puede llegar a ocurrir la reacción del ion con el radical hidroxilo [75], tal como se indica en la Ec. 4.1.



Por otro lado, aparte de la cinética de reacción para estudiar el avance de la misma, es necesario determinar también el porcentaje de remoción de los hidrocarburos presentes en el agua.

En la Figura 4.5 se muestran los resultados del grado de mineralización de los hidrocarburos presentes en el agua a las 4 horas de las reacciones de foto-Fenton para las diferentes dosis de Fe²⁺ aplicadas.

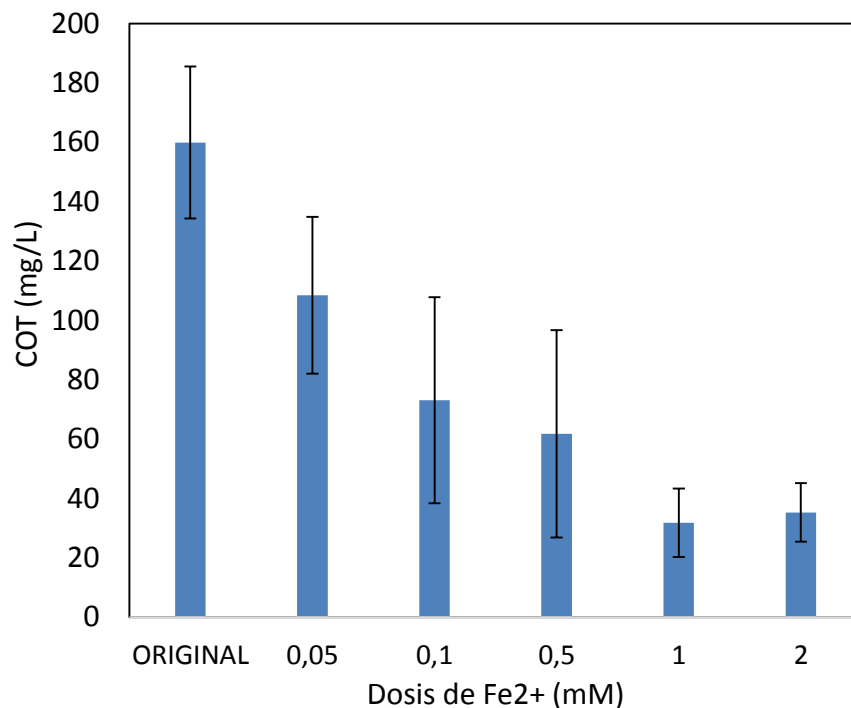


Figura 4.5. Variación del COT luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254$ nm) aplicando 0.05, 0.1, 0.5, 1 y 2 mM Fe²⁺ manteniendo una dosis de 200 mM H₂O₂; pH 3, T=25°C.

Fuente: Tinoco, D., 2014.

Existe una diferencia significativa ($\alpha=0.05$) en la remoción de COT al variar la dosis de Fe²⁺. La remoción máxima del 88% del COT inicial se alcanza al utilizar una dosis de 1 mM de

Fe^{2+} . Mientras que para dosis entre 0.05 y 0.5 mM de Fe^{2+} se tiene una remoción inferior al 50%. Sin embargo, un incremento en la dosis de Fe^{2+} a 2 mM causa una disminución en la eficiencia de remoción del COT llegando a 64%. Esto puede darse debido a lo explicado anteriormente, el catalizador Fe^{2+} reacciona con los radicales hidroxilos generados, disminuyendo la eficiencia de oxidación de la materia orgánica presente, tal como se muestra en la Ec. 3.

Además del análisis del grado de mineralización de los hidrocarburos, es necesario analizar su nivel de toxicidad dado que durante las reacciones se producen compuestos intermediarios que pueden llegar a incrementar la toxicidad del agua, y causar muchas veces más daño a los organismos vivos que el agua original.

Al analizar la DBO_5 , en las muestras tratadas, se continuaron obteniendo valores por debajo del límite de detección del equipo ($< 2\text{mg/L}$), por lo cual dicho parámetro no fue analizados para el resto de muestras.

Se analizó la toxicidad a 1 y 4 horas de reacción para las diferentes dosis utilizadas de Fe^{2+} , los resultados se muestran en la Figura 4.6.

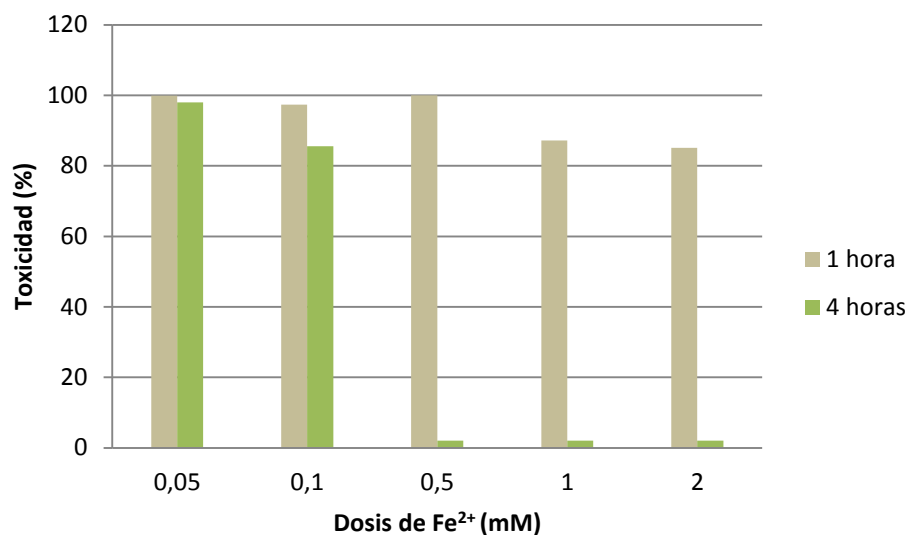


Figura 4.6. Variación de la toxicidad luego de 1 y 4 horas de las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254$ nm) aplicando 0.05, 0.1, 0.5, 1 y 2 mM Fe^{2+} manteniendo una dosis de 200 mM H_2O_2 ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Fuente: Tinoco, D., 2014.

Tal como se puede observar las muestras tratadas con 0.5, 1 y 2 mM de Fe^{2+} no son tóxicas después del tratamiento. Estos resultados pueden relacionarse con el grado de mineralización, dado que a estas dosis donde la toxicidad

llega a reducirse por completo la mineralización es mayor. Lo cual indica que efectivamente la concentración del catalizador define el avance de la reacción.

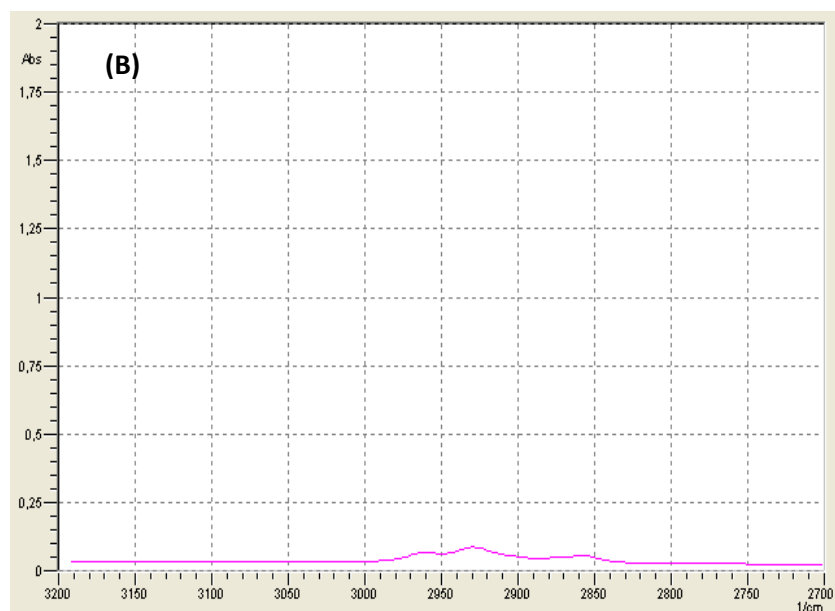
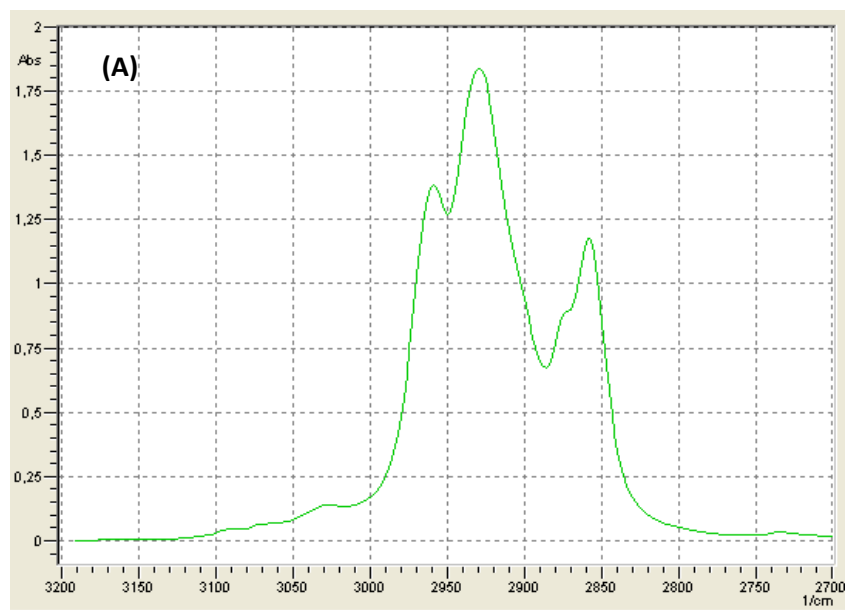
4.2.2 DOSIFICACIÓN DEL REACTIVO H_2O_2

Dado que el H_2O_2 es el reactivo del cual se generan los radicales hidroxilo (reactivo oxidante), es necesario determinar la concentración inicial de este reactivo el cual dependerá del contenido de materia orgánica a oxidar. Algunos estudios han demostrado que dentro de un intervalo óptimo, un incremento de la dosis de H_2O_2 permite aumentar el porcentaje de degradación de contaminantes [76], así como la velocidad de degradación también incrementa con un aumento de la dosis de H_2O_2 .

Con el fin de determinar la dosis óptima de H_2O_2 se realizaron pruebas variando la concentración de este reactivo entre 50 mM a 400 mM, manteniendo constante la dosis de Fe^{2+} en 1 mM la cual fue determinada como

óptima en el apartado anterior y la intensidad de radiación UV en 254 nm.

Con el fin de ilustrar la eficiencia en la degradación de hidrocarburos, en la Figura 4.7 se muestra el espectro IR para la muestra original y para la resultante de la aplicación del proceso de foto-Fenton para dosis de H₂O₂ de 50 y 200 mM.



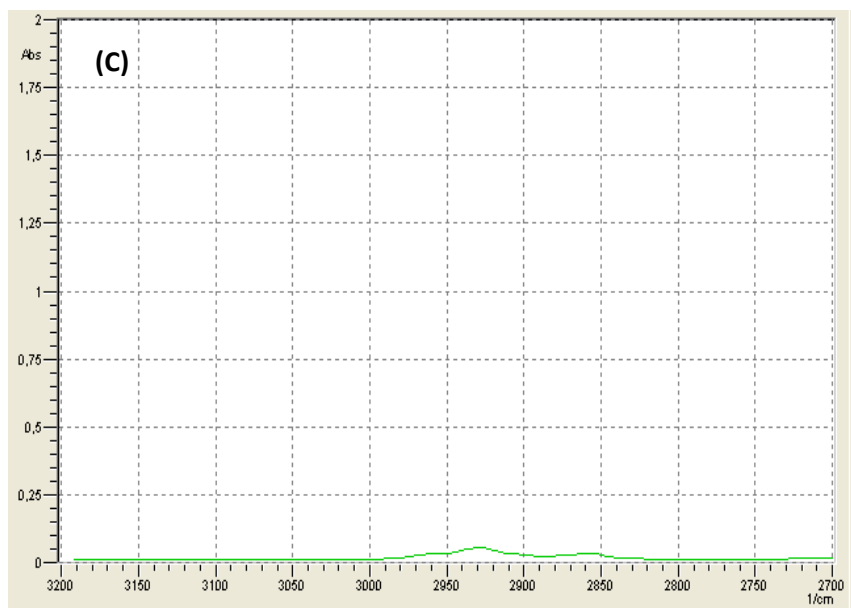


Figura 4.7. Espectro IR de 3200 a 2700 cm^{-1} de la a) muestra sintética M1, y de una muestra luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254 \text{ nm}$) aplicando b) 50 mM H_2O_2 y 1 mM Fe^{2+} y c) 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe^{2+} ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Fuente: Tinoco, D., 2014.

En la Figura 4.7 (B) y (C) no se aprecia una diferencia en la absorbancia por la presencia de hidrocarburos al utilizar dosis desde 50 hasta 200 mM de H_2O_2 .

Los resultados del COT y DQO a las 4 horas de reacción para las diferentes dosis de H_2O_2 se muestran en la Figura

4.8, junto con la concentración de TPH alcanzadas al finalizar las reacciones de oxidación.

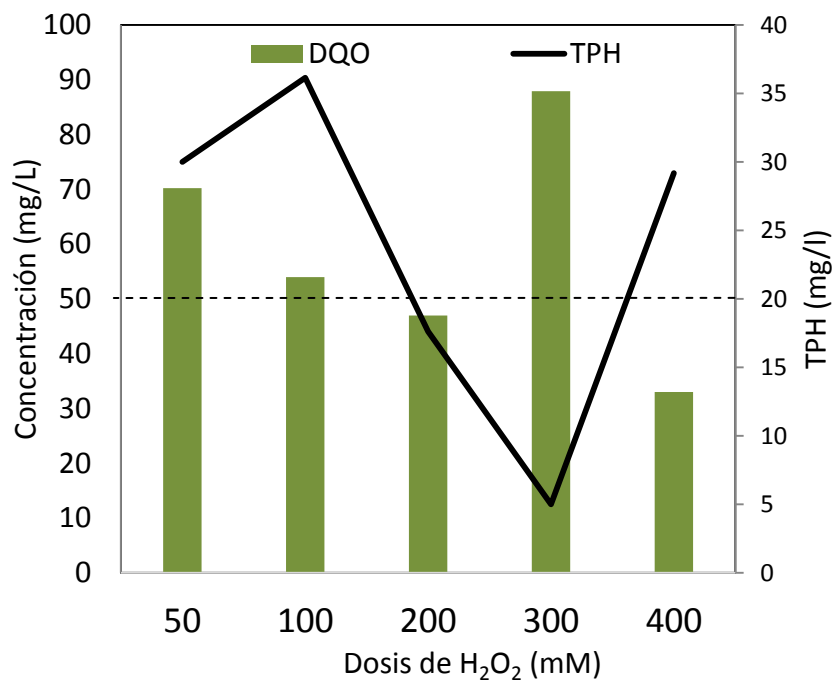


Figura 4.8. Variación del TPH y la DQO luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton aplicando: 50, 100, 200, 300 y 400 mM H₂O₂ manteniendo una dosis de 1 mM Fe²⁺; pH 3, T=25°C.

Fuente: Tinoco, D., 2014.

Se observa en la Figura 4.8 que se alcanza valores de DQO bajos por debajo del límite permisible (250 mg/l) para todas las dosis aplicadas, sin embargo los valores de TPH están

por debajo del límite permisible (20 mg/l) únicamente para dosis de 200 y 300 mM. Por lo que la dosis óptima debería estar entre ambas concentraciones.

En la Figura 4.9 se muestra el valor de COT final luego de las 4 horas de reacción al aplicar las diferentes dosis de reactivo oxidante.

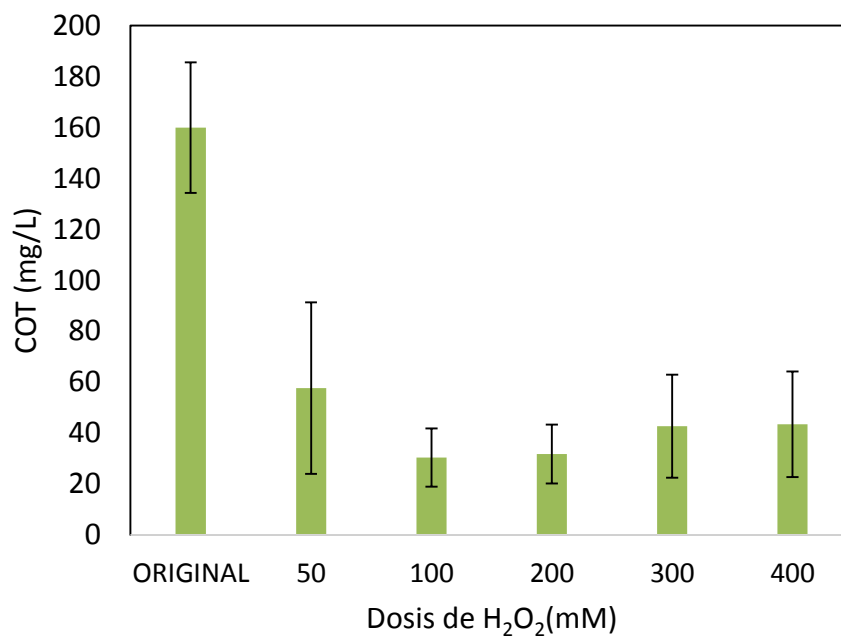
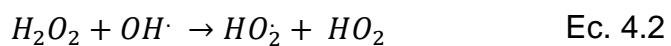


Figura 4.9. Variación del COT luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton aplicando: 50, 100, 200, 300 y 400 mM H₂O₂ manteniendo una dosis de 1 mM Fe²⁺; pH 3, T=25°C.

Fuente: Diana Tinoco Caicedo, 20214.

No existe diferencia significativa ($\alpha=0.05$) en el grado de mineralización al variar las dosis de H_2O_2 . Sin embargo se observa que el mayor porcentaje de mineralización a las 4 horas de reacción se obtiene al aplicar una dosis de 100 y 200 mM de H_2O_2 y 1 mM de Fe^{2+} . Una dosis mayor a 200 mM de H_2O_2 no permite incrementar la eficiencia de mineralización de los hidrocarburos presentes en el agua. Esto se debe a que un exceso en la aplicación de H_2O_2 origina reacciones competitivas que producen efectos inhibidores en la degradación de los compuestos orgánicos debido a que el H_2O_2 reacciona con los radicales hidróxilo (Ec. 4.2).



El producto de esta reacción son radicales menos reactivos, con menor potencial de oxidación y por lo tanto las

reacciones de oxidación de los compuestos orgánicos se vuelven más lentas y menos eficientes [77].

En la Figura 4.10 se muestran los resultados del peróxido de hidrógeno residual que se tienen a las 4 horas de reacción para las diferentes dosis de H_2O_2 aplicadas al proceso de foto-Fenton.

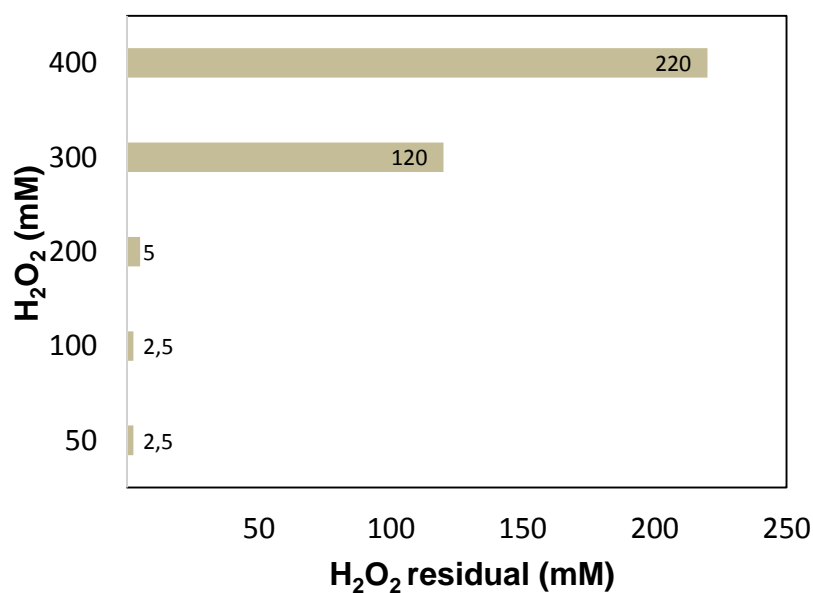


Figura 4.10. Variación del peróxido de hidrógeno residual luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton aplicando 50, 100, 200, 300 y 400 mM H_2O_2 manteniendo una dosis de 1 mM Fe (II); pH 3, T=25°C.

Fuente: Tinoco, D., 2014.

A pesar de que no existía diferencia significativa en el grado de mineralización al variar la dosis del reactivo oxidante, se observa en la Figura 4.9, que al utilizar dosis de peróxido de hidrógeno entre 50 y 200 mM se tiene un consumo de este reactivo entre un 95% y 98% a las 4 horas de las reacciones de foto-Fenton. Sin embargo al aplicar una dosis de H_2O_2 mayor a 200 mM queda una concentración de este reactivo entre 120 y 220 mM para dosis de 300 y 400 mM a las 4 horas de reacción, lo cual verifica lo dicho anteriormente sobre el exceso de reactivo oxidante.

Se analizó de la misma forma la reducción de la toxicidad a 1 hora de reacción para las diferentes dosis utilizadas de H_2O_2 , las muestras tuvieron una toxicidad entre 97% y 69% de inhibición. Mientras que a las 4 horas de reacción todas las muestras fueron detoxificadas totalmente al utilizar las dosis mencionadas entre 50 y 400 mM de H_2O_2 .

4.3 COMPARACIÓN DE LAS TÉCNICAS: H₂O₂, H₂O₂/UV, FENTON Y FOTO-FENTON

Una vez determina las dosis óptimas de Fe²⁺ de 1 mM y de H₂O₂ de 200 mM con el proceso foto-Fenton, que investigaciones muestran es el más efectivo en cuanto al ahorro de reactivos, se procede a aplicar otros procesos avanzados de oxidación utilizando las dosis óptimas. El objetivo de este apartado es mostrar el efecto de los tratamientos sólo peróxido de hidrógeno, peróxido de hidrógeno con radiación UV, proceso de Fenton y proceso de foto-Fenton. Las dosis de H₂O₂ y Fe²⁺ utilizadas fueron 200 mM y 1 mM, respectivamente, los cuales fueron determinados en los apartados anteriores como óptimos. El pH fue regulado a 3, la longitud de onda de la radiación fue 254 nm y se trabajó a temperatura ambiente, considerando la alta volatilidad de algunos de los componentes de la gasolina en especial. El tiempo de reacción fue de 4 horas y se tomaron muestras a cada hora de reacción, dado que estudios realizados a suelos contaminados con hidrocarburos, muestran que el tratamiento de Fenton permite una remoción de TPH mayor al 90% a las 3 horas de reacción [78].

En la Figura 4.11 se presentan los resultados obtenidos en cuanto a la remoción de COT para los 4 procesos. Se observó una leve coloración amarilla a los 30 minutos del tratamiento de foto-Fenton.

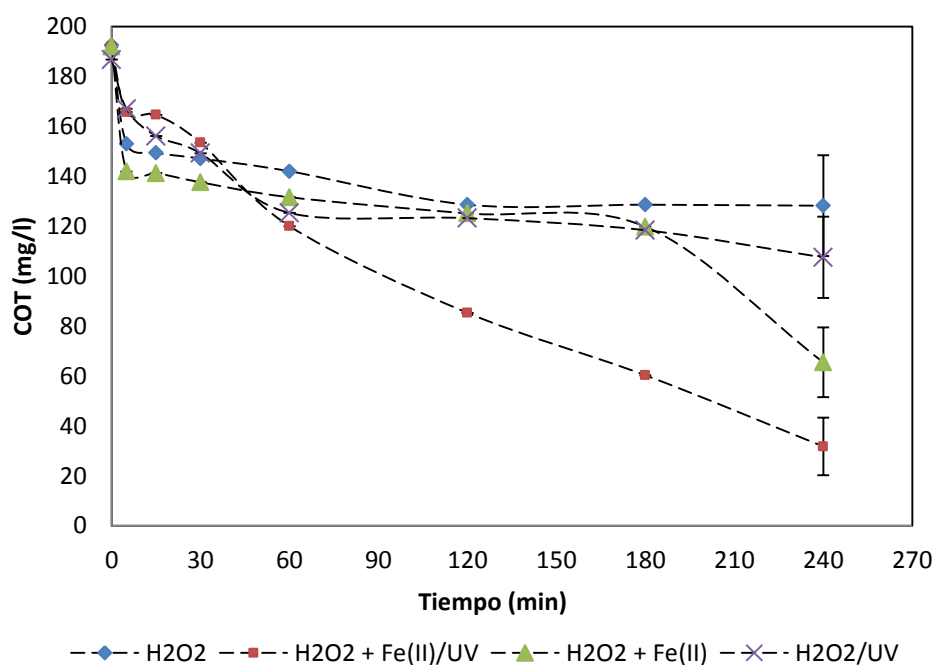


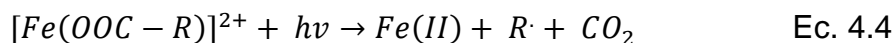
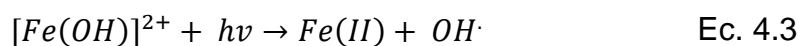
Figura 4.11 Variación del COT durante las reacciones de oxidación aplicando 200 mM H₂O₂, 200 mM H₂O₂/UV(254 nm), 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺, 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺/UV (254 nm); pH 3, T=25°C.

Fuente: Tinoco, D., 2014.

Existe diferencia significativa ($\alpha=0.05$) en el grado de mineralización de los hidrocarburos al variar el sistema de

tratamiento. Aplicando el análisis de ANOVA (Ver Anexo C y D), se observó que aun comparando el proceso Fenton y foto-Fenton, que son los que permiten remociones más altas de COT, existe diferencia significativa entre ambos procesos.

Se puede evidenciar que durante la primera hora de reacción, no existe diferencia notable en el porcentaje de mineralización de los compuestos orgánicos presentes en el agua, ya que independientemente del proceso, se alcanza alrededor del 30% de mineralización. Sin embargo, a las 2 horas de reacción el proceso de foto-Fenton permite una remoción del COT del 56%, la cual es incrementada a las 3 horas de reacción hasta 69%. Esto se da porque la radiación UV permite entre otras cosas que los complejos de hierro formados $Fe(OH)^{2+}$ y los complejos formados con los compuestos orgánicos se reduzcan nuevamente a Fe^{2+} como se muestra en la Ec. 4.3 y Ec. 4.4 y produzcan a su vez radicales hidroxilo de acuerdo a la Ec. 4.3.



La mineralización máxima de 88% se alcanza a las 4 horas de reacción, al tratar las muestras por foto-Fenton. En la Figura 4.12 se muestran las remociones de DQO alcanzadas a las 4 horas de proceso con los cuatro diferentes tratamientos aplicados.

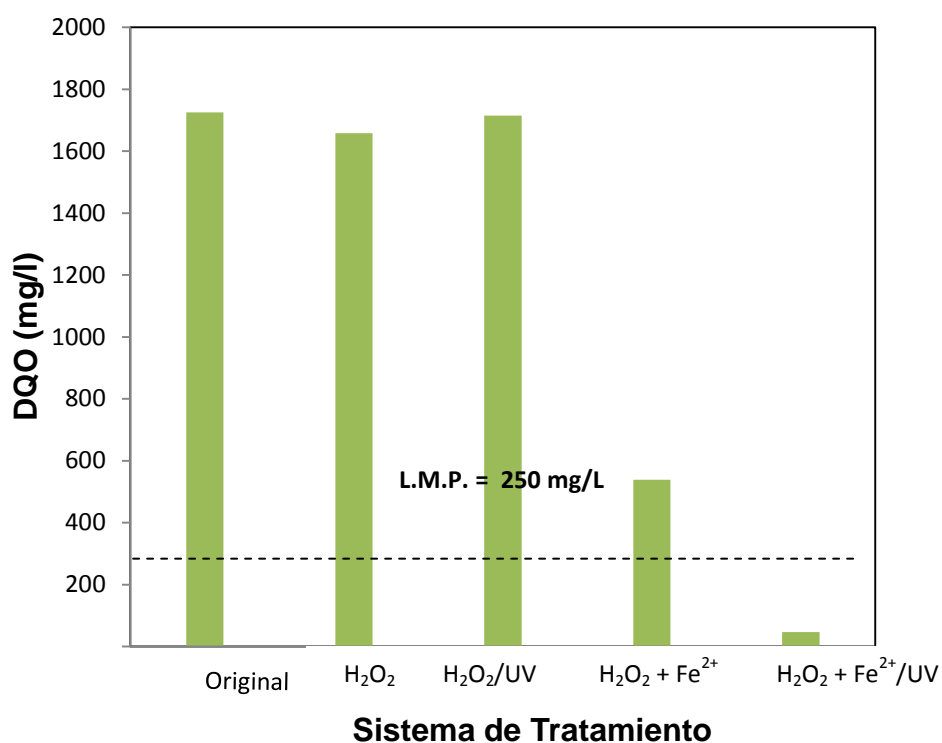


Figura 4.12. Variación de la DQO luego de 4 horas de las reacciones de oxidación aplicando 200 mM H₂O₂, 200 mM H₂O₂/UV(254 nm), 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺, 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺/UV (254 nm); pH 3, T=25°C.

Fuente: Tinoco, D., 2014.

La DQO disminuyó por debajo del límite permisible solo al aplicar el tratamiento de foto-Fenton, a las 4 horas de reacción. Se observó que la temperatura alcanzada durante las reacciones de foto-Fenton variaba entre 30°C y 35°C. Algunos estudios han estimado que la temperatura promedio a la que se puede llegar durante un tratamiento de foto-Fenton está entre 32-35°C, por el calentamiento provocado por la radiación UV [73]. Al realizar estas 4 pruebas experimentales, se concluye que las pérdidas de compuestos orgánicos por volatilización son despreciables. Dado que existe una diferencia significativa en la remoción de COT entre el tratamiento con 200 mM de H₂O₂ + UV y el proceso de foto-Fenton, se concluye que el Fe²⁺ efectivamente mejora la eficiencia de las reacciones de oxidación en este tipo de matrices de agua. Se realizó a la vez un control de volatilización solo con aireación durante 4 horas, y se obtuvo una reducción de COT de 20 mg/L, lo cual no es considerado como significativo.

En la Figura 4.13 se muestran los resultados de la cantidad de H₂O₂ remanente después de las cuatro horas de reacción para los 4 tratamientos aplicados.

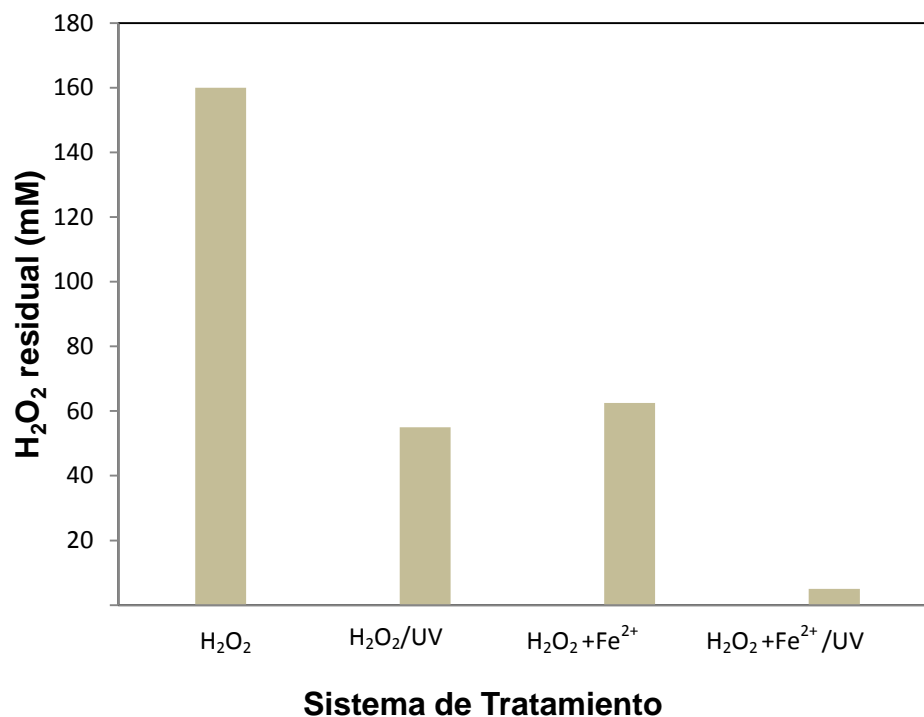


Figura 4.13. Variación del peróxido de hidrógeno residual luego de 4 horas de las reacciones de oxidación aplicando 200 mM H₂O₂, 200 mM H₂O₂/UV(254 nm), 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺, 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺/UV (254 nm); pH 3, T=25°C.

Fuente: Tinoco, D., 2014.

Para el tratamiento de solo H₂O₂ existió un consumo del 25% del reactivo oxidante. La radiación UV (254 nm) incrementó el consumo de peróxido, llegando a consumir hasta el 80% del H₂O₂. La adición del catalizador permitió un consumo de H₂O₂ del 65%,

mientras que al utilizar la radiación UV con el catalizador (foto-Fenton) se llegó hasta un consumo del 99%.

Con el fin de comparar el proceso de Fenton con el de foto-Fenton en la degradación de los compuestos aromáticos y alifáticos, se procedió a determinar el DRO y GRO presentes después de las 4 horas de tratamiento. En la Tabla VI se presentan los resultados.

Tabla VI. Remoción de hidrocarburos en la muestra M1 aplicando 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺.

Parámetro	M1	Fenton	foto-Fenton
GRO (mg/L)	12.2	0.01	0.01
DRO (mg/L)	119	0.01	0.01
COT (mg/L)	134-186	52-79	20-43
DQO (mg/L)	1725	539	47
Fenoles	0.52	0.17	0.05

Parámetro	M1	Fenton	foto-Fenton
(mg/L)			
TPH	236	38.2	17.63
(mg/L)			

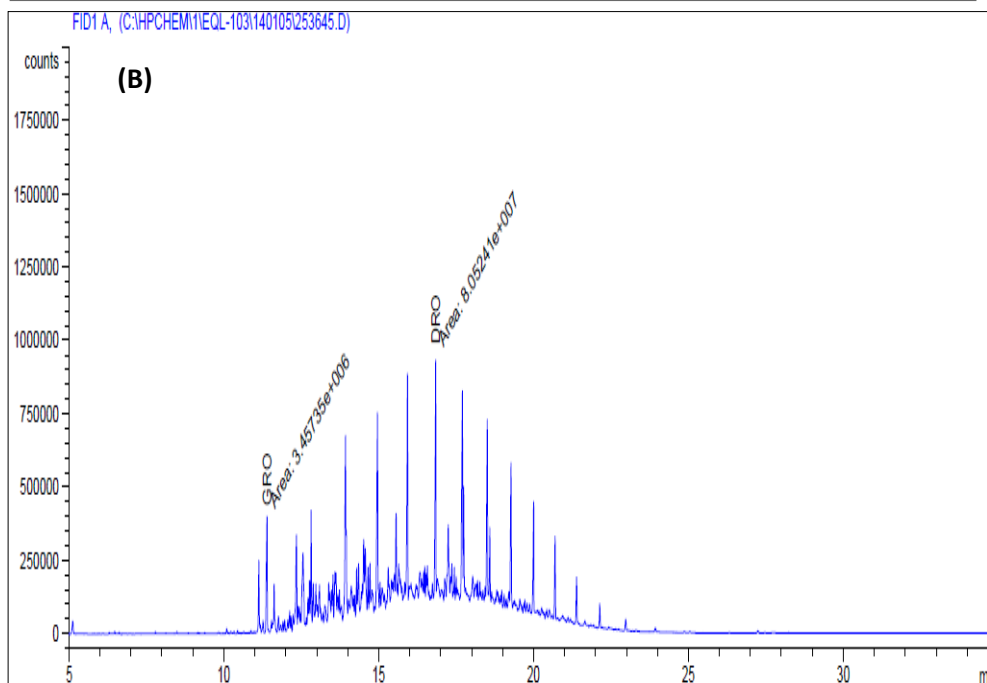
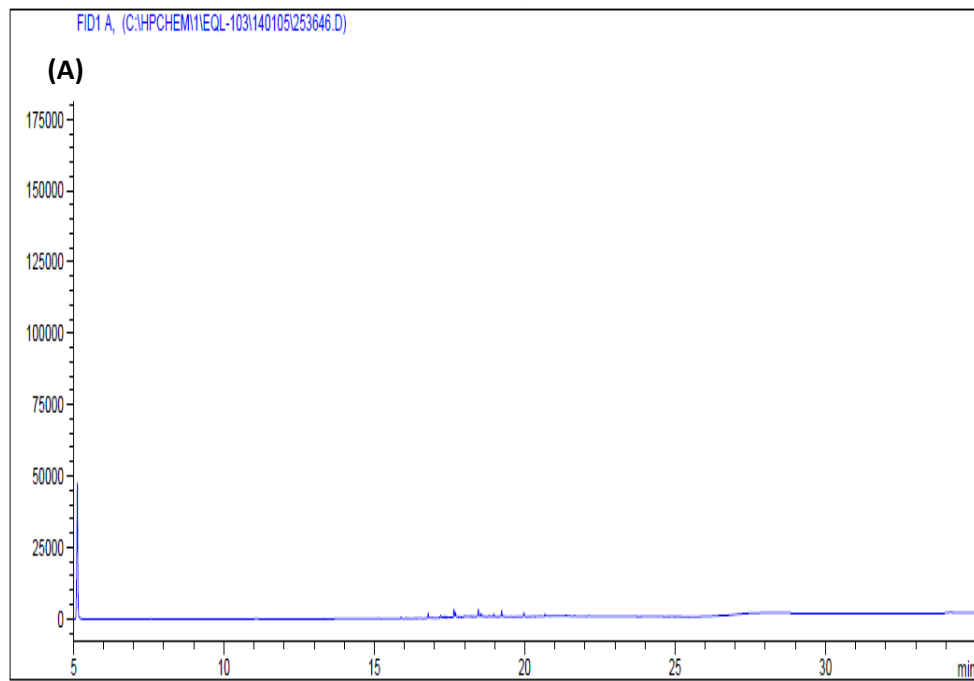
Fuente: Tinoco, D., 2014.

Se evidencia la remoción completa del DRO y GRO presente en el agua tanto por el proceso de Fenton como de foto-Fenton. Sin embargo, existe un remanente de COT debido a compuestos secundarios formados a partir de la degradación de las cadenas de carbono, propias de los compuestos aromáticos y alifáticos en la muestra original. Se evidencia una remoción mayor de fenoles al aplicar el proceso foto-Fenton en comparación al proceso de Fenton, sin embargo ambos cumplen con la normativa ecuatoriana que establece un límite máximo permisible de 0.2 mg/L.

Estudios anteriores muestran como la aplicación del proceso de Fenton para el tratamiento de suelos contaminados con hidrocarburos ha permitido la degradación hasta del 96.7% de éstos [79]. Esto concuerda con los altos porcentajes de degradación obtenidos tanto para el proceso de Fenton como para

el de foto-Fenton aplicados al agua contaminada con diesel y gasolina. Sin embargo, la cantidad de hidrocarburos presentes a las 4 horas de reacción por el proceso de foto- Fenton permite reducir el contenido de TPHs por debajo del límite permisible de 20mg/L, mientras que el proceso de Fenton no lo logra.

En la Figura 4.14 se presenta el cromatograma (Ver Anexo I) del agua tratada por los procesos de Fenton y foto-Fenton, en comparación con la muestra de agua original (M1).



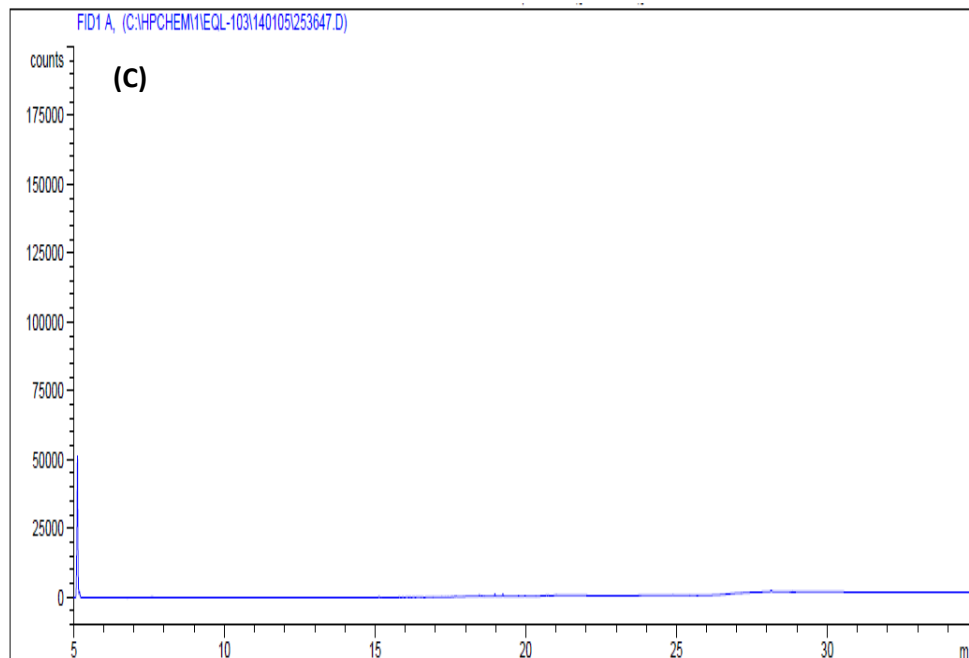


Figura 4.14. Cromatograma realizado para la determinación del GRO y DRO en a) la muestra M1 original y las muestras luego del tratamiento aplicando b) 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺, c) 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺/UV (254 nm); pH 3, T=25°C.

Fuente: Laboratorio ANTEK S.A., 2014.

Los resultados por cromatografía de gases muestran que el contenido de DRO y GRO es reducido en más del 99.9% tanto para el proceso de Fenton como para el proceso de foto-Fenton.

Se analizó de la misma forma la toxicidad a 1 y 4 horas de reacción. Los resultados se muestran en la Figura 4.15.

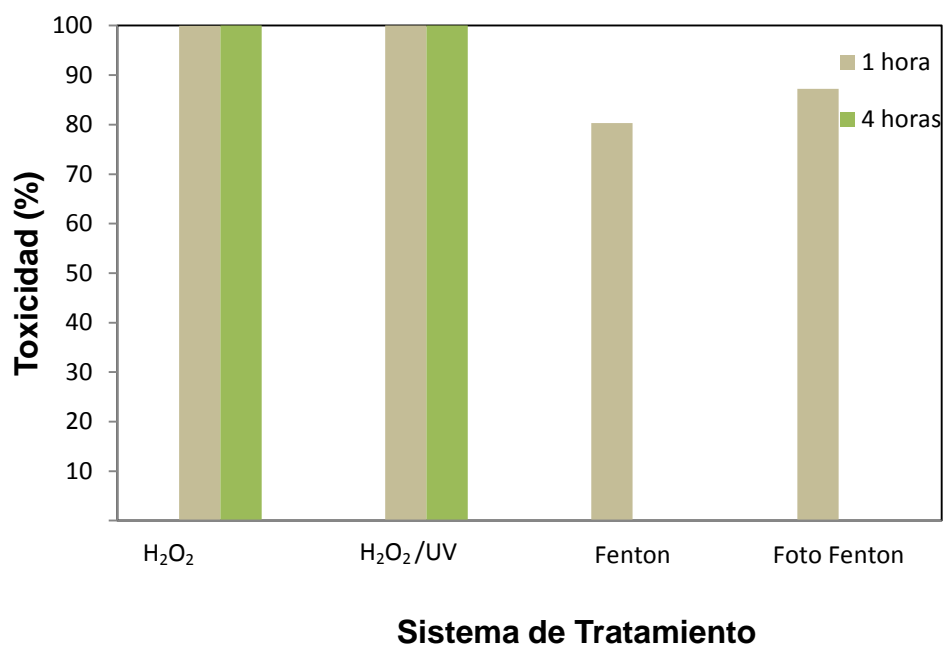


Figura 4.15. Variación de la toxicidad luego de 1 y 4 horas de las reacciones de oxidación aplicando 200 mM H₂O₂, 200 mM H₂O₂/UV(254 nm), 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺, 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe²⁺/UV (254 nm); pH 3, T=25°C.

Fuente: Tinoco, D., 2014.

Tal como se puede observar las muestras a las que se aplicó los procesos de Fenton y foto-Fenton después de 4 horas de reacción no son tóxicas.

CAPÍTULO 5

**TRATAMIENTO DE AGUAS SUBTERRÁNEAS
CONTAMINADAS CON HIDROCARBUROS**

5.1 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA SUBTERRÁNEA CONTAMINADA

Como ya se ha indicado anteriormente, las aguas residuales generadas en sitios de almacenamiento y expendio de combustibles pueden llegar a hacer matrices complejas de contaminantes orgánicos, conteniendo hidrocarburos con un número de carbonos en su mayor parte dentro del intervalo de C9 a C20 y con un intervalo de ebullición de 149 a 385°C. Luego de la trampa de grasas existente en toda estación de servicios, las aguas que se descargan a través de ella, puede contener un remanente de hidrocarburos disueltos y dispersos en el agua, como los compuestos BTEX que presentan una alta solubilidad en el agua y representan una elevada carga orgánica, siendo esencialmente tóxicos.

La Tabla VII presenta los resultados de la caracterización físico-química del efluente de la estación de combustibles a tratar. Se observa que la toxicidad del efluente es del 89%, lo cual es sumamente alto y conlleva un alto riesgo para descargar. El COT medio es de 196,1 mg/L (Ver Anexo E, análisis de variabilidad de la materia orgánica en el agua subterránea monitoreada), los hidrocarburos totales de petróleo (TPHs) están en el orden de los 442 mg/L. Se muestra de la misma forma que

existe una concentración de 6,19 mg/L de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), 55,8 mg/L de GRO (Gasoline Range Organics) y un contenido mayor de 443 mg/L de DRO (Diesel Range Organics).

El agua subterránea de los pozos de monitoreo de la estación de servicio investigada presentó una contaminación mayor por diesel, por lo que la concentración de compuestos aromáticos fue menor. La carga de materia orgánica no varió significativamente del mes de Diciembre del 2013 al mes de Enero del 2014.

Tabla VII. Caracterización físico-química del efluente de la estación de combustibles investigada.

Parámetro	Unidades	Resultado
pH	Unidades de pH	5.56
COT	mg/L	163-229
DQO	mg/L	2225
DBO ₅	mg/L	<2
TPH	mg/L	420-463
Conductividad eléctrica	uS/cm	560
SST	mg/L	28
Toxicidad (<i>Vibrio Fischeri</i>)	%	89
DRO	mg/L	443,0

Parámetro	Unidades	Resultado
GRO	mg/L	55,8
HAPs	mg/L	6,19
Fenoles	mg/L	0,28

Fuente: Tinoco, D., 2014.

La normativa ecuatoriana regula la descarga de aguas al alcantarillado público en diferentes parámetros. El TPH por ejemplo, debe estar por debajo de 20 mg/L, mientras que este efluente presenta un contenido de compuestos hidrocarbúricos de 498.6 mg/L. Así mismo, regula la concentración de la DQO la cual en este efluente supera el límite permisible de 250 mg/L. Vale recalcar que dentro de los parámetros de caracterización no se tomó la DBO₅ debido a que este efluente está principalmente contaminado con compuestos hidrocarbúricos donde la acción bacteriana es nula. El contenido de fenoles aparece también elevado y superior a la norma que es de 0,2 mg/L como límite máximo.

Estos compuestos orgánicos presentes incrementan la toxicidad del efluente. En la Figura 5.1 se presenta el perfil del EC₅₀ para el efluente tomado de la estación de servicios.

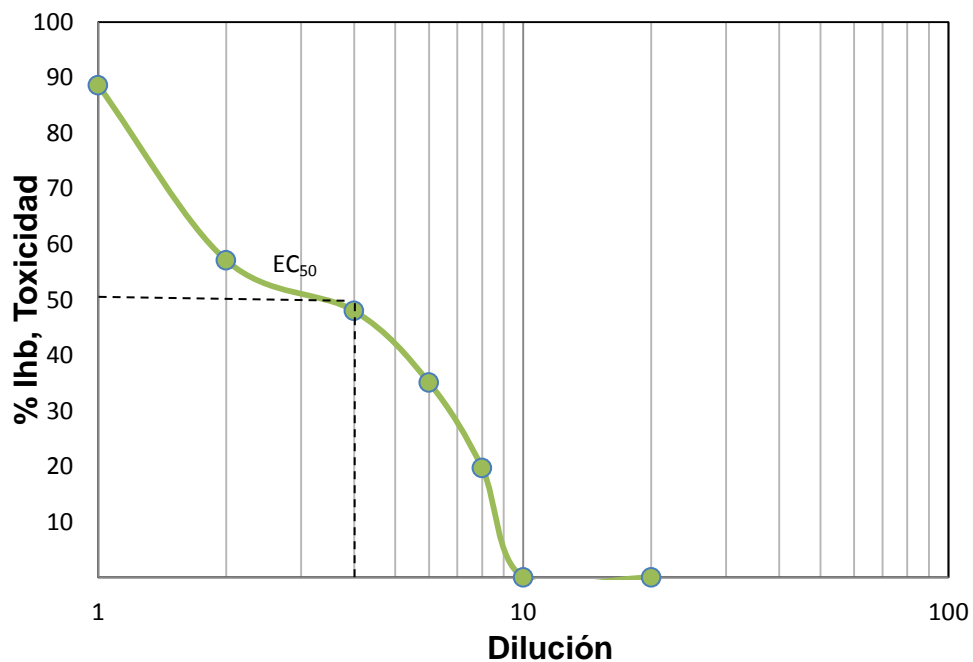


Figura 5.1. EC_{50} del efluente real de una estación de servicios contaminado con gasolina y diesel.

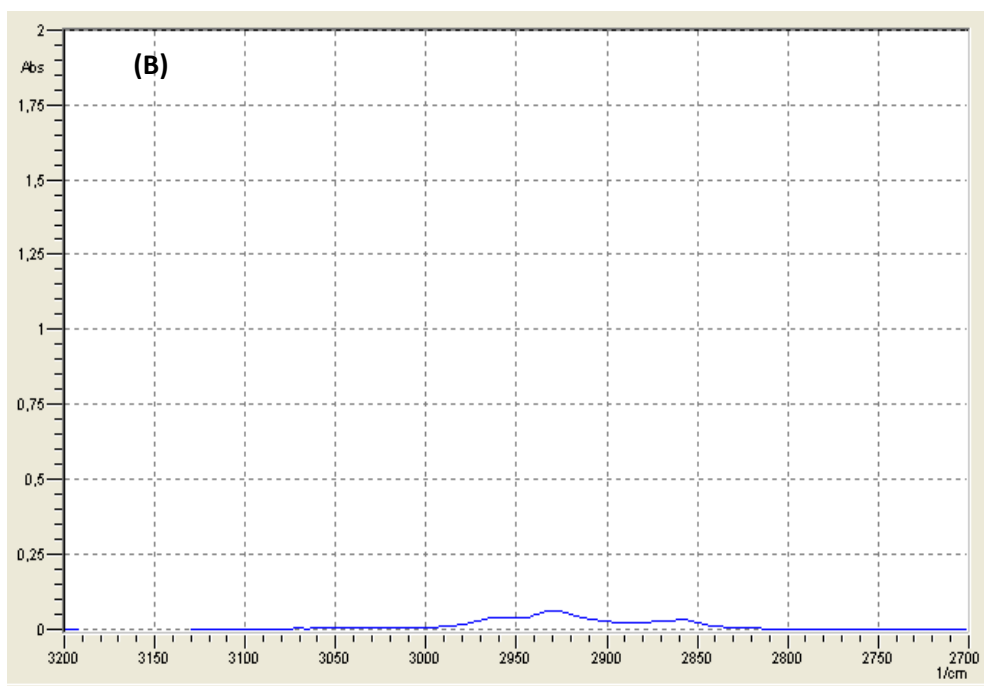
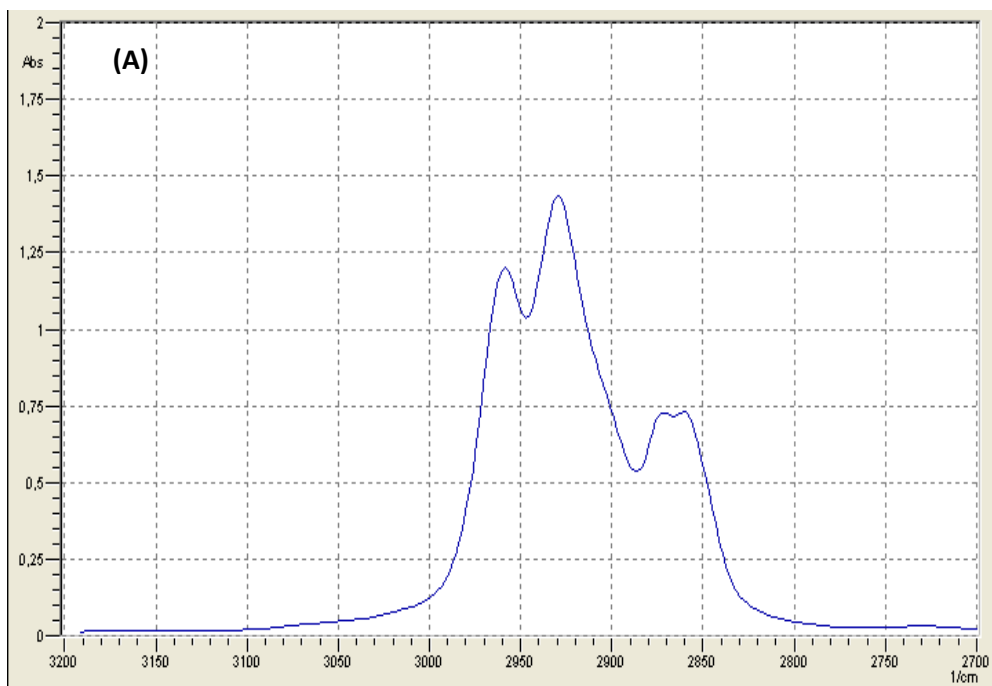
Fuente: Tinoco, D., 2014.

Las aguas contaminadas con hidrocarburos pueden originarse durante el proceso de extracción del crudo, en las refinerías donde se procesa el crudo, así como en las estaciones de almacenamiento y distribución de los derivados hidrocarburíferos.

5.2 APLICACIÓN DEL TRATAMIENTO FENTON Y FOTO-FENTON

A continuación se aplica la dosis óptima de reactivos de Fenton determinada en el apartado 4.2 para aguas contaminadas con Diesel y Gasolina. Dado que el proceso de foto-Fenton fue el más eficiente, se procede a aplicarlo a dos longitudes de onda (254 y 365 nm), para verificar su efecto en el efluente real. Además se realizaron pruebas aplicando el proceso de Fenton y solo peróxido de hidrógeno con el fin de comparar la eficiencia de mineralización y degradación de compuestos orgánicos.

En la Figura 5.2 se presenta el espectro IR del efluente original y de las muestras tratadas por Fenton y foto-Fenton (UV 365 nm). Los compuestos aromáticos estudiados absorben radiación IR a una frecuencia de 3010 cm^{-1} . De esta forma se puede estudiar su degradación por espectrometría infrarroja, mas no se tiene un valor de TPH medido a 2930 cm^{-1} dado que la muestra está conformada únicamente de compuestos aromáticos.



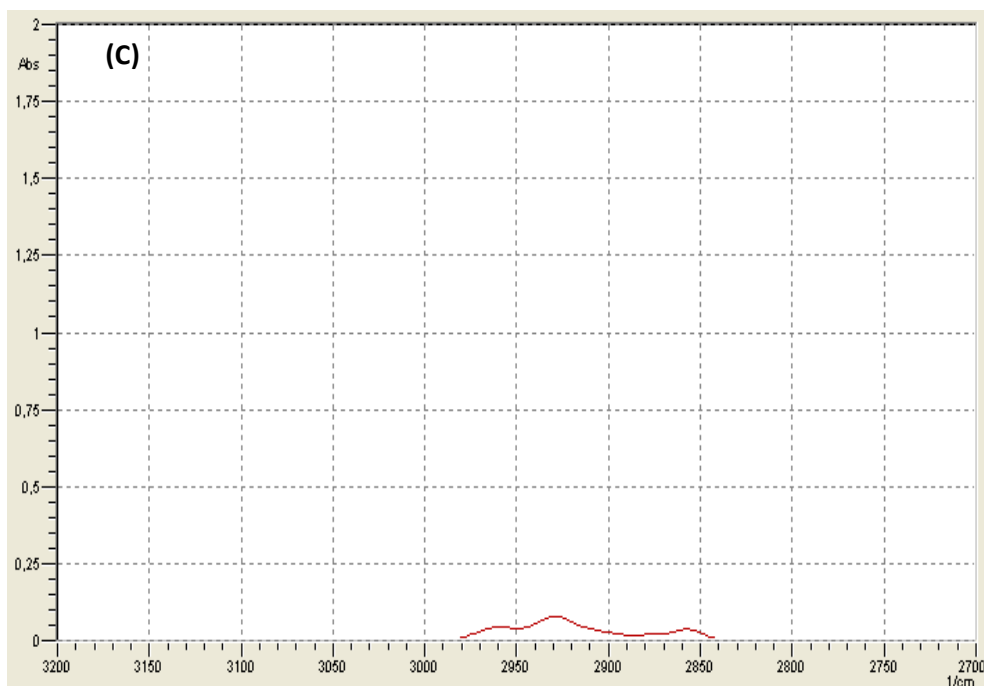


Figura 5.2. Espectro IR de 3200 a 2700 cm^{-1} del a) efluente real, y de muestras luego de 4 horas de las reacciones de: b) Fenton y c) foto-Fenton ($\lambda=254 \text{ nm}$) aplicando 200 $\text{mM H}_2\text{O}_2$ y 1 mM Fe^{2+} ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

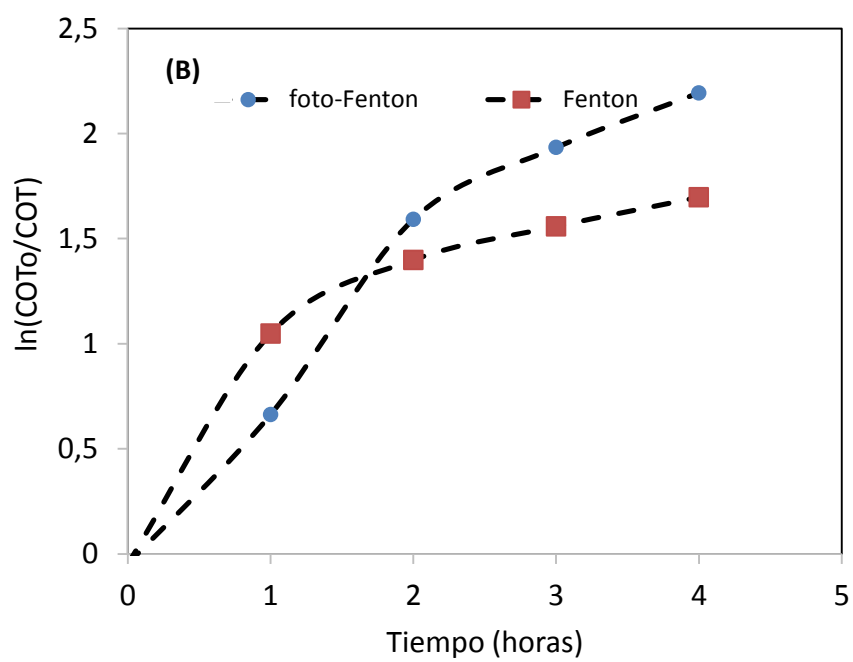
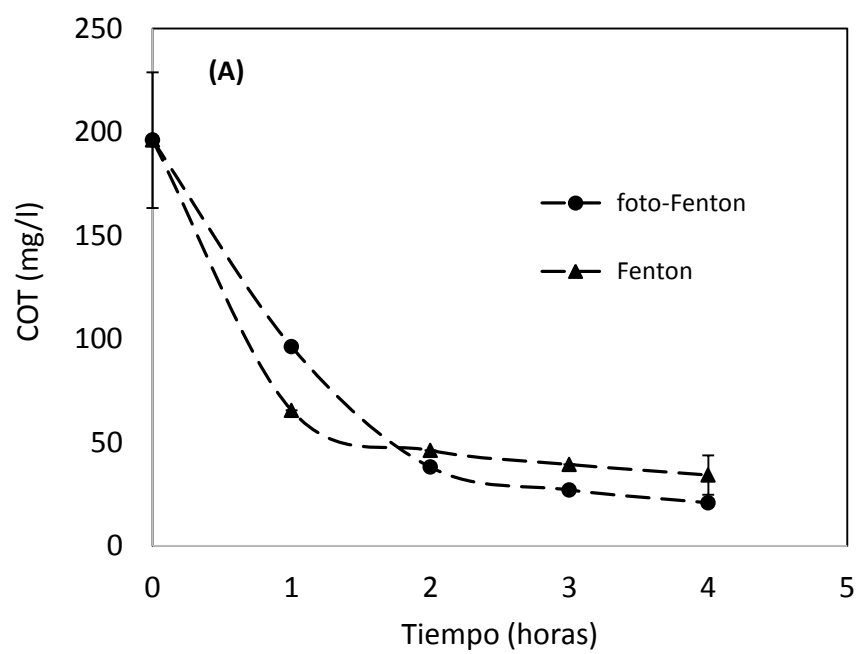
Fuente: Tinoco, D., 2014.

No se observa presencia de compuestos aromáticos en el agua de los pozos de monitoreo que están sometidos a remediación ambiental. Esto se debe básicamente a que el agua fue previamente tratada por aireación y los compuestos volátiles de la gasolina se removieron fácilmente, por lo que la contaminación básicamente está ocurriendo por

diesel. La eficiencia de degradación de los hidrocarburos es de 95.6% por el proceso de Fenton y 96.4% por foto-Fenton. Se observa que no existe diferencia significativa en la eficiencia de la degradación.

El TPH se reduce en un 89% durante la primera hora de reacción, mientras que a las 4 horas de reacción alcanza el 96% para el tratamiento de Fenton. El uso de radiación UV (254 nm) permite incrementar la remoción a la primera hora de reacción hasta un 94%. En ambos casos se logra llegar por debajo del límite máximo permisible a las 4 horas de reacción.

En la Figura 5.3 se muestra la remoción de COT cada hora durante 4 horas de reacción del tratamiento foto-Fenton, así como la aproximación gráfica a una cinética de pseudo primer orden y segundo orden.



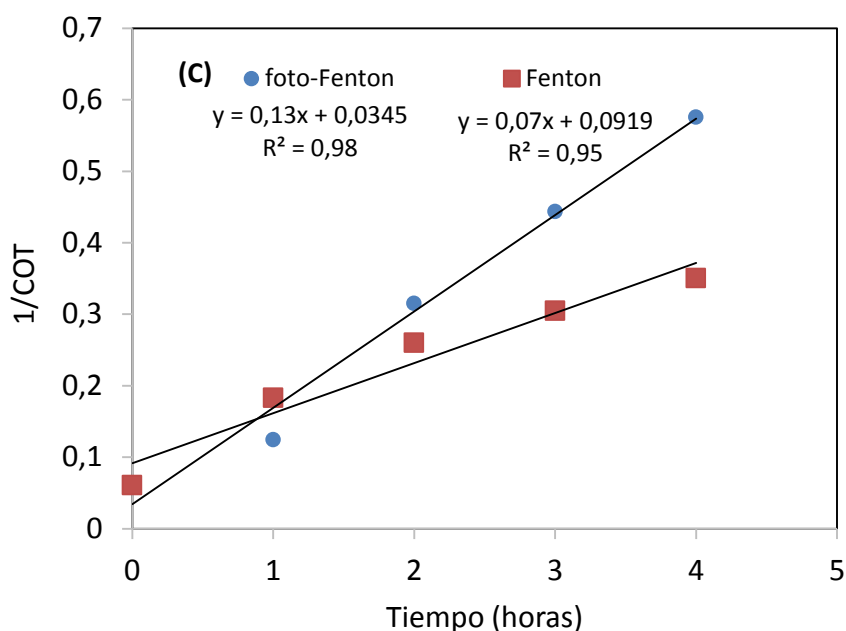


Figura 5.3. a) Variación del COT b) Relación de pseudo primer orden $\ln(\text{COT}_0/\text{COT})$ vs Tiempo y c) Relación de segundo orden ($1/\text{COT}$ vs. Tiempo) durante las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254$ nm) aplicando 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe^{2+} ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Fuente: Tinoco, D., 2014.

Como se observa en la Figura 5.3 la cinética de segundo orden se ajusta mucho mejor que la cinética de pseudo primer orden, lo encontrado es similar a los hallazgos encontrados por la EPA [80] donde indica que la cinética de las reacciones Fenton suele aproximarse a

segundo orden cuando se lo aplica a la degradación de contaminantes recalcitrantes emergentes. La constante de velocidad de segundo orden estimada gráficamente para el proceso Fenton y foto-Fenton es de $0.07 \text{ mmol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ y $0.13 \text{ mmol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, respectivamente con un coeficiente de correlación R^2 mayor a de 0.95. Así mismo, se determinó que la cantidad de H_2O_2 residual es de 5 mM, lo cual indica un consumo del reactivo oxidante del 95% a las 4 horas de reacción.

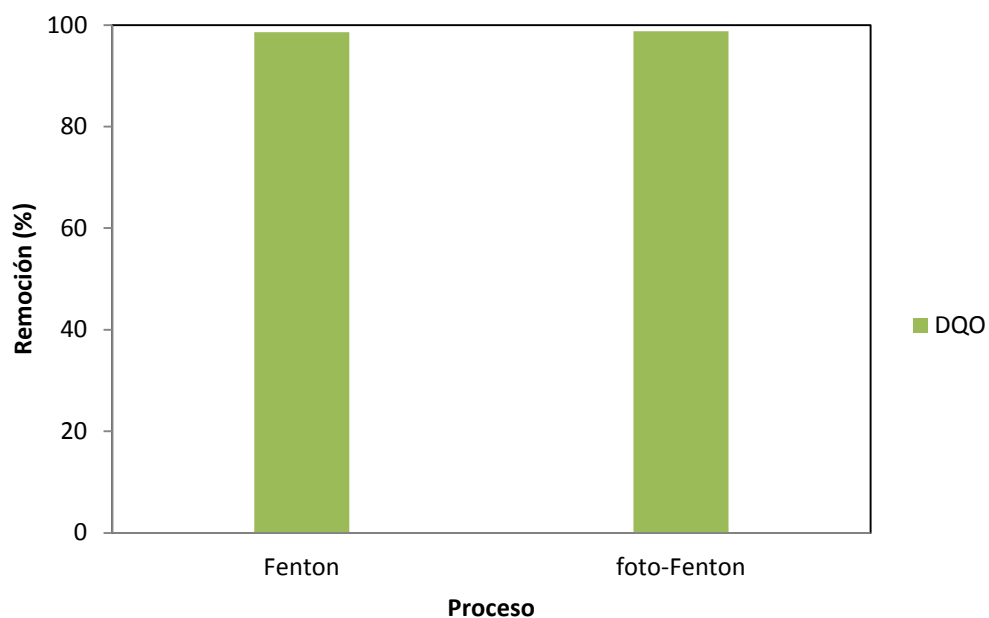


Figura 5.4. Remoción de la DQO luego de 4 horas de las reacciones de Fenton y foto-Fenton ($\lambda = 254 \text{ nm}$) aplicando 200 mM de H_2O_2 y 1 mM Fe^{2+} ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Fuente: Tinoco, D., 2014.

La remoción alcanzada al aplicar solo peróxido de hidrógeno es del 35.8%, mientras que esta se incrementa al aplicar los procesos de Fenton y foto-Fenton. Se observa que no existe una diferencia significativa en la eficiencia de mineralización de los compuestos orgánicos presentes en el efluente real, al aumentar la longitud de onda de la radiación UV en el proceso de Fenton, pero por su parte, el

proceso de foto-Fenton alcanza una eficiencia de mineralización que es 14% mayor a la que se alcanza con Fenton. En la Figura 30 se muestran los valores de DQO alcanzados a las 4 horas de tratamiento de solo peróxido de hidrógeno, Fenton y foto-Fenton a 254 nm.

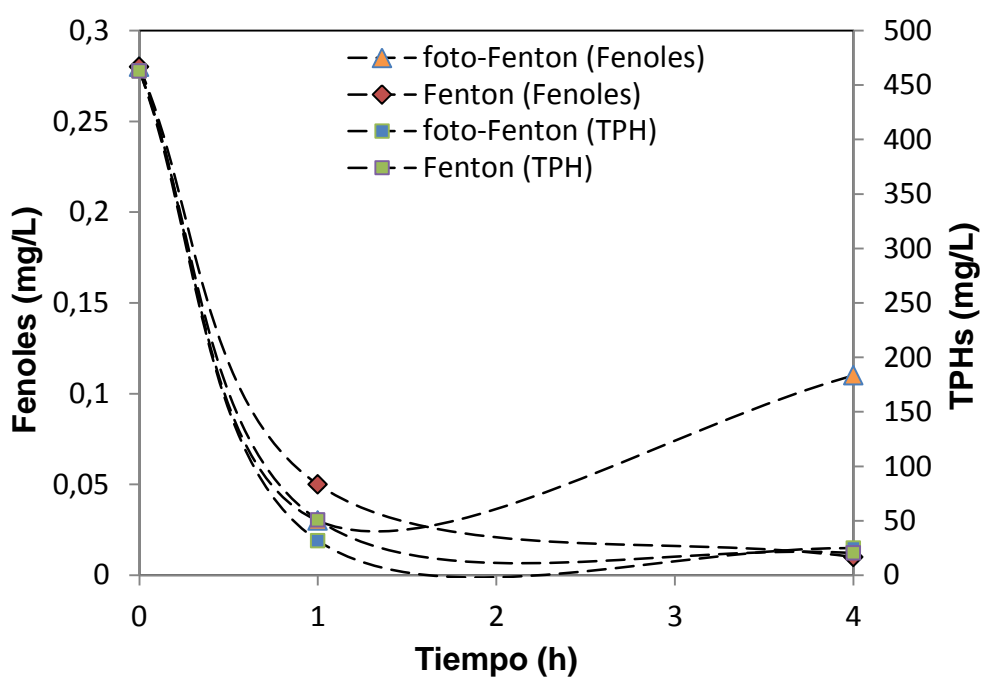


Figura 5.5. Variación de Fenoles y TPH luego de 1 y 4 horas de las reacciones de Fenton y foto-Fenton ($\lambda = 254$ nm) aplicando 200 mM de H_2O_2 y 1 mM Fe^{2+} ; pH 3, $T=25^\circ C$.

Fuente: Tinoco, D., 2014.

Tanto en el proceso de Fenton como foto-Fenton alcanzan remociones mayores al 98%.

En la Tabla VIII se realiza la comparación de los procesos de Fenton y foto-Fenton en la degradación de los compuestos orgánicos presentes después de las 4 horas de tratamiento.

Tabla VIII. Caracterización del efluente real luego de 4 horas de reacción, al aplicar 200 mM H₂O₂ + 1 mM de Fe²⁺.

Parámetro	Efluente original	Fenton	Foto-Fenton
DQO (mg/L)	2225	31	27
COT (mg/L)	163 - 229	33 - 36	11 - 30
GRO (mg/L)	55,8	0,835	0,021
DRO (mg/L)	443	1,91	0,837
Toxicidad (%)	89	NT	NT

Fuente: Tinoco, D., 2014.

Se evidencia la degradación completa de los hidrocarburos presentes en el efluente; sin embargo, existe un remanente de COT debido a

compuestos secundarios formados a partir de la degradación de las cadenas de carbono, propias de los compuestos aromáticos y alifáticos en la muestra original. Por otro lado, se observa que tanto el proceso de Fenton como foto-Fenton permiten la detoxificación total del efluente, mientras que los resultados muestran que al tratar la muestra solo con peróxido de hidrógeno (200 mM) la toxicidad se mantiene en 89% de inhibición.

Vale recalcar, que el trabajo de descontaminación de estas aguas está encaminado a liberar compuestos orgánicos tóxicos a las aguas freáticas que residen en el subsuelo de estaciones de servicio, sitios de almacenamientos de combustibles, y estaciones de producción de petróleo y gas. Considerando que estas aguas no tienen fines de reuso ni riego, se consideró no necesaria la utilización de procedimientos biológicos de recuperación más aun porque los resultados de los análisis de las aguas tratadas por las TAOs ya revelaban concentraciones de compuestos hidrocarbúricos muy bajas que están inclusive por debajo de los límites permisibles establecidos en las normas ambientales de control, en Ecuador y en Iberoamérica.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. Conclusiones

La dosis óptima determinada para el proceso de foto-Fenton es de 200 mM H_2O_2 + 1 mM de Fe^{2+} dado que se obtiene un grado de mineralización significativamente mayor, una destoxificación completa del agua, la remoción de hidrocarburos por debajo del límite de 20 mg/L y la remoción de la DQO por debajo del límite de 250 mg/L. Por otro lado, dentro los sistemas de tratamiento aplicados a la muestra sintética, el proceso foto-Fenton alcanzó un grado de mineralización significativamente mayor en comparación al proceso Fenton, una degradación del 90% de los hidrocarburos mientras que al aplicar el proceso Fenton no se alcanzó una concentración menor a 20mg/L de TPH. Sin embargo ambos alcanzaron la destoxificación al cabo de 4 horas de reacción, lo que los sistemas de tratamiento H_2O_2 y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ no permitieron, demostrando la necesidad del catalizador Fe^{2+} durante la degradación de los hidrocarburos.

Al aplicar la dosis óptima en la muestra de agua subterránea contaminada se observó nuevamente que la radiación UV permitió incrementar la eficiencia y cinética de las reacciones de Fenton en la degradación y mineralización de compuestos orgánicos y la destoxificación del agua.

Los compuestos alifáticos del diesel fueron mineralizados hasta una concentración de COT de 34 mg/L por el proceso de Fenton, este grado de mineralización fue incrementado significativamente por el proceso foto-Fenton hasta un COT de 20 mg/L. Sin embargo, el agua subterránea logró alcanzar los límites permitidos de DQO y TPH por el proceso Fenton.

6.2. Recomendaciones

Se recomienda como un estudio complementario más adelante determinar la concentración de Fe^{2+} en las aguas subterráneas, con el fin de identificar si es posible reducir la concentración de Fe^{2+} aplicada para el proceso Fenton.

Por otro lado, se recomienda estudiar el efecto del proceso de Fenton aplicado directamente en el pozo de monitoreo y determinar el avance de la reacción. Así mismo ver el efecto que este tipo de aplicación tendría en la descontaminación del suelo subterráneo.

Dado que el agua subterránea contaminada podría afectar a cultivos agrícolas, sería interesante estudiar la toxicidad del agua tratada por procesos avanzados de oxidación en cultivos agrícolas.

ANEXOS

ANEXO A

“ANOVA aplicado en el análisis de COT a la muestra sintética preparada en diferentes días”

REPETICIÓN	FECHA DE PREPARACIÓN					
	08-nov	15-nov	22-nov	25-nov	02-dic	23-dic
1	194,3	122,4	155,1	170,4	136,6	168,4
2	186,7	122	179,9	120,7	127,9	181,9
3	192,5	152,9	184,1	148,5	172,3	167,6
4	191,9	188	---	---	126,1	---
5	144,6	---	---	---	---	---
6	143,2	---	---	---	---	---

Análisis de varianza de un factor

<i>FECHA PREPARACIÓN</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>			
08/11/2014	6	1053,2	175,5	607,0			
15/11/2014	4	585,3	146,3	981,4			
22/11/2014	3	519,1	173,0	245,6			
25/11/2014	3	439,6	146,5	620,4			
02/12/2014	4	562,9	140,7	464,1			
23/12/2014	3	517,9	172,6	64,6			
<i>FUENTE</i>	<i>SS</i>	<i>G.L</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Fcritico</i>	
Entre grupos	5214,1	5,0	1042,8	1,9	0,1	2,8	
Dentro de los grupos	9232,6	17,0	543,1				
Total	14446,8	22,0					

No hay diferencia Significativa

ANEXO B

“ANOVA aplicado en el análisis de COT a la muestra sintética tratada por diferentes dosis de reactivo oxidante”

# DE PRUEBA	DOSIS DE H ₂ O ₂				
	50	100	200	300	400
1	30,53	22,3	42,68	33,25	20,05
2	47,02	38,5	27,3	28,9	50,89
3	95,34	53,99	41,75	65,95	59,43
4	49,14	---	46,55	---	---
5	---	---	18,72	---	---
6	---	---	20,51	---	---
7	---	---	24,96	---	---

Análisis de varianza de un factor

<i>Dosis de H₂O₂</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>		
50	4	222,0	55,5	774,4		
100	3	114,8	38,3	251,1		
200	7	222,5	31,8	133,4		
300	3	128,1	42,7	410,2		
400	3	130,4	43,5	429,1		

<i>FUENTE</i>	<i>SS</i>	<i>G.L</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Fcritico</i>
Entre grupos	1485,7	4	371,4	1,1	0,4	3,1
Dentro de los grupos	5304,4	15	353,6			
Total	6790,1	19				

No hay diferencia Significativa

ANEXO C

“ANOVA aplicado en COT de la muestra sintética tratada por diferentes dosis de catalizador”

# DE PRUEBA	DOSIS DE FE2+				
	0,05	0,1	0,5	1	2
1	122,8	94,63	99,19	42,68	28,3
2	71,33	84,65	30,05	27,3	42,3
3	108,5	21,37	55,98	41,75	33,23
4	131,1	91,64	---	46,55	---
5	---	---	---	18,72	---
6	---	---	---	20,51	---
7	---	---	---	24,96	---

Análisis de varianza de un factor

<i>Dosis de Fe2+</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>		
0,05	4	433,7	108,4	698,9		
0,1	4	292,3	73,1	1205,6		
0,5	3	185,2	61,7	1220,0		
1	7	222,5	31,8	133,4		
2	3	103,8	34,6	50,4		

<i>FUENTE</i>	<i>SS</i>	<i>G.L</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Fcritico</i>
Entre grupos	17559,4	4	4389,9	7,8	0,0	3,0
Dentro de los grupos	9054,8	16	565,9			
Total	26614,2	20				

Si hay Diferencia Significativa

ANEXO D

“ANOVA aplicado en el análisis de COT a la muestra sintética tratada por diferentes procesos”

# DE PRUEBA	TRATAMIENTO			
	H2O2	H2O2/UV	FENTON	FOTO FENTON
1	151,8	125,95	81,27	42,68
2	111,28	95,15	70,8	27,3
3	111,31	101,5	55,29	41,75
4	138,24	---	57,81	46,55
5	---	---	64,98	18,72
6	---	---	41,97	20,51
7	---	---	97,77	24,96
8	---	---	61,55	---
9	---	---	68,21	---
10	---	---	59,52	---
11	---	---	58,81	---
12	---	---	67,72	---

Análisis de varianza de un factor

TRATAMIENTO	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
H2O2	4	353,2	88,3	403,8
H2O2/UV	3	253,6	84,5	120,0
FENTON	12	785,7	65,5	194,9
FOTO FENTON	7	222,5	31,8	133,4

FUENTE	SS	G.L	MS	F
Entre grupos	10825,1	3	3608,4	18,1
Dentro de los grupos	4395,6	22	199,8	
Total	15220,7	25		

SI HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA

ANEXO E

“ANOVA aplicado en el análisis de COT a la muestra sintética aplicando el tratamiento Fenton y foto-Fenton”

# DE PRUEBA	TRATAMIENTO	
	FENTON	FOTO FENTON
1	81,27	42,68
2	70,8	27,3
3	55,29	41,75
4	57,81	46,55
5	64,98	18,72
6	41,97	20,51
7	97,77	24,96
8	61,55	---
9	68,21	---
10	59,52	---
11	58,81	---
12	67,72	---

Análisis de varianza de un factor

<i>TRATAMIENTO</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
FENTON	12	785,7	65,5	194,9
FOTO FENTON	7	222,5	31,8	133,4

<i>FUENTE</i>	<i>SS</i>	<i>G.L</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Fcritico</i>
Entre grupos	5019,0	1	5019,0	29,0	0,0	4,5
Dentro de los grupos	2944,4	17	173,2			
Total	7963,4	18				

SI HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA

ANEXO F

“Tratamiento estadísticos de los datos obtenidos en las pruebas de variación de dosis de reactivo, catalizador y sistema de tratamiento”

VARIACIÓN DE LA DOSIS DE H₂O₂

	PROMEDIO	D.E
ORIGINAL	159,9	25,6
50	57,6	33,7
100	30,4	11,5
200	31,8	11,6
300	42,7	20,3
400	43,5	20,7

VARIACIÓN DE LA DOSIS DE FE²⁺

	PROMEDIO	D.E
ORIGINAL	159,9	25,6
0,05	108,4	26,4
0,1	73,1	34,7
0,5	61,7	34,9
1	31,8	11,6
2	35,3	9,9

VARIACIÓN DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO APLICADO

	PROMEDIO	D.E
ORIGINAL	159,9	25,6
H ₂ O ₂	128,2	20,2
H ₂ O ₂ /UV	107,5	16,3
FENTON	65,5	14,0
FOTOFENTON	31,8	11,6

ANEXO G

“ANOVA aplicado en el análisis de COT a muestras de agua subterránea monitoreada en diferentes fechas”

# Lecturas	FECHA DE MUESTREO	
	11/12/2014	02/01/2014
1	221,9	214,8
2	186,9	224,8
3	166,4	254,7
4	199,1	155,2
5	---	157,8
6	---	179,5

Análisis de varianza de un factor

<i>DIA MUESTREO</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
11/12/2014	4	774,3	193,6	538,6
02/01/2014	6	1186,8	197,8	1601,1

<i>FUENTE</i>	<i>SS</i>	<i>G.L</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Fcritico</i>
Entre grupos	42,8	1	42,8	0,04	0,9	5,3
Dentro de los grupos	9621,1	8	1202,6			
Total	9664,0	9				

NO HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA

ANEXO H

# DE PRUEBA	TRATAMIENTO	
	FENTON	FOTO FENTON
1	32,04	19,99
2	33,74	22,72
3	35,91	28,03
4	35,29	42,33
5	--	17,8
6	--	12,51
7	--	12,88
8	--	13,55
9	--	17,86

RESULTADOS DEL TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

	PROM	D.E
ORIGINAL	196,1	32,8
FENTON	34,2	1,7
FOTO FENTON	20,9	9,5

Análisis de varianza de un factor

TRATAMIENTO	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
FENTON	4	137,0	34,2	3,0
FOTO FENTON	9	187,7	20,9	90,2

FUENTE	SS	G.L	MS	F	Probabilidad	Fcritico
Entre grupos	496,7	1	496,7	7,5	0,0	4,8
Dentro de los grupos	730,8	11	66,4			
Total	1227,5	12				

SI HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA

ANEXO I

INFORME DE RESULTADOS DEL LABORATORIO ANTEK S.A

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Auditoría ambiental de cumplimiento 2012 de la estación de servicio “Beneficiencia” perteneciente a la red ExxonMobil Ecuador CIA. LTDA. operada por Nucopsa S.A. Elaborado por Productos y Servicios Industriales, Guayaquil 2012.
- [2] Estudio de Impacto Ambiental Expost por la operación y mantenimiento de la estación de servicio “San Francisco” de la red Lutexsa industrial comercial CIA. LTDA. Elaborado por Productos y Servicios Industriales, Guayaquil 2012.
- [3] API. (2004). API Interactive LNAPL Guide: Version 2.0. The American Petroleum Institute, Environmental System & Technologies, Park City, Utah. EE. UU
- [4] Sancha, A.M. y Espinoza, C. (2002). Evaluación del riesgo de contaminación de aguas subterráneas con compuestos orgánicos volátiles. Caso de la ciudad de Santiago de Chile. Actas XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Cancún. México. Octubre.
- [5] Ministerio de Trabajo y asunto Sociales, España. Fichas Internacionales de Seguridad Química. Butano (gas licuado) y Tolueno. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.

- [6] Ministerio de Trabajo y asunto Sociales, España. Fichas Internacionales de Seguridad Química. Tolueno. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.
- [7] Torrades, F., Pérez, M., Mansilla, H. D., & Peral, J. (2003). Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere*, 53(10), 1211-1220.
- [8] EPA. (2007). Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report. 20th Edition, United States.
- [9] Habs et al., 1980. Local carcinogenicity of some environmentally relevant polycyclic aromatic hydrocarbons after lifelong topical application to mouse skin. *Arch. Gerschwulstforsch.* 50: 266-274.
- [10] Mazari, M. (2007). Impactos ambientales: acuíferos. Instituto Nacional de Ecología, Coyoacán, México D.F., México (<http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/35/impactos.html>).
- [11] Martínez, J. (1998). Aguas subterráneas, captación y aprovechamiento. Progensa, Sevilla. España.
- [12] Rodríguez, R. (2003). Contaminación de acuíferos. Apuntes del Curso de Calidad de Aguas Subterráneas y su Protección, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz. Bolivia.

- [13] El-Naas, M. H., Al-Zuhair, S., Al-Lobaney, A., & Makhlof, S. (2009). Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater. *Journal of Environmental Management*, 91(1), 180-185.
- [14] Yan, L., Ma, H., Wang, B., Wang, Y., & Chen, Y. (2011). Electrochemical treatment of petroleum refinery wastewater with three-dimensional multi-phase electrode. *Desalination*, 276(1), 397-402.
- [15] Teodosiu, C. C., Kennedy, M. D., Van Straten, H. A., & Schippers, J. C. (1999). Evaluation of secondary refinery effluent treatment using ultrafiltration membranes. *Water Research*, 33(9), 2172-2180..
- [16] Misiti, T., Tezel, U., & Pavlostathis, S. G. (2012). Fate and effect of naphthenic acids on oil refinery activated sludge wastewater treatment systems. *Water research* 47(1), 449-60.
- [17] Mizzouri, N. S., & Shaaban, M. G. (2013). Kinetic and hydrodynamic assessment of an aerobic purification system for petroleum refinery wastewater treatment in a continuous regime. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol 83, 1-9.
- [18] Estudio de potenciales impactos ambientales y vulnerabilidad relacionada con las sustancias químicas de tratamiento de desechos peligrosos en el sector productivo del Ecuador. Gobierno nacional del Ecuador.
- [19] Consultora Ambiental “Productos y Servicios Industriales”. Estudio de Impacto Ambiental a la Estación Terpel, 2012.

- [20] TERESA MISITI, ULAS TEZEL, SPYROS G. PAVLOSTATHIS. Fate and effect of naphthenic acids on oil refinery activated sludge wastewater treatment systems. SciVerse Science Direct; 2012.
- [21] ELISABET ARANDA, ERNEST MARCO-URREA, GLORIA CAMINAL, MARÍA E. ARIAS, INMACULADA GARCÍA-ROMERA, FRANCISCO GUILLÉN. Advanced oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers (BTEX) by *Trametes versicolor*. Journal of Hazardous Materials 181 (2010) 181–186.
- [22] Lic. Vicente I. Prieto Díaz¹ y Lic. Agustín Martínez de Villa Pérez². Rev Cubana Hig Epidemiol 1999;37(1):13-20
- [23] Banco Central del Ecuador. El petróleo en cifras, Asociación de la Industria Hidrocarburífera del Ecuador.
- [24] La contaminación de las aguas por hidrocarburos: un enfoque para abordar su estudio Lic. Vicente I. Prieto Díaz¹ y Lic. Agustín Martínez de Villa Pérez². Rev Cubana Hig Epidemiol 1999;37(1):13-20
- [25] Lee, M.D. and C.H. Ward. 1986. Ground Water Restoration. Report submitted to JACA Corporation, Fort Washington, PA.
- [26] Ministerio de Trabajo y asunto Sociales, España. Fichas Internacionales de Seguridad Química. Butano (gas licuado) y Tolueno. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo

- [27] Ministerio de Trabajo y asunto Sociales, España. Fichas Internacionales de Seguridad Química. Tolueno. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.
- [28] Torrades, F., Pérez, M., Mansilla, H. D., & Peral, J. (2003). Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere*, 53(10), 1211-1220
- [29] Brown, H. C., & Wirkkala, R. A. (1966). Trifluoroacetic Acid as a Medium for Electrophilic Substitution Reactions. Rates and Isomer Distributions for the Bromination, Nitration, and Mercuration of Benzene and Toluene in Trifluoroacetic Acid¹⁻³. *Journal of the American Chemical Society*, 88(7), 1447-1452
- [30] Dabestani, R., & Ivanov, I. N. (1999). A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Photochemistry and photobiology*, 70(1), 10-34
- [31] Resultados obtenidos de IARC 1989, de American Petroleum Institute
- [32] Ground Water Managment Review, Spring, 1990. P 167.
- [33] EPA. (2007). Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report. 20th Edition, United States.
- [34] Habs et al., 1980. Local carcinogenicity of some environmentally relevant polycyclic aromatic hydrocarbons after lifelong topical application to mouse skin. *Arch. Gerschwulstforsch.* 50: 266-274

- [35] Cheryan, M., & Rajagopalan, N. (1998). Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction. *Journal of Membrane Science*, 151(1), 13-28
- [36] El-Naas, M. H., Al-Zuhair, S., & Alhaija, M. A. (2010). Reduction of COD in refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 173(1), 750-757..
- [37] Misiti, T., Tezel, U., & Pavlostathis, S. G. (2012). Fate and effect of naphthenic acids on oil refinery activated sludge wastewater treatment systems. *Water research* 47(1), 449-60.
- [38] El-Naas, M. H., Al-Zuhair, S., Al-Lobaney, A., & Makhlof, S. (2009). Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater. *Journal of Environmental Management*, 91(1), 180-185.
- [39] Yan, L., Ma, H., Wang, B., Mao, W., & Chen, Y. (2010). Advanced purification of petroleum refinery wastewater by catalytic vacuum distillation. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1), 1120-1124.
- [40] Teodosiu, C. C., Kennedy, M. D., Van Straten, H. A., & Schippers, J. C. (1999). Evaluation of secondary refinery effluent treatment using ultrafiltration membranes. *Water Research*, 33(9), 2172-2180
- [41] Ali, I., & Gupta, V. K. (2007). Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature Protocols*, 1(6), 2661-2667.

- [42] Santos, M. R., Goulart, M. O., Tonholo, J., & Zanta, C. L. (2006). The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater. *Chemosphere*, 64(3), 393-399
- [43] Lee, M.D., J.M. Thomas, R.C. Borden, P.B. Bedient, J.T. Wilson, and C. H. Ward. 1988. Bioremediation of Aquifers Contaminated with Organic Compounds. *CRC Critical Rev. Environ. Controls* 18:29-89.
- [44] Koppenol, W. H., & Liebman, J. F. (1984). The oxidizing nature of the hydroxyl radical. A comparison with the ferryl ion (FeO_2^+). *The journal of physical chemistry*, 88(1), 99-101
- [45] New concepts of Uv/H₂O₂ oxidation, Water treatment, E.F. Beerendonk, Editor: C.H.M Hofman-Caris E.F. Beerendonk, June 2011
- [46] Kruithof, J. C., Kamp, P. C., & Martijn, B. J. (2007). UV/H₂O₂ treatment: A practical solution for organic contaminant control and primary disinfection. *Ozone: Science and Engineering*, 29(4), 273-280.
- [47] Xu, P., Zeng, G. M., Huang, D. L., Feng, C. L., Hu, S., Zhao, M. H., ... & Liu, Z. F. (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Science of the Total Environment*, 424, 1-10
- [48] Chemizmu, K., & Fentona, R. (2009). Fenton reaction-controversy concerning the chemistry. *Ecological chemistry and engineering*, 16, 347-358.

- [49] Velásquez, Juan Felipe y Jorge Armando. (2008). Evaluación del Tratamiento Fotocatalítico de Aguas Residuales Industriales Empleando Energía Solar. Universidad Nacional de Colombia, Dyna, Vol. 75(155), 145-153
- [50] Martínez, E. C., & López, G. D. (2001). Tratamiento químico de contaminantes orgánicos. INGENIERIA QUIMICA-MADRID-, 33(375), 149-160.
- [51] Bauer, R. & Fallmann, H. (1997). The photo-Fenton oxidation - a cheap and efficient wastewater treatment method. Research on Chemical Intermediates, Vol. 23, No. 4, pp. 341-354, ISSN 0922-6168
- [52] Lu, M. C., Chang, Y. F., Chen, I., & Huang, Y. Y. (2005). Effect of chloride ions on the oxidation of aniline by Fenton's reagent. *Journal of environmental management*, 75(2), 177-182.
- [53] Machulek Jr, A., Quina, F. H., Gozzi, F., Silva, V. O., Friedrich, L. C., & Moraes, J. E. (2012). Fundamental mechanistic studies of the photo-Fenton reaction for the degradation of organic pollutants. In *Organic Pollutants Ten Years after the Stockholm Convention—Environmental and Analytical Update*(pp. 271-292)..
- [54] Martyanov, I.N.; Savinov, E.N. & Parmon, V.N. (1997). A comparative study of efficiency of photooxidation of organic contaminants in water solutions in various photochemical and photocatalytic systems. 1. Phenol photooxidation

promoted by hydrogen peroxide in a flow reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 107, No. 1-3, pp. 227-231, ISSN 1010-6030

[55] Puigdomenech, I. (April 2010). *Chemical Equilibrium Diagrams*, 14.07.2011, Available from <http://www.kemi.kth.se/medusa>

[56] Benkelberg, H. J. & Warneck, P. (1995). Photodecomposition of iron(III) hydroxo and sulfate complexes in aqueous solution: Wavelength dependence of OH and SO₄⁻ quantum yields. *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 99, No. 14, pp. 5214-5221, ISSN 0022-3654

[57] Pignatello, J.J; Oliveros, E. & Mackay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, Vol. 36, No. 1, pp. 1-84. Errata. (2007). *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, Vol. 37, No. 3, pp. 273-275, ISSN 1064-3389

[58] Lic. Vicente I. Prieto Díaz¹ y Lic. Agustín Martínez de Villa Pérez (1999). La contaminación de las aguas por hidrocarburos: un enfoque para abordar su estudio, *Rev Cubana Hig Epidemiol*;37(1):13-20.

[59] American Public Health Association, Water Pollution Control Federation, & Water Environment Federation. (2012). *Standard methods for the*

- examination of water and wastewater (Vol. 2). American Public Health Association , method 5310 B.
- [60] User Manual for Total Organic Carbon Analyzer, TOC-V_{CPH/CPN}. Shimadzu Corporation, Japan.
- [61] Normativa Española, UNE-EN-ISO. (1998). Determinación del efecto inhibidor de muestras de agua sobre la luminiscencia de "Vibrio fischeri" (ensayo de bacterias luminiscentes). Parte 3, método utilizando bacterias liofilizadas.
- [62] American Public Health Association, Water Pollution Control Federation, & Water Environment Federation. (2012). Standard methods for the examination of water and wastewater (Vol. 2). American Public Health Association.
- [63] American Public Health Association, Water Pollution Control Federation, & Water Environment Federation. (2012). Standard methods for the examination of water and wastewater (Vol. 2). American Public Health Association , method 6440 B
- [64] Kopp, J. F., & McKee, G. D. (1979). Methods for chemical analysis of water and wastes. National Technical Information Service. Springfield, Va., Report No. PB 297686,(32319), 490.
- [65] American Public Health Association, Water Pollution Control Federation, & Water Environment Federation. (2012). Standard methods for the

examination of water and wastewater (Vol. 2). American Public Health Association, method 5220 D.

- [66] Methods for the Chemical Analysis of Water and Wastes. EPA Method 405.1, Issued 1971; Editorial Revision 1974.
- [67] D.L. Massart, B.M.G. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. de Jong, P.J. Lewi, J.Smeyers-Verbeke, "Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A", Elsevier (1997), Amsterdam.
- [68] Oh, S. Y., & Shin, D. S. (2013). Treatment of Diesel-Contaminated Soil by Fenton and Persulfate Oxidation with Zero-Valent Iron. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, Vol 23 (2), 180-193.
- [69] Galvão, S. A. O., Mota, A. L., Silva, D. N., Moraes, J. E. F., Nascimento, C. A., & Chiavone-Filho, O. (2006). Application of the photo-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel. *Science of the Total Environment*, 367(1), 42-49.
- [70] Aranda, E., Marco-Urrea, E., Caminal, G., Arias, M. E., García-Romera, I., & Guillén, F. (2010). Advanced oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers (BTEX) by *Trametes versicolor*. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1), 181-186..
- [71] Rivas, F. J., Beltran, F. J., Frades, J., & Buxeda, P. (2001). Oxidation of phydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Water Research*, 35(2), 387-396.

- [72] Texto Unificado de la Legislación Ambiental (TULSMA). (2007). Control y Prevención de la Contaminación, Tomo V. De la Calidad Ambiental, Anexo 1.
- [73] Nam, K., Rodriguez, W., & Kukor, J. J. (2001). Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere*, 45(1), 11-20.
- [74] Lin, S. H., & Lo, C. C. (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, 31(8), 2050-2056.
- [75] Torrades, F., Pérez, M., Mansilla, H. D., & Peral, J. (2003). Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere*, 53(10), 1211-1220.
- [76] Baxendale, J. H., & Wilson, J. A. (1957). The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Transactions of the Faraday Society*, 53, 344-356.
- [77] Prat, C., Vicente, M., & Esplugas, S. (1988). Treatment of bleaching waters in the paper industry by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Water Research*, 22(6), 663-668.
- [78] Pérez, M., Torrades, F., García-Hortal, J. A., Domènech, X., & Peral, J. (2002). Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36(1), 63-74.

- [79] Moraes, J. E. F., Quina, F. H., Nascimento, C. A. O., Silva, D. N., & Chiavone-Filho, O. (2004). Treatment of saline wastewater contaminated with hydrocarbons by the photo-Fenton process. *Environmental Science & Technology*, 38(4), 1183-1187.
- [80] EPA (2000), Kinetics of Fenton reagent on contaminant of common concern.

