



UNIVERSIDAD INTERNACIONAL SEK.
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y CIENCIAS APLICADAS.
INGENIERIA AMBIENTAL.

Trabajo de fin de carrera:

**“ TRATAMIENTO POR OXIDACIÓN QUÍMICA FENTON DE LAS
AGUAS RESIDUALES DE UNA IMPRENTA”**

Realizado por:

Andrés Alfonso Coral Carrillo.

Director del proyecto:

Dr. Miguel Martínez

Como requisito para el título de:

Ingeniero Ambiental.

Quito, Febrero de 2021.

DECLARACION JURAMENTADA

Yo, ANDRES ALFONSO CORAL CARRILLO, con cédula de identidad # 1726230129, declaro bajo juramento que el trabajo aquí desarrollado es de mi autoría, que no ha sido previamente presentado para ningún grado a calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración, cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondientes a este trabajo, a la UNIVERSIDAD INTERNACIONAL SEK, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normativa institucional vigente.



Andrés Alfonso Coral Carrillo

CI.1726230129

DECLARATORIA

El presente trabajo de investigación titulado:

“ TRATAMIENTO POR OXIDACIÓN QUÍMICA FENTON DE LAS AGUAS RESIDUALES DE UNA IMPRENTA ”

Realizado por:

ANDRES ALFONSO CORAL CARRILLO

Como Requisito para la Obtención del Título de

INGENIERO AMBIENTAL

Dirigido por el profesor

MIGUEL MARTINEZ FRESNEDA

quien considera que constituye un trabajo original de su autor



DR. MIGUEL MARTINEZ FRESNEDA

LOS PROFESORES INFORMANTES

Los Profesores Informantes:

ALBERTO AGUIRRE

JOHANNA MEDRANO

Después de revisar el trabajo presentado,
lo han calificado como apto para su defensa oral ante el tribunal examinador.



FIRMA

ALBERTO AGUIRRE



FIRMA

JOHANNA MEDRANO

Quito, Febrero de 2022

DEDICATORIA

Para Alfonso y Blanca que son quienes guían mis pasos

Dedicado a todos los estudiantes y profesores de la Facultad de Ingeniería y Ciencias Aplicadas de la Universidad Internacional SEK, especialmente a la Carrera de Ingeniería Ambiental.

Este logro quiero dedicarle a toda mi familia y amigos que me ayudaron para cumplir esta meta y poder seguir adelante con mis demás objetivos.

AGRADECIMIENTO

Quiero agradecer a mi familia y amigos por haberme apoyado en esta etapa de mi vida, a la UISEK que me dio la oportunidad de poder cumplir con este objetivo y a los profesores que me ayudaron a ser una mejor persona, gracias por su ayuda, por creer y confiar en mi en todo momento.

Mi gratitud a mis ex profesores de la Facultad, fueron los mejores, fue un honor ser su estudiante.

Mi agradecimiento especial a Tania Tobar y a la empresa SISMODE por su invaluable ayuda en la realización de este proyecto, esperando que les sea de utilidad.

Tabla de contenido

RESUMEN.....	11
PALABRAS CLAVE:.....	11
ABSTRACT	12
OBJETIVO.....	13
OBJETIVO GENERAL.	13
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.	13
HIPÓTESIS	13
INTRODUCCIÓN.....	13
METODOLOGÍA Y ÁREA DE ESTUDIO	19
<i>MUESTREO</i>	20
METODOS DE CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL	21
PREPARACIÓN Y DESARROLLO DE LA REACCIÓN FENTON	23
RESULTADOS.....	26
OCTUBRE	26

NOVIEMBRE	27
DICIEMBRE	29
ENERO.....	30
PORCENTAJES DE REMOCIÓN	35
PUEBA DE SIGNIFICACIA	37
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	37
CONCLUSIONES.....	40
RECOMENDACIONES	41
LITERATURA CITADA.....	42

INDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1 Diagrama de flujo de la PTAR de la empresa. (Realizado por Andrés Coral)	19
Ilustración 2. Ubicación de la Empresa. (Realizado por el Andrés Coral)	20
Ilustración 3. Grafica de los resultados de octubre 2021, (Elaborada por Andrés Coral)	27
Ilustración 4 Resultados de Noviembre. (Elaborado por Andrés Coral).....	29
Ilustración 5. Resultados de Diciembre. (Elaborado por Andrés Coral).....	30
Ilustración 6. Resultados de enero 2022. (Elaborado por Andrés Coral).....	31

Ilustración 7. Desviación Estándar de los valores de DQO mensuales.....	32
Ilustración 8. Comparación de los valores de DQO tratados y sin tratar de las muestras mensuales con cada dosis (Elaborado por Andrés Coral)	34
Ilustración 9. % de remoción por dosis y por mes (Elaborado por Andrés Coral).	36

RESUMEN

La investigación se realizó en una industria dedicada a la impresión de etiquetas de todo tipo, ubicada en la provincia de Pichincha. La empresa realiza un tratamiento de floculación y coagulación a sus aguas residuales, sin llegar a cumplir el valor de DQO establecido en el AM 097 A, Anexo 1, Tabla 8. Alcantarillado. La empresa en la actualidad no vierte el efluente tratado, sino que lo recircula para su utilización dentro de la planta formando un circuito cerrado.

Con el afán de algún momento verter el efluente, la imprenta solicitó determinar un tratamiento complementario, por esta razón se hizo una primera caracterización del efluente encontrándose que el tratamiento debe ser netamente químico, por lo cual se escogió el tratamiento FENTON para su aplicación en las aguas residuales a la salida de la Planta de Tratamiento. Se realizó el muestreo durante cuatro meses, y la muestra fue tratada con diferentes dosis de la mezcla peróxido de hidrógeno Sulfato ferroso heptahidratado. Se realizaron caracterizaciones iniciales de la muestra en cada etapa de muestreo y luego se midió DQO en las aguas tratadas con FENTON.

La mayor remoción encontrada fue del 70 % de DQO, lo que no fue suficiente para cumplirá la normativa ambiental vigente, recomendándose a la empresa que se continúe con la recirculación, o se trate al efluente como un residuo peligroso y se destine a un gestor ambiental autorizado.

PALABRAS CLAVE:

Efluente, Imprenta, FENTON, recirculación, aguas residuales

ABSTRACT

The investigation was carried out in an industry dedicated to printing labels of all kinds, located in the province of Pichincha. The company carries out a flocculation and coagulation treatment of its wastewater without reaching the COD value established in AM 097 A, Annex 1, Table 8. Sewerage. Currently, the company does not discharge the treated effluent but rather recirculates it within the plant, forming a closed circuit.

With the desire to discharge the effluent at some point, the printing company requested to determine a complementary treatment. A first characterization was made, finding that the treatment must be purely chemical. The FENTON treatment was chosen for its application in the wastewater at the outlet of the Treatment Plant. Sampling was carried out for four months, and the sample was treated with different doses of the hydrogen peroxide mixture Ferrous sulfate heptahydrate. Initial characterizations of the sample were carried out at each sampling stage, and then COD was measured in the waters treated with FENTON.

The highest removal found was 70% of COD, which was insufficient to comply with current environmental regulations. It is recommended that the company continue with recirculation or treat the effluent as hazardous waste and send it to an environment authorized manager.

KEY WORDS:

Effluent, Printing, FENTON, recirculation, wastewater

OBJETIVO

OBJETIVO GENERAL.

Determinar la factibilidad de aplicación del método FENTON para las aguas residuales de la imprenta.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Evaluar la eficiencia del tratamiento a través del DQO
- Establecer la dosis óptima del reactivo FENTON para el tratamiento de los efluentes de la imprenta

HIPÓTESIS

La oxidación química con Reactivo FENTON, de los afluentes industriales de la imprenta en estudio, disminuirán su DQO hasta valores inferiores a la normativa ambiental ecuatoriana para alcantarillado.

INTRODUCCIÓN

La industria de la impresión en el Ecuador, se remonta al año 1750. (Azuelo, 2019), siendo los principales promotores para la autorización y traslado de máquinas de impresión los sacerdotes de distintos cleros, mismos que deseaban reproducir sus estudios en libros que abarcaran el conocimiento generado y la información recopilada. (Trujillo, 2011)

Trujillo (2011), define a la Industria Gráfica como “el conjunto de entidades, personas, procesos y recursos que transforman materias primas e insumos, tomando como base diseños previamente desarrollados, para generar a través de procesos de impresión y demás sistemas tecnológicos productos a gran volumen que permitan comunicar o mostrar mensajes o información de diversa índole.”

De acuerdo con la corporación Financiera Nacional CFN, en su ficha sectorial (2017), las actividades de impresión corresponden al conjunto de industrias manufactureras, con varios subsectores de actividades de impresión, como: impresión de posters, gigantografías, catálogos de publicidad, prospectos y otros impresos publicitarios, calendarios, formularios comerciales, directorios y otros materiales impresos de uso comercial, papel de correspondencia álbumes, agendas personales, diarios, tarjetas de invitación, de visita, de presentación y otros materiales impresos mediante impresión por Offset, foto grabación, impresión flexográfica e impresión en otros tipos de prensa, maquinas autocopistas, impresoras estampadoras, etcétera, incluida la impresión rápida. (CFN, Corporación Financiera Nacional, 2017)

La industria gráfica es un motor fundamental y un intermediador necesario para otras industrias en el país, aproximadamente un 70% de su producción (CFN, Corporación Financiera Nacional, 2017) se usa como sustento para la exportación de los productos de otros sectores económicos, colaborando principalmente con la impresión de etiquetas, sellos, logos, publicidades, entre otros.

El impacto ambiental que genera el sector de imprenta es alto, debido a que en el proceso de fotolitografía consume agua, energía eléctrica y combustibles como el GLP y diésel para la

maquinaria, además el uso de tintas y solventes genera efluentes con alta carga contaminante como DQO, Color, Sólidos Suspendidos, detergentes. (Coral , 2013)

La Imprenta en estudio es una empresa ecuatoriana, con sede principal en Quito, en tanto que las instalaciones industriales se encuentran en Amaguaña-Pichincha empresa fue fundada en 26 de abril de 1985. Actualmente emplea a 140 personas. La empresa trabaja fabricando cualquier clase de etiquetas, las cuales van desde las más comunes a más específicas como como es el caso de las de medicamentos.

La industria, para su proceso flexográfico, utiliza tintas con base de agua y alcohol; estas tintas son desechadas en tanques, los cuales se disponen para su tratamiento y gestión. Adicionalmente, se generan trapos, los cuales se utilizan para limpiar la maquinaria utilizada y que quedan impregnados de alcohol, previo a su entrega a gestores ambientales autorizados; además el consumo de los recursos energéticos es alto, debido a los equipos que se utilizan en la industria flexográfica (Ríos & Hirata, 2011). Para reducir estos impactos, la normativa ecuatoriana exige el diseño de planes de manejo ambiental o buenas prácticas ambientales, con los cuales ya cuenta la organización. Las sustancias que genera la industria son vertidas a la red de afluentes líquidos de la empresa, siendo tratados mediante un proceso de floculación y coagulación; procesos que mejoran notablemente su calidad, pese a que aún mantienen algunos parámetros elevados, (como DQO, detergentes o color), en tanto que otros parámetros presentan valores bajos como los sólidos disueltos SD, sólidos suspendidos SS, sólidos totales ST, demanda bioquímica de oxígeno DBO. Debido a la persistencia de parámetros que incumplen la normativa ambiental, a pesar del tratamiento previo, la imprenta busca dar un mejor tratamiento a las aguas generadas, para que, a pesar de su tratamiento y estar siendo recirculadas, en algún momento puedan ser vertidas cumpliendo los parámetros mínimos establecidos por la ley.

Para el tratamiento del efluente en estudio, se determinó que la utilización de un tratamiento químico era el proceso más adecuado, debido a que la relación DQO/DBO indicó una baja fracción biodegradable. (Coral , 2013). Cabe recalcar que los parámetros obtenidos en el análisis del efluente son altos para DQO, por lo que se busca disminuir estos valores. El tratamiento final para la empresa, debe ser factible desde los aspectos sociales, económicos y ambientales.

El fin último de esta investigación fue disminuir la DQO del efluente hasta el cumplimiento de los valores máximos establecidos en la ley para descarga de aguas residuales industriales al alcantarillado público, Acuerdo Ministerial 097 A, Anexo 1, Tabla 8. Esta norma dicta los parámetros y sus rangos, los cuales se deben cumplir por cada empresa, para el requerimiento de la licencia ambiental y el permiso de funcionamiento.

Analizado lo anterior, se decidió probar un tratamiento de oxidación química para el efluente de la imprenta en investigación. Los tratamientos de oxidación química permiten, como su nombre lo indica, oxidar la muestra y a su vez reducir los parámetros la Demanda Química de Oxígeno (Coral , 2013). En algunos casos se tiene que intervenir con dosis fuertes de compuestos químicos para lograr reducir los parámetros problema, hasta alcanzar valores menores o, en el peor de los casos iguales, al máximo permisible por la ley ecuatoriana, (Ministerio de Ambiente del Ecuador, 2015).

El método FENTON consiste en la oxidación con carga contaminante, mediante una mezcla de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso (Fe SO_4), (FENTON). (Méndez , García, Castillo, & Sauri, 2010).

El método Fenton que se utiliza desde 1960, se realiza a temperatura ambiente y la reacción provoca la liberación de radicales hidroxilo, que producen una elevada oxidación de los compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en la solución tratada. (Méndez , García, Castillo, & Sauri, 2010)

Dicha reacción depende del pH del medio (agua o suelo); debido a que la eliminación completa del peróxido de hidrógeno se da en pH ácidos de 3. (Yong , Woo, & Young Hun, 2009). El pH es una de las variables más significativas en el proceso Fenton, (Rubio, Chica, & Peñuela , 2014) indican que el Reactivo Fenton es efectivo para un rango de pH que oscila entre 2.5-4, solamente, estableciéndose altos porcentajes de remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos en el tratamiento hecho en el laboratorio.

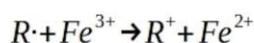
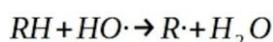
El peróxido de hidrógeno a una temperatura entre 30 a 70°C, aumenta la velocidad de degradación. (Malikova, Hajdukova, & Nezvalova, 2009).

El objetivo del reactivo FENTON es obtener radicales hidroxilo (OH[·]), favoreciendo así el incremento en el porcentaje de oxidación. La combinación de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso produce la generación de los radicales hidroxilos, conocido como reacción FENTON.



Ecuación 1. (Rubio, Chica, & Peñuela , 2014)

El ion Fe (III) se reduce por reacción con el peróxido de hidrógeno H₂O₂ y forma de nuevo un ion Fe (II) y más radicales hidroxilos. Este segundo proceso es denominado FENTON-LIKE, ocurre con menor velocidad que el proceso FENTON y permite la regeneración de Fe (II). (Rubio, Chica, & Peñuela , 2014)



Ecuación 2. (Rubio, Chica, & Peñuela , 2014)

La reacción que se efectúa es catalítica, siendo esencial que el peróxido de hidrógeno se encuentre en exceso respecto a la cantidad de sal de hierro que es añadida. (Blanco Jurado, 2009)

Este estudio se realizó como parte del programa de Vinculación con la Colectividad de la UISEK, Facultad de Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Carrera de Ingeniería Ambiental, proyecto

GESTIÓN AMBIENTAL APLICADA A INSTITUCIONES a solicitud de la misma empresa, quien establece la mejora de su calidad ambiental y Responsabilidad Social.

METODOLOGÍA Y ÁREA DE ESTUDIO

El estudio se realizó en una imprenta ubicada en el Cantón Rumiñahui de la provincia de Pichincha en Ecuador, la empresa se dedica a la impresión de etiquetas para el uso comercial y farmacéutico. De las distintas operaciones que se realizan en la empresa, la que origina los desechos líquidos es la limpieza de los silos de tintas con base de agua y alcohol, que son canalizados como efluentes industriales de la imprenta.

En la empresa existen dos tanques de tratamiento de efluentes industriales, en el primero se realiza el proceso de coagulación en tanto que en el segundo se realiza el proceso de floculación. Este proceso se efectúa para tratar las aguas residuales generadas en la empresa eliminando sólidos suspendidos y color, a continuación, se presenta el gráfico de tratamiento de aguas residuales de la imprenta. Es necesario indicar que al momento la empresa recircula sus aguas tratadas en la Planta de tratamiento; sin embargo, están conscientes que algún momento deberán eliminar estas aguas y por eso se realiza esta investigación.

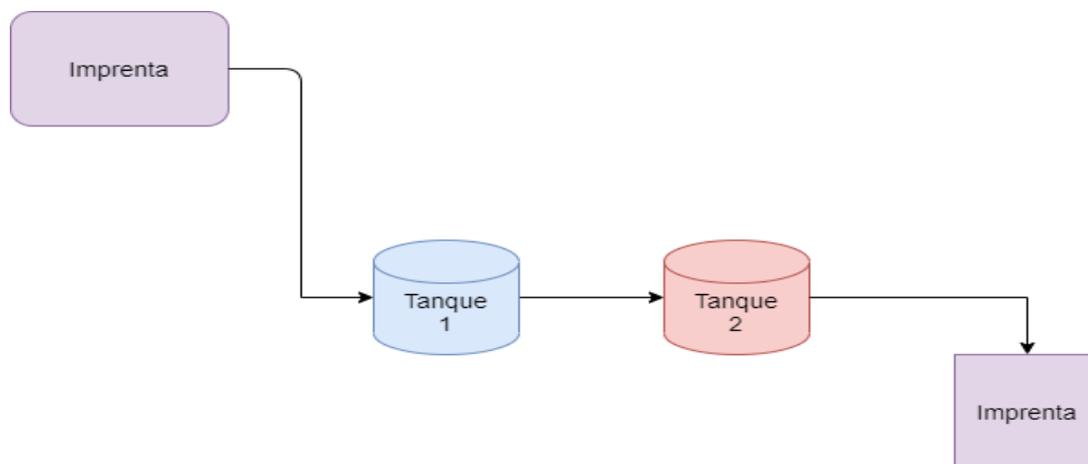


Ilustración 1 Diagrama de flujo de la PTAR de la empresa. (Realizado por Andrés Coral)

MUESTREO

El estudio se realizó en la zona de Amaguaña-Pichincha-Ecuador, el siguiente mapa detalla el punto de estudio que se llevó a cabo, a la salida de la PTAR, antes de la recirculación.

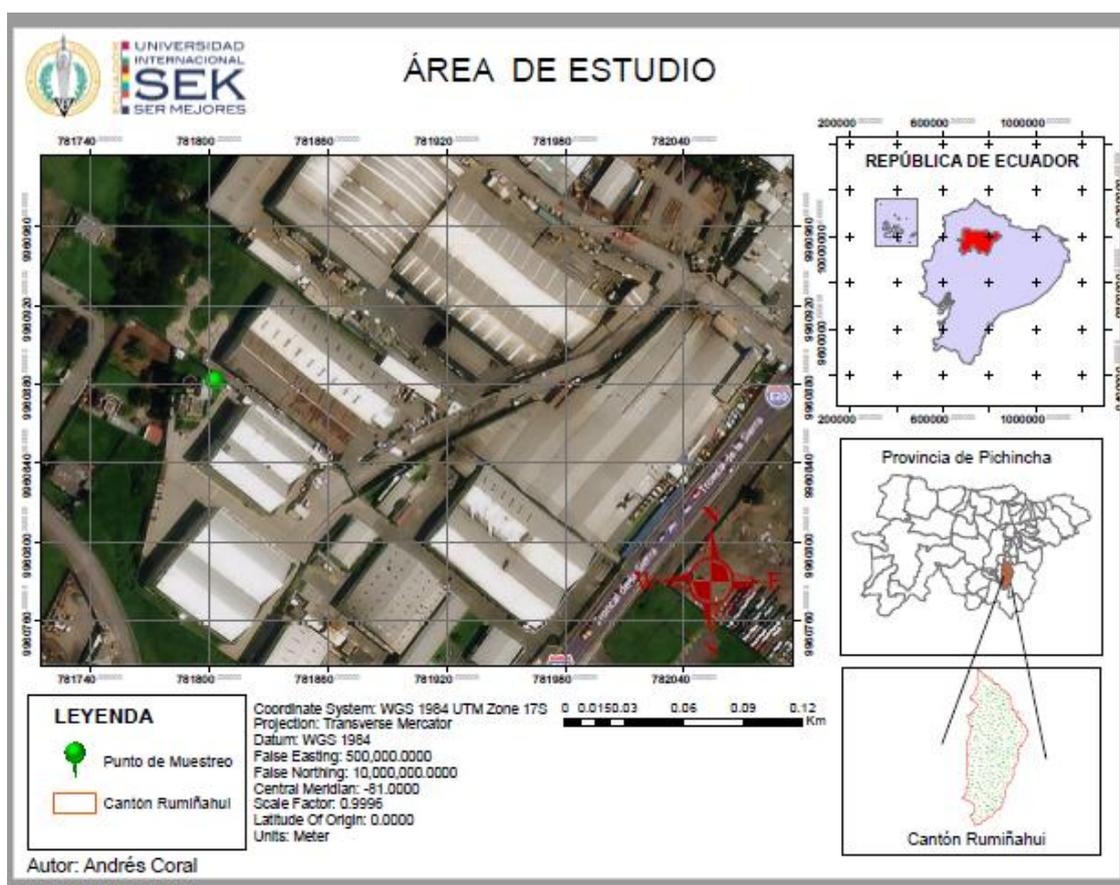


Ilustración 2. Ubicación de la Empresa. (Realizado por el Andrés Coral)

Durante cuatro meses, se tomó una muestra puntual a la salida de la PTAR, con un volumen total de 3.5 Litros. Esta muestra se dividió en 4 alícuotas para realizar las pruebas de dosificación óptima en cada uno de los meses muestreados.

Conjuntamente con la Coordinación de Ambiente de la empresa, se realizó un cronograma de muestreo, en el cual se detalla la toma de muestras en cuatro meses establecidos, este cronograma se muestra a continuación:

Tabla 1. Cronograma de muestreo. (Realizado por el autor)

Número de muestreo	Mes de muestreo (2021-2022)
1	Octubre
2	Noviembre
3	Diciembre
4	Enero

Para recolectar la muestra, se utilizó una jarra de un litro, previamente homogenizada con el efluente saliente de la PTAR, este proceso se realiza aproximadamente cuatro veces, hasta completar los tres litros y medio de agua extraída. Posteriormente se procedió a la refrigeración de la muestra, utilizando hielo químico y un termo, procediéndose a trasladarlas, para ser analizadas y/o preservadas en el laboratorio de la Universidad Internacional SEK,

De forma paralela a la recogida de las muestras, se procedió a la toma de los parámetros *in situ* de pH y Oxígeno Disuelto OD para que permitieran identificar las condiciones en las que la muestra se receipta.

En el laboratorio se procedió a la medición de los parámetros: demanda bioquímica de oxígeno DBO₅, Demanda Química de Oxígeno DQO, color y detergentes. Estos parámetros son medidos en el Espectrofotómetro HACH, utilizando los métodos de referencia del *Standard Methods for examination of Water and Wastewater* edición 2017.

METODOS DE CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL

En los laboratorios de la Universidad Internacional SEK, se analizaron los parámetros establecidos en el objetivo de estudio, se utilizó el espectrofotómetro HACH DR 5000, realizando diluciones previas a las mediciones, debido a los altos valores que se registraron en una prueba

inicial. Estos valores fueron comparados con los máximos permisibles para descarga de afluentes al alcantarillado, Tabla 8, Anexo 1, del Acuerdo Ministerial 097 A, vigente a la fecha.

Se realizaron diluciones 10-1000 para la medición de los parámetros iniciales; color y detergentes, se analizaron utilizando los métodos establecidos en la EPA a través del *Standard Methods*, (APHA, AWWA & WEF, 2017) indicado anteriormente. Para la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno DBO₅, se utilizó el procedimiento N 5210 del *Standard Methods*; (APHA, AWWA & WEF, 2017) para la determinación de la demanda química de oxígeno DQO, se aplicó el método de Reflujo Cerrado N 5220 B del *Standard Methods* (APHA, AWWA & WEF, 2017), por duplicado. Estos valores se consideraron valores iniciales, previo al tratamiento.

DISEÑO METODOLÓGICO

Como ya se indicó, de común acuerdo con la empresa se decidió tomar cuatro muestras puntuales, una por mes, en esta muestra en primer lugar se analizaba en los parámetros iniciales, DBO, DQO, pH, sólidos disueltos, sólidos suspendidos y totales.

Cada muestra mensual, se dividía en cuatro porciones, cada una de las cuales se trataba con cuatro dosis diferentes de peróxido de hidrógeno H₂O₂ y sulfato ferroso heptahidratado FeSO₄•7 H₂O.

Las dosis de referencia del tratamiento se tomaron de (Yépez & Coral, 2020), que para tratamiento de lixiviados en la ciudad de Quito obtuvo una relación H₂O₂:FeSO₄•7 H₂O de 2:3, en tanto que María José Andrango, en su tesis de Maestría para tratamiento de lixiviados, establece una relación de 1:4 y 1:2 de las mismas sustancias. (Yépez & Coral, 2020), (Andrango, Carrillo, & Coral, 2018). Con estos estudios de base se estableció un rango que comprenda los dos estudios, Tabla 3.

Tabla 2. Dosificación de Reactivos (Realizado por el autor)

DOSIS	Cantidad de Peróxido de Hidrógeno 50%	Cantidad del sulfato Ferroso heptahidratado. 0.4 M
D1	40 mL	10 mL
D2	30 mL	20 mL
D3	20 mL	30 mL
D4	10 mL	40 mL

PREPARACIÓN Y DESARROLLO DE LA REACCIÓN FENTON

Después de los análisis iniciales realizados en el laboratorio, se procedió a la ejecución del método de oxidación química FENTON. Este método se escogió al comprobar que la relación obtenida inicialmente de DQO / DBO₅, es característica de aguas residuales no biodegradables por lo que el tratamiento químico de oxidación resultaría óptimo para los efluentes líquidos residuales generados por esta empresa y que se recirculan permanentemente.

Con el fin de determinar la dosis óptima de cada reactivo que interviene en la reacción FENTON se realizaron varios ensayos a diferentes concentraciones para su aplicación en una prueba final. A continuación, se detallan las cantidades utilizadas en las diferentes pruebas realizadas en el laboratorio:

El tratamiento consistió en adicionar la solución de peróxido de hidrógeno con sulfato ferroso heptahidratado a la muestra recolectada. El procedimiento para la realización del tratamiento FENTON fue el siguiente:

1. Se prepararon cuatro vasos de precipitación de 500mL, colocando 250 mL de muestra en cada vaso.
2. Se añadieron 50 mL de reactivo FENTON con las dosis detalladas en la tabla 3, una dosis diferente por vaso.
3. Se agitó la solución para obtener una mezcla homogénea.
4. Se dejó reposar 10 minutos el reactivo
5. Se colocaron los vasos de precipitación de 500 mL en el equipo de prueba de jarras. Este equipo ayuda a homogeneizar la solución y a que se efectúe la correspondiente oxidación química.
6. La muestra tratada se dejó reposar 24 horas.
7. El pH se controló para optimizar el proceso, debido a que debe estar en un rango entre 2.5 a 4 (Yong , Woo, & Young Hun, 2009). En caso de presentar valores fuera de este intervalo, se corrigió el pH utilizando unas gotas de ácido nítrico concentrado.
8. Tras el tiempo de reposo fijado (aproximadamente 24 horas), se procedió a determinar el pH y la DQO de la muestra final por triplicado, para ser comprada con la inicial. El pH se neutraliza para colocarlo de acuerdo a la norma, esto es en un rango de 6 a 9.
9. Se procedió a analizar los resultados obtenidos con este tratamiento.

Este procedimiento se repitió durante cuatro meses, teniendo en cuenta los periodos de prueba para determinar la dosis óptima del tratamiento.

Para calcular la eficiencia de remoción, se utilizó la siguiente fórmula:

$$\text{Eficiencia de Remoción} = \frac{DQO_i - DQO_f}{DQO_i} * 100$$

Ecuación N° 1 Porcentaje de remoción del contaminante (Coral, 2013)

RESULTADOS

Se reportan a continuación los valores de DQO y pH antes y después de realizar la oxidación Fenton para cada una de las cuatro muestras correspondientes a cada mes de muestreo. Los valores aquí reportados son los promedios de los ensayos realizados, teniendo en cuenta que siempre se realizó por triplicado los análisis de los parámetros.

OCTUBRE

Se realizó el análisis de la muestra inicial obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 3. Caracterización Inicial correspondiente al mes de octubre 2021

Caracterización inicial de la muestra Octubre 2021				
Parámetro	unidades	Valor experimental	Valor máximo Pertimido*	Cumplimiento
pH		5,32	de 6 a 9	No cumple
DQO	mg/L	6596	500	No cumple
DBO	mg/L	58,13	250	Cumple
Color	Un.Pt/Co	231	No indica	Cumple
Sólidos Disueltos	mg/L	19,8	No indica	Cumple
Sólidos Suspendidos	mg/L	0,06	220	Cumple
Sólidos Totales	mg/L	19,84	1600	Cumple
Detergentes	mg/L	0,126	2	Cumple
* Tabla 8, Anexo 1.AM 097a				

En este primer mes únicamente se utilizaron dos dosis de los reactivos que componen la reacción FENTON, a continuación, se muestran los resultados obtenidos en el mes de octubre 2021.

Tabla 4 Dosis para el tratamiento. (Realizado por el autor)

Numero de Muestra.	Cantidad de Peróxido de Hidrógeno.	Cantidad del sulfato Ferroso heptahidratado.
D1	40 mL	10 mL
M 2	30 mL	20 mL

Tabla 5. Resultados de Octubre de muestra tratada en los parámetros que incumplen la norma

Promedio de octubre 2021				
N.º	DQO Final	DQO inicial	pH final*	pH Inicial
	mg/L	mg/L	Un pH	Un pH
D1	2631	6596	7	5.32
D2	2449	6596	7	5.32

*el pH final se neutralizó para que cumpla con la norma. (Elaborado por Andrés Coral)

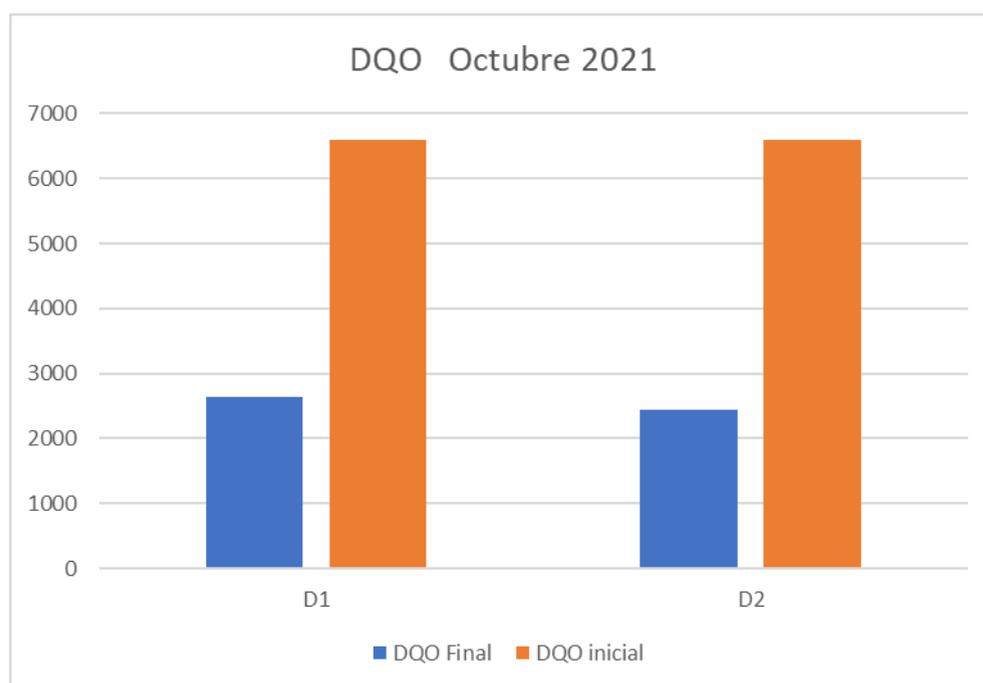


Ilustración 3. Grafica de los resultados de octubre 2021, (Elaborada por Andrés Coral)

NOVIEMBRE

Se utilizaron cuatro muestras con diferentes concentraciones de los reactivos que componen la reacción FENTON, a continuación, se muestran los resultados obtenidos en el mes de noviembre.

Tabla 6. Caracterización de la muestra de noviembre 2021

Caracterización inicial de la muestra noviembre 2021				
Parámetro	unidades	Valor experimental	Valor máximo Permitido*	Cumplimiento
pH		5,13	de 6 a 9	No cumple
DQO	mg/L	6300	500	No cumple
DBO	mg/L	59,33	250	Cumple
Color	Un.Pt/Co	229	No indica	Cumple
Sólidos Disueltos	mg/L	32,21	No indica	Cumple

Caracterización inicial de la muestra noviembre 2021				
Parámetro	unidades	Valor experimental	Valor máximo Permitido*	Cumplimiento
Sólidos Suspendidos	mg/L	0,06	220	Cumple
Sólidos Totales	mg/L	32,36	1600	Cumple
Detergentes	mg/L	0,1	2	Cumple

* Tabla 8, Anexo 1.AM 097a

A partir de este mes y en los siguientes dos, se usaron las dosis de la Tabla 8, para las pruebas de tratamiento. En este mes se utilizaron las dosis de la tabla 3.

Tabla 7 Resultados de noviembre 2021 de muestra tratada en los parámetros que incumplen la norma del AM097 Libro Sexto Anexo 1

Promedio de noviembre 2021				
N.º	DQO Final mg/L	DQO inicial mg/L	pH final* Un pH	pH Inicial Un pH
D1	3172	6300	7	5.13
D2	4324	6300	7	5.13
D3	1777	6300	7	5.13
D4	2004	6300	7	5.13

**el pH final se neutralizó para que cumpla con la norma. (Elaborado por Andrés Coral)*

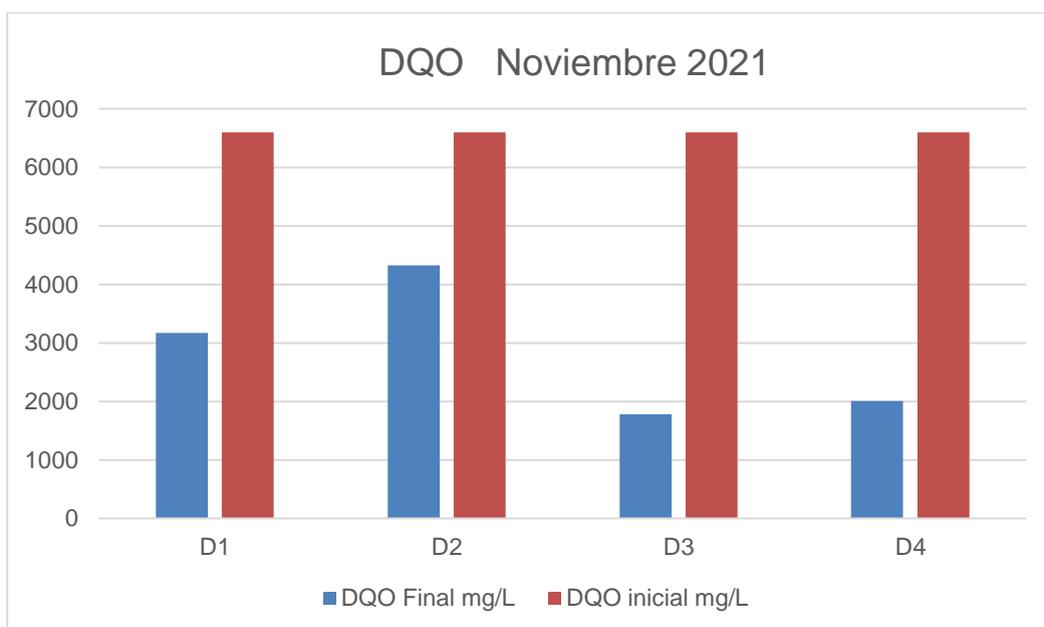


Ilustración 4 Resultados de Noviembre. (Elaborado por Andrés Coral).

DICIEMBRE

Se utilizaron cuatro muestras con diferentes concentraciones de los reactivos que componen la reacción FENTON, a continuación, se muestran los resultados obtenidos para el mes de diciembre 2021.

Tabla 8. Caracterización de la muestra de diciembre 2021

Caracterización inicial de la muestra Diciembre 2021				
Parámetro	unidades	Valor experimental	Valor máximo Pertimido*	Cumplimiento
pH		3,54	de 6 a 9	No cumple
DQO	mg/L	6958	500	No cumple
DBO	mg/L	61	250	Cumple
Color	Un.Pt/Co	238	No indica	Cumple
Sólidos Disueltos	mg/L	15,25	No indica	Cumple
Sólidos Suspendidos	mg/L	0,04	220	Cumple
Sólidos Totales	mg/L	15,21	1600	Cumple
Detergentes	mg/L	0,123	2	Cumple

* Tabla 8, Anexo 1.AM 097a

En este mes se utilizaron también las dosificaciones de la tabla 3.

Tabla 9 Resultados Diciembre, de muestra tratada en los parámetros que incumplen la norma

Promedio de diciembre 2021				
N.º	DQO Final mg/L	DQO inicial mg/L	pH final* Un pH	pH Inicial Un pH
D1	3914	6958	7	3.54
D2	4811	6958	7	3.54
D3	1964	6958	7	3.54
D4	3700	6958	7	3.54

*el pH final se neutralizó para que cumpla con la norma. (Elaborado por Andrés Coral)

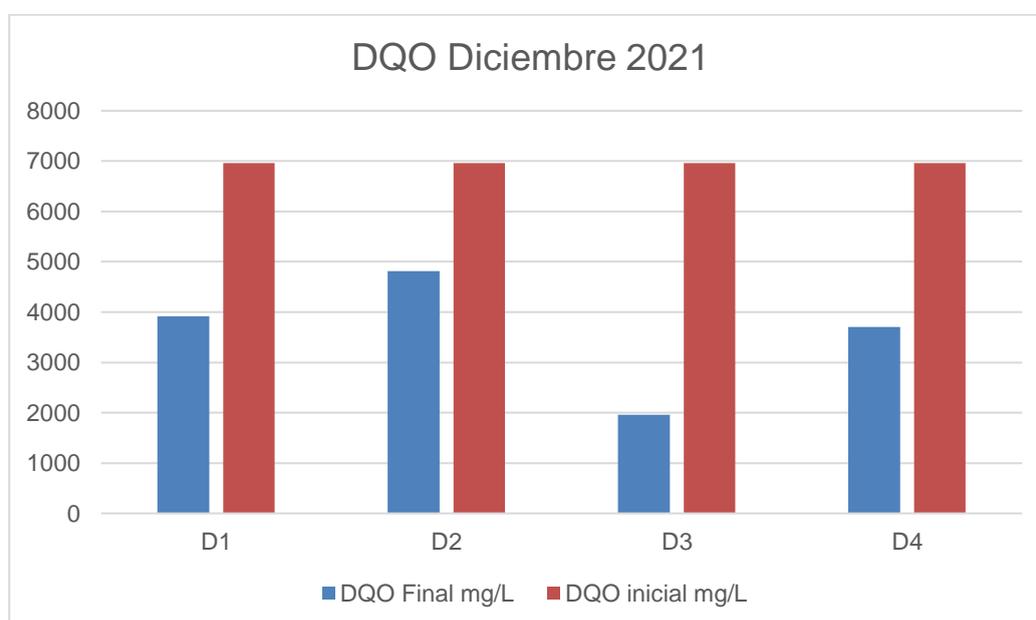


Ilustración 5. Resultados de Diciembre. (Elaborado por Andrés Coral)

ENERO

Se utilizaron cuatro muestras con diferentes concentraciones de los reactivos que componen la reacción FENTON, a continuación, se muestran los resultados obtenidos en el mes de enero 2022.

Tabla 10. Caracterización de la muestra inicial enero 2022

Caracterización inicial de la muestra enero 2022				
Parámetro	unidades	Valor experimental	Valor máximo Permitido*	Cumplimiento
pH		4,00	de 6 a 9	No cumple
DQO	mg/L	11042	500	No cumple
DBO	mg/L	156	250	Cumple
Color	Un.Pt/Co	118	No indica	Cumple
Sólidos Disueltos	mg/L	25,42	No indica	Cumple

Caracterización inicial de la muestra enero 2022				
Parámetro	unidades	Valor experimental	Valor máximo Permitido*	Cumplimiento
Sólidos Suspendidos	mg/L	0,01	220	Cumple
Sólidos Totales	mg/L	25,63	1600	Cumple
Detergentes	mg/L	0,126	0,054	Cumple

* Tabla 8, Anexo 1.AM 097a

En este mes se utilizaron las dosificaciones de la tabla 3.

Tabla 11. Resultados Enero de muestra tratada en los parámetros que incumplen la norma

N.º	Promedio de enero 2022			
	DQO Final mg/L	DQO inicial mg/L	pH final* Un pH	pH Inicial Un pH
D1	4200	11042	7	4.00
D2	4330	11042	7	4.00
D3	3080	11042	7	4.00
D4	3608	11042	7	4.00

*el pH final se neutralizó para que cumpla con la norma. (Elaborado por Andrés Coral)

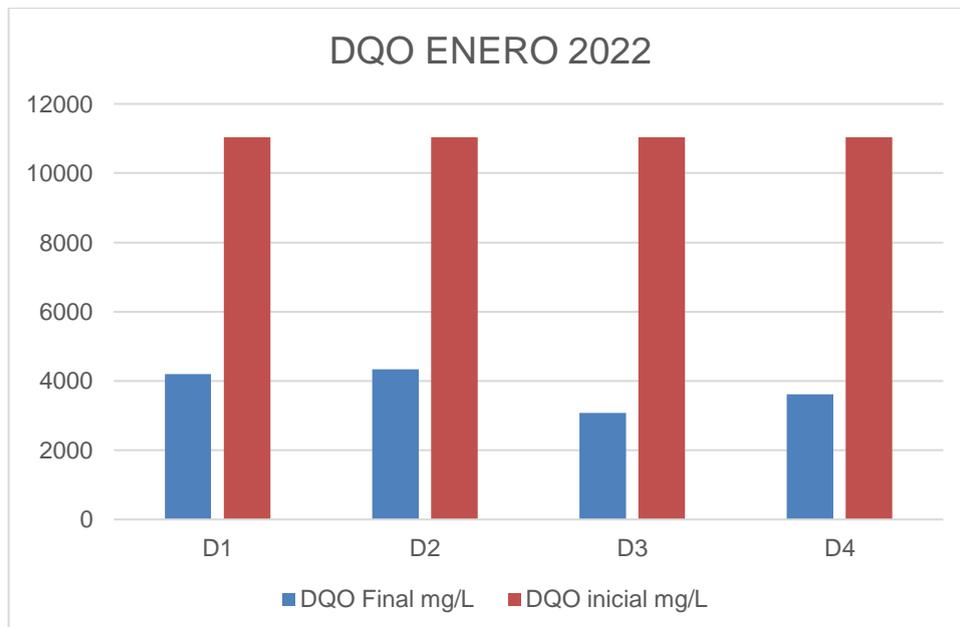


Ilustración 6. Resultados de enero 2022. (Elaborado por Andrés Coral)

RESULTADOS TOTALES



Ilustración 7. Desviación Estándar de los valores de DQO mensuales

Tabla 12. Resultados de DQO por mes y por dosis (Elaborado por Andrés Coral)

MUESTRA	DOSIS		Promedio de octubre 2021		Promedio noviembre 2021		Promedio de diciembre 2021		Promedio de enero 2022	
			DQO TRATADO OCTUBRE	DQO SIN TRATAR OCTUBRE	DQO TRATADO NOVIEMBRE	DQO SIN TRATAR NOVIEMBRE	DQO TRATADO DICIEMBRE	DQO SIN TRATAR DICIEMBRE	DQO TRATADO ENERO	DQO SIN TRATAR ENERO
			mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
D1	40 mL	10 mL	2631	6596	3172	6300	3914	6958	4200	11042
D2	30 mL	20 mL	2449	6596	4324	6300	4811	6958	4330	11042
D3	20 mL	30 mL			1777	6300	1964	6958	3080	11042
D4	10 mL	40 mL			2004	6300	3700	6958	3608	11042

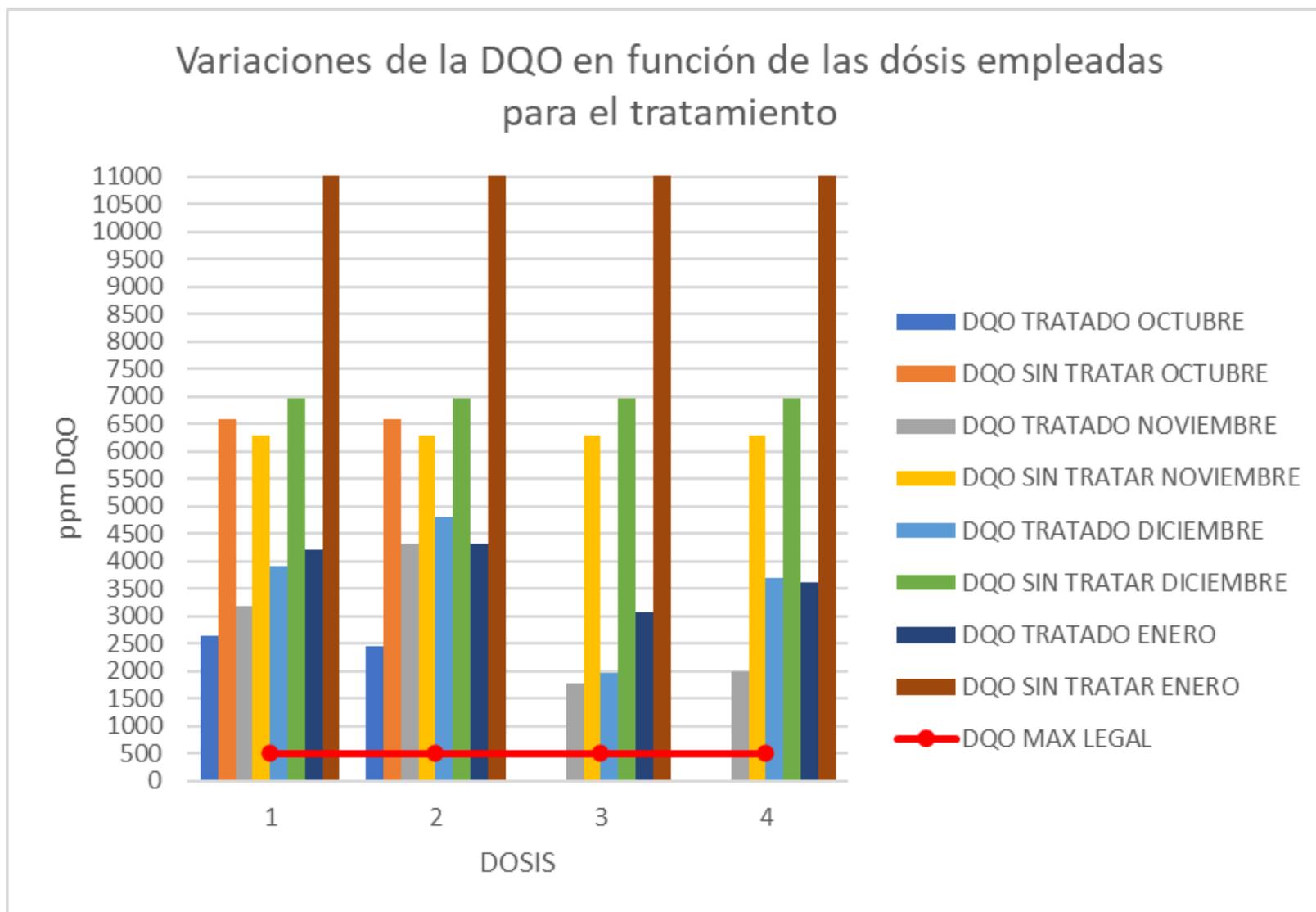


Ilustración 8. Comparación de los valores de DQO tratados y sin tratar de las muestras mensuales con cada dosis (Elaborado por Andrés Coral)

PORCENTAJES DE REMOCIÓN

Para cada mes y cada dosis se procedió a calcular le eficiencia de remoción de DQO, obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 13. % de remoción por dosis y por mes. (Elaborado por Andrés Coral).

MUESTRA	DOSIS		Remoción octubre 2021			Remoción octubre 2021			Remoción octubre 2021			Remoción octubre 2021		
			DQO TRATADO OCTUBRE	DQO SIN TRATAR OCTUBRE	% Remoción	DQO TRATADO NOVIEMBRE	DQO SIN TRATAR NOVIEMBRE	% Remoción	DQO TRATADO DICIEMBRE	DQO SIN TRATAR DICIEMBRE	% Remoción	DQO TRATADO ENERO	DQO SIN TRATAR ENERO	% Remoción
			mg/L	mg/L		mg/L	mg/L		mg/L	mg/L		mg/L	mg/L	
D1	40 mL	10 mL	2631	6596	60,11	3172	6300	49,65	3914	6958	43,75	4200	11042	61,96
D2	30 mL	20 mL	2449	6596	62,87	4324	6300	31,37	4811	6958	30,86	4330	11042	60,79
D3	20 mL	30 mL				1777	6300	71,79	1964	6958	71,77	3080	11042	72,11
D4	10 mL	40 mL				2004	6300	68,19	3700	6958	46,82	3608	11042	67,32

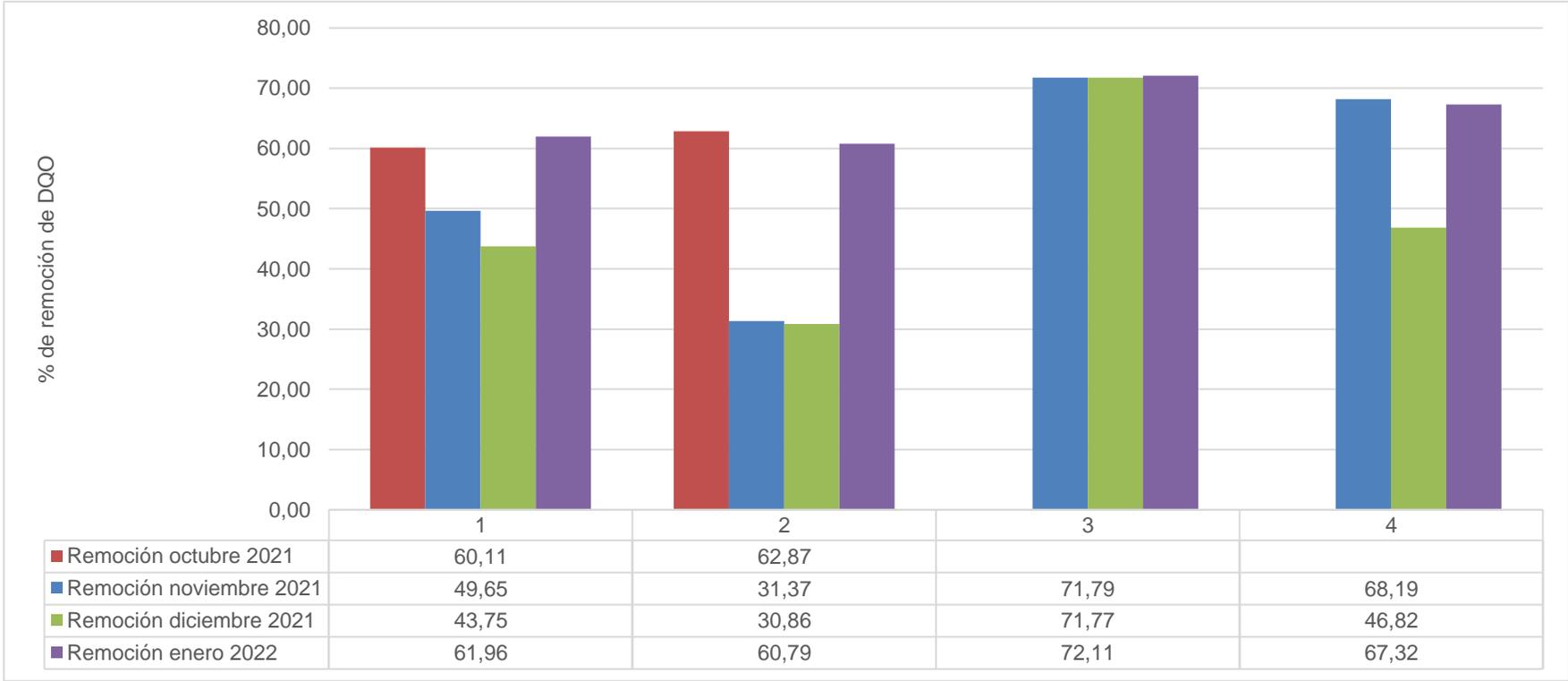


Ilustración 9. % de remoción por dosis y por mes (Elaborado por Andrés Coral).

PUEBA DE SIGNIFICANCIA

Para establecer si existe significancia entre los valores de DQO resultantes de los diferentes tratamientos, se usó la prueba de KRUSTAL WALLS.

La prueba de Kruskal-Wallis (de William Kruskal y W. Allen Wallis) es un método no paramétrico para probar si un grupo de datos proviene de la misma población. Para el cálculo se aplicó el programa PAST obteniéndose los siguientes resultados

Kruskal-Wallis test for equal medians
--

H (chi2): 1,4

Hc (tie corrected): 1,4

p (same): 0,7055

There is no significant difference between sample medians
--

El resultado obtenido indica que no hay diferencias significativas entre los resultados obtenidos, es decir que a pesar de los diferentes valores de DQO, el tratamiento es homogéneo en todas las pruebas realizadas, sin mayor significancia, sin embargo, visualmente, en la ilustración 9, se aprecia que la mayor remoción se obtuvo en el mes de noviembre del 2021.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se pudo apreciar que los valores de DQO de la muestra que se tomaba mensualmente, sufren un notable incremento en el mes de enero de 2022, esto se debe a que la empresa, en diciembre, tuvo una parada y la estabilización de la PTAR toma un mayor tiempo hasta que se obtengan resultados.

(Rubio, Chica, & Peñuela, 2014), indican que, para efluentes petroquímicos, la eficiencia de tratamiento Fenton es de alrededor del 80 % de degradación de compuestos químicos tóxicos, debido a la gran variedad de estas sustancias que se deben degradar en el efluente, sin embargo, no reporta disminución de la DQO. En este estudio la mayor eficiencia en la reducción de DQO fue del 72.11 % en el mes de enero de 2022 con la dosis 3.

(Malikova, Hajdukova, & Nezvalova, 2009) en su trabajo de oxidación de compuestos aromáticos policíclicos HAPS, obtienen una degradación del 50.82 %, otra vez, este estudio no reporta valores de DQO sino de HAPS, a pesar de ello se aprecia que en este estudio se logra

un promedio de un 57.1 % de remoción de la DQO, que, aunque no pueden compararse directamente, si brinda una idea de la eficiencia del proceso.

(Córdova, Carrillo, & Coral, 2018) utilizaron oxidación química para tratar lixiviados, pero en este caso el reactivo oxidante fue el peróxido de calcio, logrando disminuir en un 75.84 %, similar disminución la obtuvieron (Yépez & Coral, 2020) en el tratamiento FENTON de los lixiviados del Distrito Metropolitano de Quito con un 75 % de remoción, pero (Andrango, Carrillo , & Coral , 2018), también en lixiviados, con el mismo tratamiento FENTON obtuvieron un mejor resultado con un promedio de remoción del 90% de DQO, estos resultados fueron más alentadores, sin embargo, se debe indicar que en los dos casos los DQO iniciales fueron superiores a los valores de las aguas de la industria en estudio, cuya disminución en promedio fue de aproximadamente el 51 %.

(Díaz & Medrano, 2018) trataron aguas residuales textiles obteniendo un promedio de remoción del 56.14% de DQO utilizando tratamiento bacteriano, este valor es más cercano que el promedio obtenido en este trabajo.

En este estudio se aplicó exclusivamente la oxidación FENTON, se intentó realizar una prueba con el tratamiento FOTO FENTON, realizando el mismo tratamiento acompañado de luz ultravioleta para incrementar su eficiencia, pero el primer resultado obtenido no presentó aumento de la eficiencia de remoción, en tanto que las pruebas siguientes no fue posible realizarlas por la falta de oportunidad de tomar más muestras para ser tratadas por esta modificación del método

Los resultados de la caracterización de las muestras de la imprenta indican claramente que el incumplimiento de la norma ambiental ecuatoriana es reiterativo en DQO y pH; sin embargo, el factor pH en este proceso, fue controlado para mantenerlo ácido durante el tratamiento y neutralizarlo posteriormente para la medición de DQO.

Como ya se indicó, los mejores resultados se dieron cuando el efluente presentó una mayor carga de DQO, lamentablemente esto se dio al final de la parte experimental, por lo que no se pudo ratificar o descartar esta relación. Adicionalmente no se pudo probar concentraciones más elevadas que 0.4 M del Sulfato ferroso heptahidratado, debido a la carencia del reactivo en los laboratorios de la universidad, y la dificultad logística que involucraba conseguirlo en época de pandemia.

Los resultados de la ilustración 8, muestra claramente que a pesar de que el proceso logra reducir los valores de DQO del efluente de la imprenta, no se logra que el parámetro cumpla con la normativa ambiental vigente, por lo que no tiene sentido su aplicación en la empresa, misma

que al ser consultada indicó que no es necesario calcular los costos de este tratamiento si no se podrá aplicar al efluente de la PTAR.

La principal ventaja que se encontró en el método FENTON para su aplicación en efluentes industriales, es que los reactivos que se utilizan son de fácil adquisición a nivel industrial y relativo bajo costo, 1 kg del sulfato ferroso heptahidratado, calidad industrial tiene un costo de 4 dólares, en tanto que 1 L de peróxido de hidrógeno al 50 %, grado estándar, tiene un costo de 30 dólares (valores referenciales de Mercado Libre Ecuador). Adicionalmente, el proceso es simple, ya que basta con agitar los reactivos con el efluente para que se produzca la reacción, aunque en este caso se controló únicamente pH.

CONCLUSIONES

- Las aguas residuales de la imprenta industrial logran bajar su DQO en un 70 % del valor a la salida original de la PTAR; sin embargo, son valores que sobrepasan los 500 ppm exigidos por la norma, por lo que se decidió probar el método FENTON para mejorar la calidad del efluente.
- La dosis que resultó más efectiva en el tratamiento de estos efluentes corresponde a la de 30 mL de peróxido de hidrógeno al 50 % y 20 mL de solución de sulfato ferroso heptahidratado 0.4 M, (D3) esta dosis se relacionaba 1 a 5 con el volumen de efluente a tratar, esto es, 50 mL de reactivo FENTON en 250 mL de muestra. No se usó una proporción mayor, pues se temía que los costos del tratamiento propuesto fueran excesivos en caso de funcionar.
- Los efluentes de la imprenta a la salida de la planta de tratamiento presentan valores de DQO de alrededor de 6500 a ppm, esto imposibilita rotundamente su evacuación al sistema de alcantarillado, y peor aún a un cauce receptor, por lo que el procedimiento que lleva a cabo la empresa de mantenerlo en recirculación es el adecuado.
- La aplicación del proceso FENTON para la imprenta ha demostrado no ser viable para el objetivo propuesto que era reducir la carga de DQO de la muestra hasta valores de cumplimiento legal; sin embargo, por los análisis realizados se hace evidente que el tratamiento que se debe proponer para los efluentes de la PTAR de la empresa debe ser químico.
- De las visitas realizadas, el reconocimiento de la empresa y el seguimiento a los procesos se puede indicar que la carga química de los efluentes corresponde a la presencia de tintas y solventes como el alcohol que se usa para la limpieza de los rodillos de la industria.

- En vista de que no se logró cumplir con la remoción de DQO planificada, es necesario que la empresa siga tratando sus efluentes en la PTAR y los recircule hasta que considere que ya no son de utilidad, en cuyo caso debe ser tratado como un residuo peligroso y ser destinado a un gestor calificado para su tratamiento.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda a la empresa probar otros tratamientos de oxidación química para disminuir la DQO de los efluentes de la PTAR, y en caso de no conseguir su reducción, estos efluentes deberán ser entregados a un gestor calificado para su evaporación, o incineración.
- Por los elevados costos que implica entregar 30000 L de efluente a un gestor que cobra por Litro de efluente, se recomienda enviar alícuotas de 10000 L a gestor y añadir agua fresca al recirculado periódicamente, esto bajará costos de tratamiento, permitirá un reciclaje más prolongado y ayudará a la empresa a cumplir sus objetivos ambientales.
- Se recomienda a la empresa aplicar producción más limpia, buenas prácticas de manufactura y buenas prácticas ambientales, para minimizar el envío de tintas, solventes, alcohol, detergentes a la PTAR, esto ayudará a que la planta sea más eficiente, y que por lo tanto el DQO de su efluente disminuya, lo que permitirá aplicar otros tratamientos de oxidación química.
- Sería importante, probar el tratamiento de FOTOFENTON en este tipo de aguas residuales, para verificar su eficiencia en la disminución del DQO, otro tratamiento que se podría utilizar es la oxidación con peróxido de hidrógeno de mayor concentración, aunque esto podría encarecer el tratamiento.

LITERATURA CITADA

- Andrango, M., Carrillo , I., & Coral , K. (2018). *Métodos alternativos para el ytratamiento de lixiviados del relleno sanitario del Cantón Mejía*. Quito: UISEK.
- APHA, AWWA & WEF. (2017). 5220 CHEMICAL OXYGEN DEMAND (COD). En A. & APHA, *Standard methods for the examinación of water an wastewater* (págs. 14-17). Washington: APHA, AWWA & WEF.
- APHA, AWWA & WEF. (2017). Biochemical Oxygen Demand DBO 5210. En A. & APHA, *Standard Methods for the examination of water and wastewater* (págs. 19-25). Washington: APHA, AWWA & WEF.
- APHA, AWWA & WEF. (2017). Method 4500 NO₂- Nitrogen (Nitrate. En A. & APHA, *Standard methods for the Examinación of Water an Wastewater* (pág. 552). Washington: APHA, AWWA & WEF.
- APHA, AWWA & WEF. (2017). Color , True and Apparent. . En A. & APHA, *Standard Methods for the Examination of water and waste water* (pág. 2771). Washington: APHA, AWWA & WEF.
- Azuero, K. (2019). *PLAN DE NEGOCIOS PARA LA CREACIÓN DE UNA EMPRESA DE SERVICIO DE IMPRESIONES DE ARTES GRÁFICAS EN LA CIUDAD DE QUITO*. Quito: PUCE.
- Blanco Jurado, J. (2009). *Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton*. Barcelona: Polytechnic University of Catalonia.
- CFN, Corporación Financiera Nacional. (2017). *Ficha Sectorial: INDUSTRIAS MANUFACTURERAS –ACTIVIDADES DE IMPRESIÓN*. Quito: Banco Central del Ecuador.
- Coral , K. (2013). *Control de la contaminación de agus residuales*. Quito: UISEK.
- Córdova, A., Carrillo, I., & Coral, K. (2018). *Tratamiento fisicoquímico del lixiviado del relleno Sanitario Romerillos de la ciudad de Machachi*. Quito: UISEK.
- Díaz, N., & Medrano, J. (2018). *Diagnóstico y propuesta de mejora de la planta de tratamiento de aguas de una empresa textil ubicada en el DMQ*. Quito: UISEK.
- HACH. (2016). USEPA Nessler Method 8038. En HACH, *Manual de procedimientos analíticos del Espectrofotómetro HACH 5000*. New Yorck: HACH.

- Malikova, P., Hajdukova, J., & Nezvalova, L. (2009). OXIDATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS BY FENTON REACTION. *GeoScience Engineering*, 23-30.
- Méndez , R., García, R., Castillo, E., & Sauri, M. (2010). Tratamiento de lixiviados por oxidación Fenton. *Ingeniería e Investigación*, 80-85.
- Ministerio de Ambiente del Ecuador. (4 de Noviembre de 2015). Acuerdo Ministerial 097 A. *Registro Oficial 387*. Quito, Ecuador.
- Ríos, J., & Hirata, G. (2011). *Materiales luminiscentes y sus aplicaciones en lámparas compactas*. México: CICESE.
- Rubio, A., Chica, E., & Peñuela , G. (2014). Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas. *Ingeniería y Competitividad*, 211-223.
- Trujillo, A. (2011). "DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA DE COSTEO BASADO EN ACTIVIDADES ABC PARA EMPRESAS DEL SECTOR GRÁFICO: IMPRENTAS". Quito: EPS.
- Yépez, D., & Coral, K. (2020). *Aplicación de reacción FENTON como tratamiento alternativo para lixiviados provenientes del relleno Sanitario de El Inga*. Quito: UISEK.
- Yong , S. J., Woo, T. L., & Young Hun, K. (2009). Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation. *Environmental Technology*, 183-190.