

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIAL

**REMOCIÓN DE LA CARGA CONTAMINANTE DE UN AGUA
SINTÉTICA QUE SIMULA EFLUENTES LÍQUIDOS DEL PROCESO
DE FLOTACIÓN DE ORO**

**DETERMINACIÓN DE LAS MEJORES CONDICIONES PARA LA
REMOCIÓN DE LA CARGA CONTAMINANTE DE UN AGUA
SINTÉTICA QUE SIMULA EFLUENTES LÍQUIDOS DEL PROCESO
DE FLOTACIÓN DE ORO MEDIANTE EL PROCESO FENTON
CONVENCIONAL**

**TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO
REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERÍA QUÍMICA**

KEVIN ORLANDO CASTRO GARCÉS

kevin.castro@epn.edu.ec

DIRECTOR: PAUL ERNESTO VARGAS JENTZSCH

paul.vargas@epn.edu.ec

DMQ, septiembre 2022

CERTIFICACIONES

Yo, KEVIN ORLANDO CASTRO GARCÉS declaro que el trabajo de integración curricular aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.



KEVIN ORLANDO CASTRO GARCÉS

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por KEVIN ORLANDO CASTRO GARCÉS, bajo mi supervisión.



PAUL ERNESTO VARGAS JENTZSCH
DIRECTOR

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

A través de la presente declaración, afirmamos que el trabajo de integración curricular aquí descrito, así como el (los) producto(s) resultante(s) del mismo, son públicos y estarán a disposición de la comunidad a través del repositorio institucional de la Escuela Politécnica Nacional; sin embargo, la titularidad de los derechos patrimoniales nos corresponde a los autores que hemos contribuido en el desarrollo del presente trabajo; observando para el efecto las disposiciones establecidas por el órgano competente en propiedad intelectual, la normativa interna y demás normas.

KEVIN ORLANDO CASTRO GARCÉS

PAUL ERNESTO VARGAS JENTZSCH

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a mi padre, Freddy Castro; gracias a su esfuerzo y educarme con mucho amor incondicional logré salir adelante, gracias por ser el pilar de mi vida.

A mi madre, Rocío Garcés y mi abuelita, Fanny Muñoz; que a inicios de mi carrera universitaria dejaron un vacío en mi corazón, pero sus consejos y motivación trascendieron hasta el día de hoy y me ayudaron a no rendirme nunca, con mucho amor y que en paz descansen.

A mi tía Yolanda Castro, nunca olvidaré el amor y cariño que me brindó durante mi infancia.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a mi hermano Bryan Castro y mi cuñada Maritza Medina, siempre conté con ustedes en los peores y mejores momentos, aprecio mucho todo lo que hacen por mí.

A mis sobrinas Denise Castro y Domenika Castro, gracias por alegrarme la existencia y ser una inspiración, verlas crecer es de las cosas que más amo.

A mis hermanos David Castro y Ariel Castro, gracias por cuidar de mí y brindarme su apoyo en los momentos difíciles.

A mi madrina Sonia Hualpa, que nunca dejó de apreciarme y apoyarme.

A mi novia Evelyn Medina, gracias por tus abrazos, palabras y amarme a pesar de todo.

A mi mejor amigo Christian Pineda y mis amigos: Tamy Morán, Israel López, Brayan Mora, Mishel Sánchez, Kevin Pillajo, Juan Montenegro, Riczury Olmos, Lesly Quelal, Wendy Rengifo, Karol Ortega y Daniela Chicaiza por formar parte de mi vida.

Al Doc. Paul Vargas y la Msc. Paola Zárate por brindarme su apoyo durante esta etapa y compartir conmigo un poco de su abundante sabiduría.

Al proyecto “Alternativas para el tratamiento de la contaminación de agua por minería artesanal: caso Río Siete, Cantón Ponce Enríquez, Azuay” (Código PIE-DPET-PNUD-2021) por brindarme la oportunidad de realizar el presente estudio.

Dios les bendiga a todos.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CERTIFICACIONES	I
DECLARACIÓN DE AUTORÍA	II
DEDICATORIA	III
AGRADECIMIENTO	IV
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	V
RESUMEN.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
1 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO	1
1.1 Objetivo general.....	2
1.2 Objetivos específicos	2
1.3 Alcance.....	2
1.4 Marco teórico	3
1.4.1 Generalidades de la explotación minera en el Ecuador y sus implicaciones.....	3
1.4.2 Xantatos	3
1.4.3 Tratamientos de efluentes contaminados	5
1.4.4 Procesos de oxidación avanzada (POAs).....	5
1.4.5 Procesos Fenton	6
1.4.6 Proceso Fenton convencional	7
1.4.7 Proceso Fenton heterogéneo	8
1.4.8 Análisis de varianza (ANOVA).....	9
2 METODOLOGÍA.....	11
2.1 Equipos y reactivos.....	11
2.2 Determinación de la concentración de la solución acuosa XIS por espectrofotometría UV-Vis.....	11
2.3 Ensayos de degradación del XIS	12
2.3.1 Ensayos con el proceso Fenton convencional.....	12
2.3.2 Ensayos con el proceso Fenton heterogéneo.....	14
2.4 Estudio espectroscópico UV	15
2.4.1 Degradación de XIS en medio ácido	15
2.4.2 Proceso Fenton convencional vs. Proceso Fenton heterogéneo ...	15
3 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	16

3.1	Resultados.....	16
3.1.1	Determinación de la concentración de XIS por espectrofotometría UV-Vis	16
3.1.1.1	Curva de calibración	16
3.1.2	Degradación de XIS	17
3.1.2.1	Proceso Fenton convencional	17
3.1.3	Estudios espectroscópicos UV	21
3.1.3.1	Degradación de XIS en medio ácido	21
3.1.3.2	Procesos Fenton Convencional vs Fenton heterogéneo	22
3.2	Conclusiones	25
3.3	Recomendaciones	25
4	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	26
5	ANEXOS	30
	ANEXO I: Corrosión del alambre de hierro.....	31
	ANEXO II: Curva de calibración (LOD y LOQ)	32
	ANEXO III: Cálculos para los ensayos del proceso Fenton Convencional.....	34
	ANEXO IV: Análisis estadístico ANOVA.....	38
	ANEXO V: Resultados del estudio espectroscópico UV	40

RESUMEN

El bajo nivel de tecnificación y poca responsabilidad ambiental de la minería metálica en el Ecuador ha provocado la liberación de sustancias orgánicas tóxicas al ambiente, principalmente de los procesos de flotación donde se utilizan colectores como el xantato isopropílico de sodio (XIS). Esto ha derivado en la necesidad de investigar tratamientos para su degradación, como el proceso Fenton. En el presente trabajo se estudió el proceso Fenton convencional y, como alternativa, el proceso Fenton heterogéneo (con alambres de hierro corroído de XIS). Se ensayaron distintas relaciones molares $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ para determinar cuál permitía la mayor degradación de XIS por el proceso Fenton convencional a pH 3 y con un tiempo de reacción de 30 min. La concentración de Fe^{2+} se mantuvo constante. Se determinó que la mejor relación $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ era 1:60. Para los ensayos del proceso Fenton heterogéneo, se reemplazó el hierro soluble por una fuente de hierro insoluble (alambres de hierro corroído). Las degradaciones de XIS alcanzadas con los procesos Fenton convencional y heterogéneo, ambos a pH 3, fueron 76,11 y 36,88%, respectivamente. La aplicación del proceso Fenton heterogéneo a pH 5 se permitió alcanzar una remoción de XIS de 58,57%. Esto demuestra que el proceso Fenton heterogéneo tiene un gran potencial, pues permitiría lograr importantes remociones del contaminante a valores de pH más moderados.

PALABRAS CLAVE: xantato isopropílico, flotación, Fenton heterogéneo, hierro insoluble

ABSTRACT

The low level of technification and little environmental responsibility of metallic mining in Ecuador has caused the release of toxic organic substances into the environment, mainly from flotation processes where collectors such as sodium isopropyl xanthate (XIS) are used. This has led to the need to investigate treatments for its degradation, such as the Fenton process. In the present work, the conventional Fenton process and, as an alternative, the heterogeneous Fenton process (with corroded iron wires of XIS) were studied. Different molar ratios $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ were tested to determine which one allowed the greatest degradation of XIS by the conventional Fenton process at pH 3 and with a reaction time of 30 min. The Fe^{2+} concentration was kept constant. The best $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ ratio was determined to be 1:60. For the heterogeneous Fenton process tests, soluble iron was replaced by an insoluble iron source (corroded iron wires). The XIS degradations achieved with the conventional and heterogeneous Fenton processes, both at pH 3, were 76.11 and 36.88%, respectively. The application of the heterogeneous Fenton process at pH 5 allowed to achieve a removal of XIS of 58.57%. This shows that the heterogeneous Fenton process has great potential, since it would allow significant removal of the contaminant at more moderate pH values.

KEYWORDS: isopropyl xanthate, flotation, heterogeneous Fenton, insoluble iron

1 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO

Desde la década de los 80's, la explotación minera metálica ha sido una de las principales actividades económicas en el cantón Ponce Enríquez, Provincia de Azuay (León, 2016). Es precisamente esta actividad la responsable de importantes pasivos ambientales en esa zona y de contaminación que aún se produce. No solo se trata de contaminación por metales pesados con afectación a agua y suelo, sino también contaminación por compuestos orgánicos tóxicos que llegarían a cuerpos de agua a través de aguas residuales provenientes de plantas que separan oro. Entre los principales procesos que se utilizan para la separación de oro se encuentra la flotación; en este proceso se usan compuestos orgánicos llamados xantatos (Elizondo-Álvarez et al, 2021). Los xantatos son compuestos tóxicos y su presencia en cuerpos de agua pueden afectar a la biota acuática (García-Leiva et al., 2019). Por esta razón, se deben encontrar tratamientos adecuados para lograr la remoción de xantatos de efluentes líquidos que los contengan. El proceso Fenton, que es el más conocido de los procesos de oxidación avanzada (POA), puede ser una interesante opción, pues permite transformar compuestos tóxicos y con limitada biodegradabilidad en especies que no representen riesgo para el medio ambiente (García-Rodríguez et al., 2016).

Estudios previos (Molina, et al., 2013) aportan información sobre condiciones necesarias para llevar a cabo el proceso Fenton para la remoción de xantatos. Con esa base se puede explorar variantes del proceso Fenton convencional con la finalidad incluso de aprovechar materiales que pueden ser considerados residuos. En ese sentido, el proceso Fenton heterogéneo resulta muy atractivo.

Se propone verificar la eficiencia en la remoción de xantatos del proceso Fenton convencional, que requiere el ion ferroso en solución, y luego experimentar con una opción de proceso Fenton heterogéneo, que implica el uso de una fuente de hierro que sea insoluble en agua. Esta última opción podría funcionar con un material de hierro que haya sufrido corrosión. Este es un tipo de residuo que, potencialmente, podría ser aplicado para el tratamiento de agua y, de esta manera, reducir costos asociados al proceso Fenton convencional.

1.1 Objetivo general

Determinar las mejores condiciones para la remoción de la carga contaminante de un agua sintética que simula efluentes líquidos del proceso de flotación de oro mediante el proceso Fenton convencional

1.2 Objetivos específicos

1. Confirmar las mejores condiciones del proceso Fenton convencional que permiten la mayor remoción de xantatos del agua
2. Estudiar el efecto del tratamiento de agua sobre el contaminante (xantatos) mediante espectroscopia UV-Vis
3. Evaluar la influencia que tiene sobre la remoción de xantatos del agua el reemplazo del hierro soluble por una fuente de hierro insoluble en el proceso Fenton.

1.3 Alcance

Mediante el presente proyecto de trabajo de integración curricular, se confirmarán las mejores condiciones para lograr la remoción de xantatos del agua mediante el proceso Fenton convencional. Estas condiciones serán la base para estudiar una alternativa de proceso Fenton que usa una fuente hierro insoluble en reemplazo de ion ferroso soluble. Este es un proceso Fenton heterogéneo. Se pretende utilizar hierro corroído como fuente de hierro insoluble y se determinará la remoción de xantatos que se puede alcanzar con este proceso Fenton heterogéneo. Asimismo, se estudiará el efecto del tratamiento de agua sobre el contaminante (xantatos) mediante espectroscopia UV-Vis y sus implicaciones en el Fenton heterogéneo. De esta manera se podrá evaluar el proceso Fenton heterogéneo y compararlo con el proceso Fenton convencional con la finalidad de proponer posibles experimentos para trabajos futuros.

1.4 Marco teórico

1.4.1 Generalidades de la explotación minera en el Ecuador y sus implicaciones

En Ecuador, el modelo de desarrollo se basa en la explotación de recursos naturales, desde una perspectiva económica, la industria minera es uno de los principales aportantes al PIB del país, esto de acuerdo con datos estadísticos del Banco Central del Ecuador (2021). Se trata de la actividad que más divisas extranjeras capta al año; para el 2020 se alcanzó 20 226,6 millones de dólares en exportaciones. Sin embargo, el bajo nivel de tecnificación e ineficientes procesos de separación que se utilizan en las mineras del país generan una gran cantidad de relaves y sustancias químicas que afectan negativamente al agua y suelo (Guanuchi Ocampo & Romero Tacury, 2020).

En la actualidad, el escenario de la minería en Ecuador es complejo, pues se sabe que existen actividades mineras ilegales operando a la par de las actividades legales y autorizadas. Esto resulta en importantes afectaciones ambientales, especialmente en las provincias de Azuay, el Oro y Zamora Chinchipe. Particularmente, en la minería metálica de las zonas aledañas del Cantón Ponce Enríquez de la provincia de Azuay, existen grandes cantidades de contaminantes procedentes de la minería, principalmente de los procesos de lixiviación o flotación en forma de relaves (sin valor económico comercial) que contienen compuestos inorgánicos como metales pesados. Estos pueden tener efectos acumulativos y permanentes para la salud humana. También existen contaminantes de naturaleza orgánica, esto es, compuestos orgánicos que se utilizan en la separación de oro, como es el caso de colectores, espumantes y agentes modificadores (Espín et al., 2017; Ministerio de Energía y Recursos Naturales No Renovables, 2020)

1.4.2 Xantatos

Las sales de xantatos fueron reportados por primera vez en 1822 por Zeise, aunque no fue hasta 1900 que se llegó a utilizar en la industria agroquímica. Su nombre es derivado del griego "Xanthos" que significa amarillo. De manera general, los xantatos ($\text{ROC(S)S}^-\text{M}^+$) se componen de un grupo alquílico o arílico (R) y un metal monovalente como el sodio o el potasio. Un ejemplo es el xantato isopropílico de sodio (XIS) conocido comercialmente como Z11, cuya estructura se presenta en la Figura 1 (Cunliffe-Jones, 1965; Franzini, 1963; Juncal, 2014)

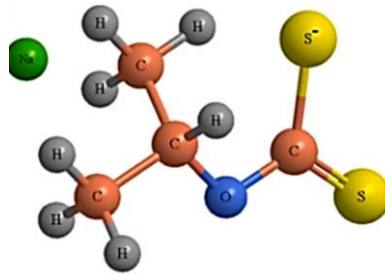


Figura 1. Xantato isopropílico de sodio (XIS) (Elizondo-Álvarez et al., 2021)

Los xantatos se forman a partir de sulfuro de carbono CS_2 , hidróxido de sodio o potasio (MOH) y un alcohol (ROH) que, preferentemente, es secundario. Su inestabilidad se encuentra vinculada al pH del medio, el potencial redox y sales metálicas, pues se forman diferentes especies (perxantato, dixantógeno y monotiocarbonato) (Elizondo-Álvarez et al., 2021; Grano et al., 1997; Maillot et al., 1984; Montalti et al., 1991)

En la industria minera se utilizan como colectores en los procesos de flotación, esto debido a que se adsorben sobre la superficie de algunos minerales y los vuelven hidrofóbicos para facilitar su separación (Guerrero, 2010).

Para fines analíticos cuantitativos, se ha reportado la posibilidad de determinar la concentración de xantatos mediante espectrofotometría UV-Vis (García-Leiva et al., 2017). Diferentes autores concuerdan que, en el rango UV-Vis, la longitud de onda de máxima absorción de los xantatos corresponde a 301 nm. En la Tabla 1 se presenta la longitud de onda de las bandas de máxima absorción para especies químicas relacionadas a los xantatos.

Tabla 1. Bandas absorción de los xantatos y especies químicas relacionadas

Especie	Fórmula	Longitud de onda (nm)	Coefficiente de extinción molar ($\epsilon/L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
Xantato	$ROCS_2^-$	226	8750
		301	17500
Disulfuro de carbono	CS_2	206,5 nm	60000-70000
Dixantógeno	$(ROCS_2)_2$	238	17800
		283	8600
Ácido xántico	$ROCS_2$	270	10700
Perxantato	$ROCS_2O^-$	348	10420

Fuente: García-Leiva et al., (2017); Sun & Forsling, 1997.

1.4.3 Tratamientos de efluentes contaminados

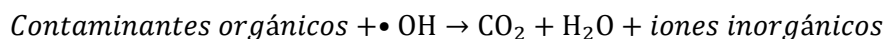
En ocasiones, los efluentes que contienen xantatos de los procesos de flotación, son eliminados por métodos físico-químicos, como la coagulación por floculación, adsorción física y la oxidación química. Sin embargo, son métodos deficientes donde los xantatos continúan descomponiéndose a otras especies como el disulfuro de carbono (CS_2), un compuesto altamente tóxico para el ecosistema. Por tanto, estas aguas residuales de los relaves mineros que contienen xantatos en concentraciones superiores de 0,1 mg/L intoxican los ríos y consumen directamente el oxígeno disponible presente en el ecosistema, esto reduce la población de microorganismos acuáticos aerobios, encargados de la degradación orgánica en el medio ambiente (Cheng et al., 2012; Guerrero, 2010; León, 2016)

Para disminuir la contaminación de cuerpos de agua es imperativo que los efluentes de los procesos mineros cuenten con algún tipo de tratamiento que permita reducir su carga contaminante y, de esta manera, ser segura su liberación al ambiente. Existen varios métodos para alcanzar este fin, entre ellos se encuentran métodos químicos con cloración, ozonificación, aireación, con peróxido de hidrógeno, permanganatos o, incluso, tratamientos biológicos, todo esto dependiendo de los contaminantes a remover. En lo que se requiere a contaminantes orgánicos usados en la industria minera, muchos de ellos son tóxicos y, por consiguiente, la aplicación de procesos biológicos puede estar limitada. Aun si fuera posible su aplicación, la desventaja más obvia sería el tiempo requerido para la degradación de los compuestos orgánicos a especies químicas inocuas (Chockalingam et al., 2003; Molina et al., 2013). Es por esta razón que algunos tratamientos especializados, como son los procesos de oxidación avanzada, han tomado importancia.

1.4.4 Procesos de oxidación avanzada (POAs)

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) son utilizados para la remoción/degradación de contaminantes cuando la cinética de degradación biológica es muy lenta o cuando los tratamientos convencionales (biológicos) son ineficientes en la remoción de contaminantes, generalmente cuando estos son de naturaleza recalcitrante. Estos procesos tienen ventajas considerables; son capaces de incluso mineralizar contaminantes recalcitrantes o, por lo menos, permitir la degradación de contaminantes a especies más biodegradables y menos tóxicas para la biota acuática. La degradación de especies contaminantes se lleva a cabo gracias a la formación de especies oxidantes muy reactivas, como es el caso de los radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), que tienen un alto potencial de oxidación (2,8 V) (Wang & Xu, 2011). Son estas especies oxidantes las que promueven la degradación, e incluso la

mineralización, de los contaminantes orgánicos. En la Ecuación 1 se presenta la reacción de mineralización de contaminantes orgánicos.



Ecuación 1. Degradación de contaminantes orgánicos con radicales $\bullet\text{OH}$

Los radicales $\bullet\text{OH}$ se generan a partir de oxidantes primarios menos reactivos como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o el ozono (O_3), entre otros precursores. En la Figura 2 se presentan algunos de los POAs más frecuentemente aplicados (Biñ & Sobera-Madej, 2012).

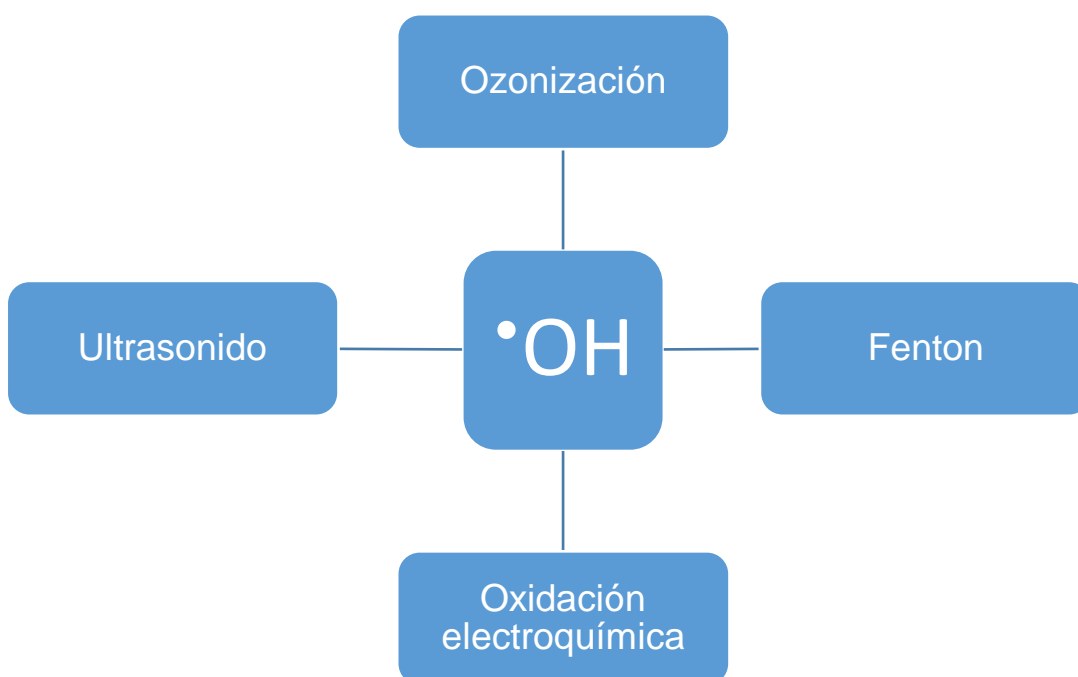


Figura 2. Procesos de oxidación avanzada más aplicados para la remoción de contaminantes orgánicos de efluentes líquidos

Los estudios en las últimas décadas se han concentrado en evaluar combinaciones de POAs, esto con la finalidad, no solo de mejorar la degradación de contaminantes sino, en particular, mejorar la mineralización (Muruganandham et al., 2006; Zhang et al., 2009).

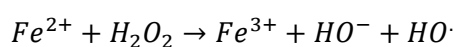
1.4.5 Procesos Fenton

El proceso descrito por Henry John Horstman Fenton fue descubierto en 1894; emplea sales de hierro y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para producir una solución con alto poder oxidante para el tratamiento de compuestos orgánicos e inorgánicos. Tiene múltiples

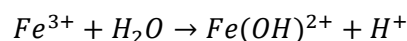
ventajas, entre ellas, que utiliza reactivos que no son tóxicos o que afecten al ambiente, la fácil operación y que los contaminantes podrían llegar a mineralizarse. Además, la reacción puede llevarse a cabo en sistemas homogéneos con sales de hierro solubles como el sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), y sistemas heterogéneos con minerales insolubles como la goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$). A condiciones de presión, temperatura y pH adecuadas, es posible alcanzar importantes niveles de degradación y mineralización de contaminantes (Bokare & Choi, 2014; Navalon et al., 2010).

1.4.6 Proceso Fenton convencional

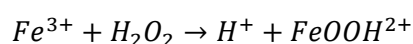
El proceso convencional se lo realiza en un sistema homogéneo, con la ayuda de hierro soluble, generalmente en un rango de pH 2,8 y 3. Los mecanismos de reacción son ampliamente debatidos, no obstante, algunas reacciones aceptadas e involucradas en el proceso Fenton se muestran en las Ecuaciones (2-5) (Neyens & Baeyens, 2003).



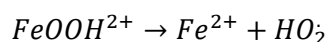
Ecuación 2. Reacción de Fe^{2+} con H_2O_2



Ecuación 3. Reacción del Fe^{3+} con agua



Ecuación 4. Reacción del Fe^{3+} con H_2O_2



Ecuación 5. Descomposición de FeOOH^{2+}

Las reacciones anteriores tienen lugar tanto para generar radicales reactivos como para regenerar el ion ferroso que se consume. Debe destacarse que la regeneración de iones de Fe^{2+} a partir de iones de Fe^{3+} es más lenta que la reacción de Fe^{2+} con H_2O_2 (Ecuación 2-5). Aunque efectivo, el proceso Fenton a escala industrial resulta con algunas desventajas entre las que se incluyen el costo debido al consumo energético o de reactivos (agentes oxidantes y/o catalizadores) y la generación de lodos (Babuponnusami & Muthukumar, 2014). Las variantes del proceso Fenton convencional son capaces de lidiar con ciertas desventajas, por lo menos de manera parcial.

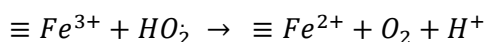
1.4.7 Proceso Fenton heterogéneo

Consiste en sustituir el hierro soluble con una fuente de hierro insoluble en agua. Por esta razón, puede ser un proceso más económico, en especial si la fuente de hierro es de fácil obtención o incluso un residuo (chatarra, escoria de fundición, etc.). Otra ventaja es que el hierro usado, al ser esencialmente insoluble, no requiere removerse en alguna etapa de precipitación, por tanto, no se genera lodos. En la solución acuosa queda una muy baja concentración de hierro disuelto que no implica restricciones para la descarga a cuerpos de agua o sistemas de alcantarillado y, además, el catalizador de hierro insoluble puede reutilizarse. Es destacable que el proceso Fenton heterogéneo puede llevarse a cabo en intervalo de pH más amplio, incluso cerca de la neutralidad (Babuponnusami & Muthukumar, 2014).

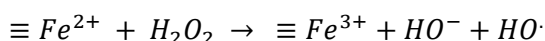
Las reacciones involucradas en el proceso Fenton heterogéneo son variadas, y dependen de la fuente de hierro insoluble utilizada. Cuando se usa goethita se tienen las reacciones presentadas en las Ecuaciones 6-8 (Muruganandham et al., 2006).



Ecuación 6. Reacción de Fe^{3+} en la superficie de la goethita con H_2O_2



Ecuación 7. Reacción de Fe^{3+} en la superficie de la goethita con HO_2



Ecuación 8. Reacción de Fe^{2+} en la superficie de la goethita con H_2O_2

En las Ecuaciones 6-8 el símbolo \equiv representa la unión de los iones de hierro con la superficie de la goethita. De acuerdo con la Ecuación 6, la interacción de H_2O_2 con la superficie que contiene iones de Fe^{3+} llega a formar el radical hidroperoxilo (HO_2). Luego, como se muestra en la Ecuación 7, el hidroperoxilo vuelve a interactuar con la superficie de iones de Fe^{3+} para generar iones de Fe^{2+} . De acuerdo con la Ecuación 8, estos iones interactúan con H_2O_2 , se oxidan en iones de Fe^{3+} para repetir el mismo ciclo, pero en este paso final también se producen radicales $HO\cdot$, necesarios para degradar los contaminantes (Ali et al., 2013; Hussain et al., 2021; Muruganandham et al., 2006).

Según algunos autores, se puede interpretar que, en el proceso Fenton heterogéneo hay 3 etapas determinantes para la degradación: 1) la adsorción de los contaminantes sobre el

catalizador, 2) la generación *in situ* y ataque de radicales $\cdot\text{OH}$ a los contaminantes, y 3) la desorción de productos de oxidación desde el catalizador (Hussain et al., 2021).

En el presente trabajo se confirmarán las mejores condiciones para la remoción de xantato isopropílico de sodio (XIS) mediante el proceso Fenton convencional, estas condiciones serán la base para ensayar el proceso Fenton heterogéneo con alambres de hierro corroído como fuente de hierro insoluble en agua.

1.4.8 Análisis de varianza (ANOVA)

La metodología ANOVA permite un adecuado análisis de los resultados experimentales mediante determinadas técnicas estadísticas, con la ventaja de que se ajustan a las características del diseño experimental. Puede ser unifactorial o multifactorial, dependiendo de los factores y las variables para analizar. El objetivo principal es analizar las diferencias en varias medias poblacionales mediante la comparación de sus varianzas; incluye tres aspectos de un experimento: factores, niveles y respuesta (Skoog et al., 2014)

Los factores son variables independientes, conocidos como la característica que se va a estudiar, por ejemplo: pH, la temperatura, algún un tipo de disolvente, etc. Los niveles son los valores diferentes del factor a estudiar. La respuesta es la variable dependiente con un valor determinado, algunos ejemplos son: rendimiento, concentración, cantidad en masa o volumen de alguna sustancia (Skoog et al., 2014)

En esta metodología la hipótesis nula (H_0), que se refiere a la comparación de los efectos de los tratamientos, tiene la siguiente forma expresada en la Ecuación 9.

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \dots \dots = \mu_I$$

Ecuación 9. Relación de las medias poblacionales con la Hipótesis nula

Bajo este criterio se puede comparar I medias poblacionales, la comparación se realiza con la prueba estadística F, la cual asume una distribución normal (gaussiana) y compara dos varianzas y determina un valor crítico F y se rechaza si está más alejado de 1. En la Tabla 2 se presentan los valores críticos para F para los diferentes grados de libertad a un nivel de confianza del 95%.

Tabla 2. Valores críticos para F dados los grados de libertad

Valores críticos de F a un nivel de probabilidad de 5% (nivel de confianza 95%)									
Grados de libertad (denominador)	Grados de libertad (numerador)								
	2	3	4	5	6	10	12	20	∞
2	19	19,16	19,25	19,30	19,33	19,4	19,41	19,45	19,5
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,79	8,74	8,66	8,53
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	5,96	5,91	5,8	5,63
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,74	4,68	4,56	4,36
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,06	4,00	3,87	3,67
10	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	2,98	2,91	2,77	2,54
12	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,75	2,69	2,54	2,3
20	3,49	3,1	2,87	2,71	2,6	2,35	2,28	2,12	1,84
∞	3,00	2,6	2,37	2,21	2,1	1,83	1,75	1,57	1,00

Fuente: Skoog et al. (2014)

El análisis ANOVA se aplica para la experimentación por triplicado, por ejemplo, en estudios de degradación para evaluar algún parámetro (pH, temperatura, relación de concentraciones de reactivos) y establecer un valor óptimo.

2 METODOLOGÍA

2.1 Equipos y reactivos

Para los ensayos de degradación se utilizó peróxido de hidrógeno, H₂O₂ (30% p/p, Scharlau), sulfato de hierro heptahidratado, FeSO₄·7H₂O (99,5% p/p de Merck), ácido sulfúrico, H₂SO₄ (96,5% p/p de Sigma-Aldrich) e hidróxido de sodio, NaOH (98,5% p/p de Sigma-Aldrich). El xantato isopropílico de sodio (XIS) que se utilizó fue adquirido de Reactivos Nacionales S.A.

Los equipos utilizados fueron un espectrofotómetro UV-Vis HITACHI U-1900, una balanza CITIZEN CX220, una plancha de agitación IKA C-MAG HS 10 y un pHmetro digital Hanna Instrument modelo HI-3220.

Para el proceso Fenton heterogéneo se utilizó un alambre de hierro para construcción cuyo diámetro era 1,257 mm. Pedazos enroscados de alambre de longitud 1,15 m fueron sometidos a corrosión por 15 días al exponerse a una solución acuosa de cloruro de sodio, NaCl con concentración 1 g/100 mL (ver Figura A.1.1 del ANEXO I). Se tomaron fotografías del alambre corroído con un microscopio digital Wadeo de 1000X.

2.2 Determinación de la concentración de la solución acuosa XIS por espectrofotometría UV-Vis

Se preparó una solución acuosa madre de XIS con concentración 100 mg/L. se prepararon diluciones de esta solución para obtener soluciones con concentraciones de 10 a 1 mg/L. Con la solución de 10 mg/L se realizó un barrido espectral entre las longitudes de onda de 192 a 450 nm con la finalidad de determinar/confirmar la longitud de onda de máxima absorbancia, a la cual se realizó la medición de absorbancia de las soluciones estándar y las soluciones acuosa de XIS sometidas a los diferentes tratamientos. La absorbancia de las soluciones acuosas de XIS se midió en una celda de cuarzo con 1 cm de paso óptico con ayuda de un espectrofotómetro UV-Vis HITACHI U-1900.

Se determinó el límite de cuantificación (LOQ) y límite de detección (LOD) del método espectrofotométrico a partir de la obtención de tres curvas de calibración. Se usaron las Ecuaciones 10 y 11 (Shrivastava & Gupta, 2011) para determinar los valores de LOQ y LOD.

$$LOQ = \frac{10Sa}{b}$$

Ecuación 10. Cálculo del LOQ

$$LOD = \frac{3Sa}{b}$$

Ecuación 11. Cálculo del LOD

Donde:

Sa: es la desviación estándar perteneciente a la ordenada de la regresión lineal de la curva de calibración promedio (u.a)

b: es la pendiente de la curva de calibración promedio (L*u.a/mg)

La determinación de la concentración de XIS en las soluciones acuosas se realizó por interpolación de la absorbancia en la curva de calibración promedio (ver ANEXO II)

2.3 Ensayos de degradación del XIS

Para todos los ensayos de degradación de XIS, se usó una solución acuosa de XIS con concentración inicial de 100 mg/L. Para determinar la concentración de XIS en las soluciones acuosas, se midió la absorbancia a la longitud de onda de 301 nm con un espectrofotómetro UV-Vis HITACHI U-1900 (ver subsección 2.2). Esto se realizó con un equipo de espectrofotometría UV-Vis a 301 nm, para lo cual se establecieron las siguientes variables fijas: pH 3, tiempo de degradación de 30 minutos, agitación vigorosa (80 RPM) y temperatura ambiente (20 °C). Todos los ensayos se realizaron por triplicado.

2.3.1 Ensayos con el proceso Fenton convencional

La degradación del XIS mediante el proceso Fenton convencional se llevó a cabo a pH 3. Se calculó la concentración de H₂O₂ estequiométrica (ver ANEXO III) que permitiría la mineralización total del XIS en una solución con concentración inicial de 100 mg/L. Para lograr la concentración deseada de Fe²⁺ en la solución acuosa (17,56 mg/L), se agregaron 8,79 mg de FeSO₄·7H₂O a 100 mL de solución de XIS 100 mg/L acidificada con 5 gotas de H₂SO₄ 0,4 M, que es la cantidad de ácido que permitió alcanzar un valor de pH de 3. Esta concentración de Fe²⁺, se obtuvo de los resultados reportados por García-Leiva et al. (2017), se mantuvo constante para todos los ensayos del proceso Fenton convencional. Se aplicó el proceso Fenton convencional con relaciones molares [Fe²⁺]:[H₂O₂] 1:30, 1:40, 1:50, 1:60, 1:70 y 1:80 para el tratamiento de soluciones de XIS de concentración inicial 100 mg/L. El tiempo de reacción para todos los casos fue 30 min y la reacción inició en el momento que se agregó el H₂O₂. La mezcla reaccionante se mantuvo con agitación magnética a 80 RPM. La Tabla 3 muestra las concentraciones de H₂O₂ necesarias para lograr las relaciones molares [Fe²⁺]:[H₂O₂] ensayadas en este trabajo.

Tabla 3. Concentraciones de H_2O_2 , en mg/L necesaria para alcanzar las relaciones molares $[Fe^{2+}]:[H_2O_2]$ aplicadas en los ensayos Fenton convencionales

$[Fe^{2+}]:[H_2O_2]$	$C_{H_2O_2} \left(\frac{mg}{L} \right)$
1:30	320,90
1:40	427,92
1:50	534,79
1:60	641,74
1:70	748,70
1:80	855,66

Para parar la reacción al finalizar los 30 min de reacción, se detuvo la reacción por adición súbita del volumen equivalente a 30 gotas NaOH 0,4 M a los 100 mL de la mezcla reaccionante. Esto permitió llevar el pH hasta 12. Se mantuvo la mezcla reaccionante a pH 12 durante 5 min y luego agregaron 20 gotas H_2SO_4 0,4 M para llevar la mezcla a pH 7 (pH natural de la solución acuosa de XIS). Las mediciones espectrofotométricas de las soluciones acuosas se realizaron a pH 7. Previo a la medición espectrofotométrica, la solución acuosa fue pasada a través de un filtro de jeringa PVDF LABFILTER de 25 mm de diámetro con tamaño de poros de 0,45 μm . Todos los ensayos se realizaron por triplicado.

Se determinaron las remociones de las soluciones acuosas de XIS alcanzadas para cada relación molar de $[Fe^{2+}]:[H_2O_2]$ y se realizó un análisis estadístico ANOVA para seleccionar cuál es la que permitió alcanzar el mejor resultado de remoción (ver ANEXO IV)

Con la relación molar de $[Fe^{2+}]:[H_2O_2]$ que permitió la mayor degradación de XIS en 30 min de reacción, se realizaron ensayos de degradación para distintos tiempos de reacción: 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 20, 25 y 30 min. Para esto, se dispuso de 1 L de solución de XIS en un vaso de precipitados y se agregaron las cantidades apropiadas de H_2SO_4 , $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y H_2O_2 para lograr las condiciones de reacción necesarias. Cuando el tiempo de reacción deseado hubo transcurrido, se tomó una alícuota de 5 mL de la mezcla reaccionante, a la cual se agregó el volumen de NaOH 0,04 M correspondiente a 12 gotas para alcanzar el pH de 12. Se mantuvo a pH 12 por 5 min y luego se llevó la alícuota a pH 7 por adición de 5 gotas de H_2SO_4 0,04 M. La solución acuosa fue pasada a través de un filtro de jeringa PVDF LABFILTER de 25 mm de diámetro con tamaño de poros de 0,45 μm antes de llevar a cabo la medición en el espectrofotómetro. En algunos casos fue necesario diluir la solución en una relación 1:10 para lograr la cuantificación de XIS. Todos los ensayos se realizaron por triplicado.

2.3.2 Ensayos con el proceso Fenton heterogéneo

Para el ensayo con el proceso Fenton heterogéneo, se usó un pedazo enroscado de alambre corroído y se lo colocó en el interior del vaso de precipitados donde se llevó a cabo la reacción (ver Figura 5). Este alambre corroído fue la fuente de hierro en lugar del $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Se utilizó la misma concentración de H_2O_2 que permitió la mayor remoción con el proceso Fenton convencional. La solución de XIS tuvo concentración inicial de 100 mg/L y se llevó a pH 5 o pH 3 para llevar a cabo el ensayo de degradación con el proceso Fenton heterogéneo.



Figura 5. Foto que muestra la disposición del alambre de hierro corroído en el interior del vaso de precipitados

La reacción se llevó a cabo durante 30 min bajo continua agitación magnética. Al cabo de los 30 min de reacción, se tomó 5 mL de la solución acuosa y se llevó el pH a 12 por adición de 12 gotas de NaOH 0,04 M. Se mantuvo a pH 12 por 5 min y luego se ajustó a pH 7 por adición de 5 gotas de H_2SO_4 0,04 M. La solución acuosa fue pasada a través de un filtro de jeringa PVDF LABFILTER de 25 mm de diámetro con tamaño de poros de $0,45 \mu\text{m}$ antes de llevar a cabo la medición en el espectrofotómetro. El ensayo se hizo por triplicado.

De esta manera, se logró determinar la remoción de XIS que es posible alcanzar con el proceso Fenton heterogéneo y se la comparó con la correspondiente remoción lograda con el proceso Fenton convencional.

2.4 Estudio espectroscópico UV

2.4.1 Degradación de XIS en medio ácido

En previos estudios, se reportó que el XIS es inestable en soluciones acuosas a pH bajo. La degradación de XIS en medio ácido se evaluó mediante la medición de espectros UV (barrido espectral en el rango de longitudes de onda de 192 a 450 nm) de una solución acuosa de XIS con concentración inicial 10 mg/L a distintos después de que se la lleva a pH ácido. Para realizar las mencionadas mediciones, se preparó una solución de 100 mL de XIS con concentración 100 mg/L de XIS, se la acidificó con 5 gotas de H₂SO₄ 0,4 M, luego se diluyó 1:10 para obtener la concentración de XIS de 10 mg/L. Se colocó esta solución en la celda de cuarzo y se realizaron barridos espectrales para distintos tiempos después de llevar la solución a medio ácido (ver ANEXO V, Tabla A.4.1).

2.4.2 Proceso Fenton convencional vs. Proceso Fenton heterogéneo

Se compararon los procesos Fenton convencional y Fenton heterogéneo mediante la medición de espectros UV (barrido espectral en el rango de longitudes de onda de 192 a 450 nm) de las soluciones resultantes de estos tratamientos. A partir de las bandas de absorción, se obtuvo información sobre las reacciones químicas responsables de la degradación de XIS (ver ANEXO V, Tabla A.4.2).

3 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

3.1 Resultados

3.1.1 Determinación de la concentración de XIS por espectrofotometría UV-Vis

Mediante un barrido espectral se determinó/confirmó el máximo pico de absorbancia que corresponde a 301 nm, tal y como se muestra en la Figura 6.

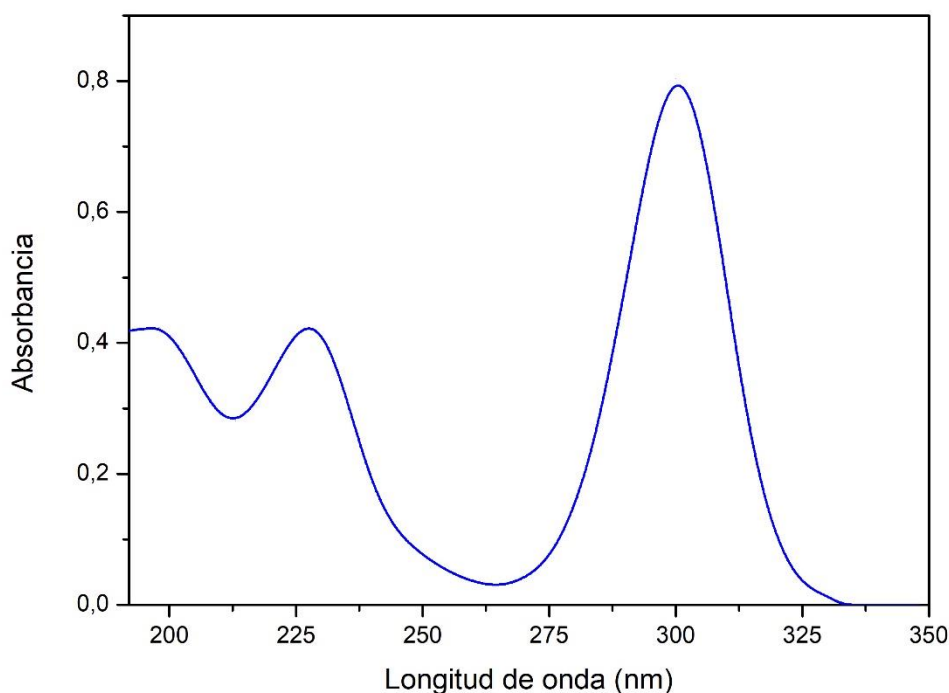


Figura 6. Barrido espectral de la solución acuosa de XIS a pH 7 (natural) de una solución de 10 mg/L).

La Figura 6 corresponde con la unanimidad de varios autores (Chen et al., 2015; García-Leiva et al., 2017; Mustafa et al., 2011; Sun & Forsling, 1997) que mencionan una longitud de onda para los diferentes tipos de xantatos en los picos a 301 y 226 nm.

3.1.1.1 Curva de calibración

Para determinar la concentración de cualquier solución acuosa de XIS en todos los ensayos de degradación en el presente trabajo, se construyó la curva de calibración que se muestra en la Figura 7.

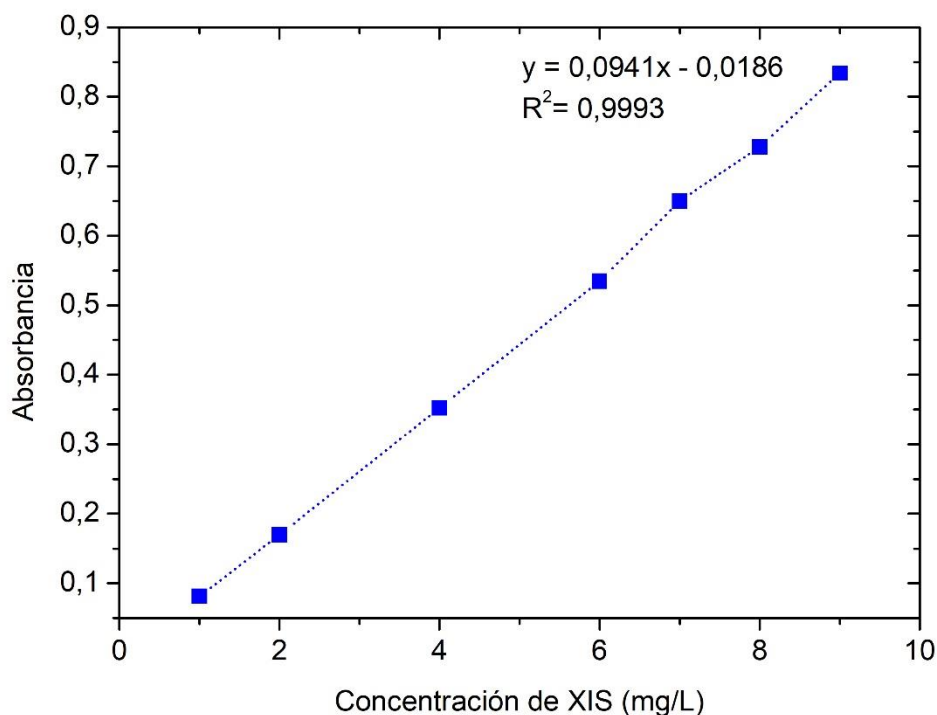


Figura 7. Curva de calibración promedio para la determinación de la concentración XIS en agua a pH 7

De la curva de calibración y con las Ecuaciones 10 y 11 de la sección 2.2, se calculó el límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ) los cuales fueron 0,217 y 0,723 mg/L respectivamente, los cuales son valores similares propuestos por otros autores (García-Leiva et al., 2017).

3.1.2 Degradación de XIS

3.1.2.1 Proceso Fenton convencional

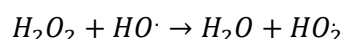
Para determinar la relación molar de $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ más óptima para degradar una solución acuosa de XIS, se determinó la concentración estequiométrica de H_2O_2 mediante la Ecuación A.3.1 (ver ANEXO III) la cual asume mineralización completa (García-Leiva et al., 2017). Entonces, la solución reaccionante necesita una concentración de 427,92 mg/L de H_2O_2 necesaria para degradar 1 mol de XIS que tiene una concentración de 100 mg/L. Con esta concentración de H_2O_2 determinada y estudios anteriores (Cheng et al., 2012; García-Leiva et al., 2017; Silvester et al., 2002) se evaluó el siguiente rango de relaciones molares.

Después de realizar el tratamiento Fenton convencional para cada relación molar, se obtuvieron las concentraciones que se indican en la Tabla 4, con sus respectivos porcentajes de remoción. Esto a partir de 100 mL de una solución acuosa de concentración 100 mg/L de XIS, durante 30 minutos a pH 3.

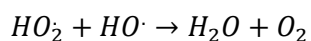
Tabla 4. Porcentaje de remoción para diferentes relaciones molares $[Fe^{2+}]:[H_2O_2]$ para el proceso Fenton convencional

Relación molar $[Fe^{2+}]:[H_2O_2]$	C prom. (mg/L)	%Remoción prom.
1:30	14,53	85,47
1:40	13,82	86,18
1:50	12,85	87,15
1:60	4,66	95,34
1:70	5,62	94,38
1:80	5,65	94,35

De acuerdo con la Tabla 4 se alcanzó un porcentaje de remoción promedio de 95,34% a partir de 1:60 (17,56 mg/L de Fe^{2+} y 641,74 mg/L de H_2O_2) debido al aumento de los radicales hidroxilos producidos a partir de H_2O_2 . Sin embargo, el porcentaje alcanzado de degradación se mantuvo casi constante con el aumento adicional de la concentración de H_2O_2 . Esto se debe a que puede producirse un efecto scavenger de radicales hidroxilos en esta concentración de H_2O_2 de 641,74 mg/L a través de las Ecuaciones 12 y 13 (Wei et al., 2012).



Ecuación 12. Generación de radicales HO_2



Ecuación 13. Eliminación de HO_2 y $HO\cdot$

Se estudió la variabilidad de las concentraciones finales obtenidas para todos los niveles (ANEXO IV) mediante un análisis de varianza (ANOVA) de 1 factor. En la Tabla 5 se resumen el análisis de los niveles: 1:60, 1:70, y 1:80, donde se obtuvo un mayor porcentaje de degradación de las soluciones acuosas de XIS.

Tabla 5. Análisis de varianza (ANOVA)

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	4,29	2	2,14	4,88	0,06	5,14
Dentro de los grupos	2,64	6	0,44			
Total	6,92	8				

En los resultados de la Tabla 5 se indica que a un nivel de confianza de 95%, para 2 y 6 grados de libertad, el valor crítico para F es de 5,14. Dado que F es 4,88 y no excede el valor crítico, se acepta la H_0 y se concluye que no existe una diferencia significativa entre las concentraciones finales de cada experimento para estas relaciones molares. A continuación, en la Figura 8 se representa gráficamente el principio ANOVA.

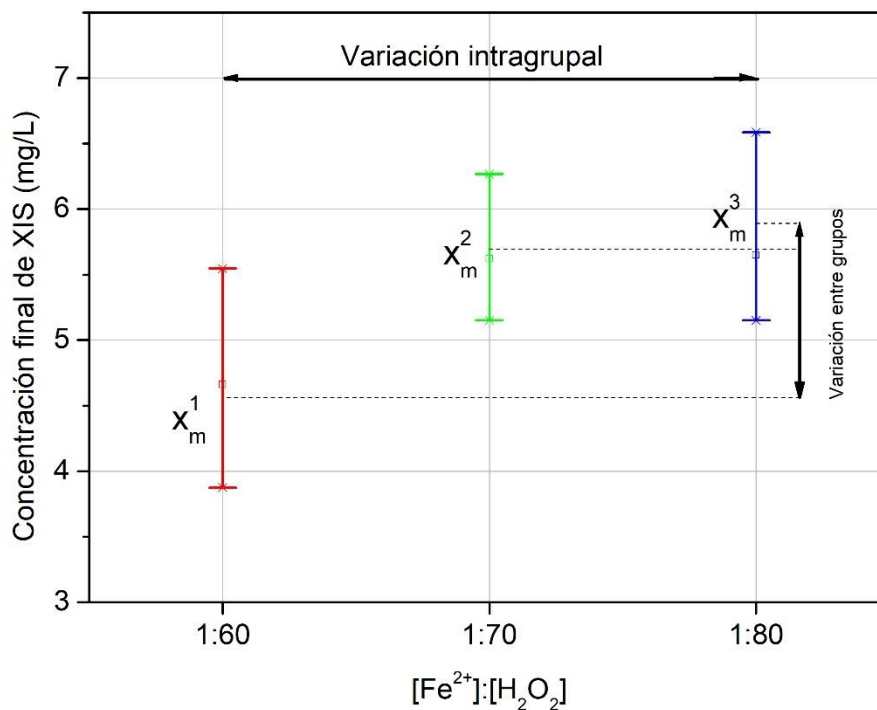


Figura 8. Principio ANOVA para determinar la variabilidad de las concentraciones después de la degradación con Fenton convencional, para relaciones molares (1:60, 1:70 y 1:80)

De manera gráfica se determinó que H_0 es verdadera debido a que la variación entre las medias de los grupos es cercana a la variación de las medias intragrupal. Por lo que no existe una variación significativa de la concentración final obtenida entre las relaciones

molares de concentraciones de 1:60 hasta 1:80. De manera que se tomó la relación más baja de 1:60 para los experimentos posteriores, esta decisión considera un ahorro económico de la cantidad de H_2O_2 que se debe adicionar a la solución reaccionante para posibles estudios futuros y su implementación a escala industrial.

Una vez determinada la relación de $[Fe^{2+}]:[H_2O_2]$ más óptima para la degradación, se realizó el proceso Fenton convencional para 1 L de solución acuosa de XIS de concentración 100 mg/L. En la Figura 9 se muestra la curva de degradación promedio, de los resultados que se obtuvieron por triplicado para un tiempo de reacción de 30 minutos a pH 3.

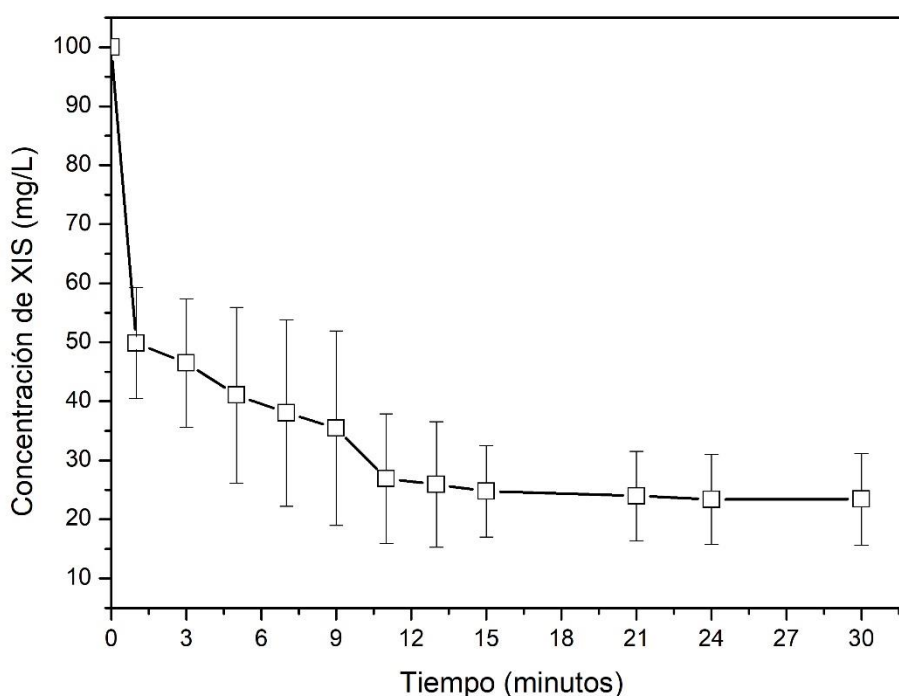


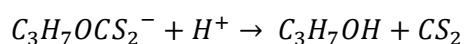
Figura 9. Curva de degradación del proceso Fenton convencional a partir de 100 mg/L de solución de XIS durante 30 minutos.

Tal y como se observa en la Figura 9, existe una degradación súbita de la solución de XIS en el primer minuto esto se debe a que las moléculas de XIS se hidrolizan en CS_2 en solución ácida con una velocidad de reacción muy rápida, por tanto, no se puede estudiar su cinética de manera simple.

A partir de los 15 minutos existe una degradación menor al 1% en promedio, esto, debajo de los 40 mg/L de cada repetición diferente. De la Figura 9 también se puede notar que

existe demasiada variabilidad entre los resultados de cada experimento bajo las mismas condiciones y en el mismo tiempo, con desviaciones estándar mayores a 7,57 y coeficientes de varianza CV mayores a 18,85% entre cada alícuota tomada al mismo tiempo (ver ANEXO IV, Tabla A.4.4).

La razón de esta variabilidad puede deberse a mecanismos de reacción cambiantes y especies intermedias como el sulfuro de carbono (CS_2), propanol (C_3H_7OH), monotiocarbonato (CO_2C^{2-}) y otras que afectan al proceso de degradación. Estudios anteriores, (Chen et al., 2015) muestran que existe un cambio de pH durante la reacción con y sin peróxido que dan paso a la formación de estas especies, en medio ácido ocurre la siguiente reacción Ecuación 14 propuesta por Chen et al (2015).



Ecuación 14. Generación de CS_2

La Ecuación 14 indica que ocurre un proceso de hidrólisis con el ión de XIS entre más iones H^+ existan en solución. Es importante notar la formación de CS_2 que es un compuesto relacionado con los xantatos por su toxicidad.

3.1.3 Estudios espectroscópicos UV

3.1.3.1 Degradación de XIS en medio ácido

Debido a que existe muy poca información bibliográfica respecto a la degradación de xantatos mediante procesos Fenton en medio ácido, además de que la información que se encuentra disponible está centrada en xantato de etilo y no de xantato isopropílico, se estudió la degradación de una solución acuosa de XIS a pH 3 durante 30 minutos.

Para obtener un perfil de absorbancia UV óptimo que siga la ley de Lambert-Beer, se realizó una dilución 1:10 desde 100 mg/L a 10 mg/L de XIS para diferentes tiempos y se obtuvieron los resultados de la Figura 10.

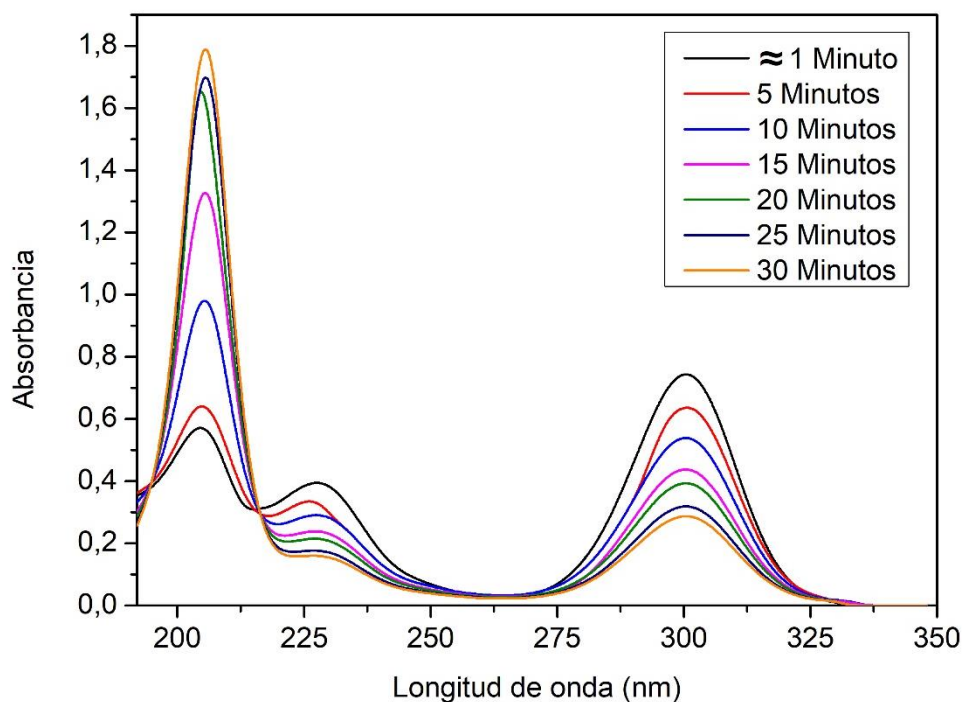


Figura 10. Comparación de espectros UV de la solución de XIS a diferentes tiempos desde que se llevó la solución a pH ácido.

De la Figura 10 se puede observar que para cada tiempo la absorbancia varía en pH ácido. Se observa que a 301 nm se encuentra el pico de la molécula de XIS y a 206 nm el de CS₂. Entonces ocurre una degradación continua de las moléculas de la solución de XIS y, para 30 minutos el XIS casi desaparece, mientras que el CS₂ aumenta hasta una absorbancia mayor a 1,8 donde su lectura es errónea.

3.1.3.2 Procesos Fenton Convencional vs Fenton heterogéneo

Se determinó el perfil de absorbancia para los procesos Fenton convencional y heterogéneo a pH 3 de una solución de 100 mg/L. Los espectros fueron medidos a pH 7, junto con la solución de XIS natural. Los resultados se muestran en la Figura 11.

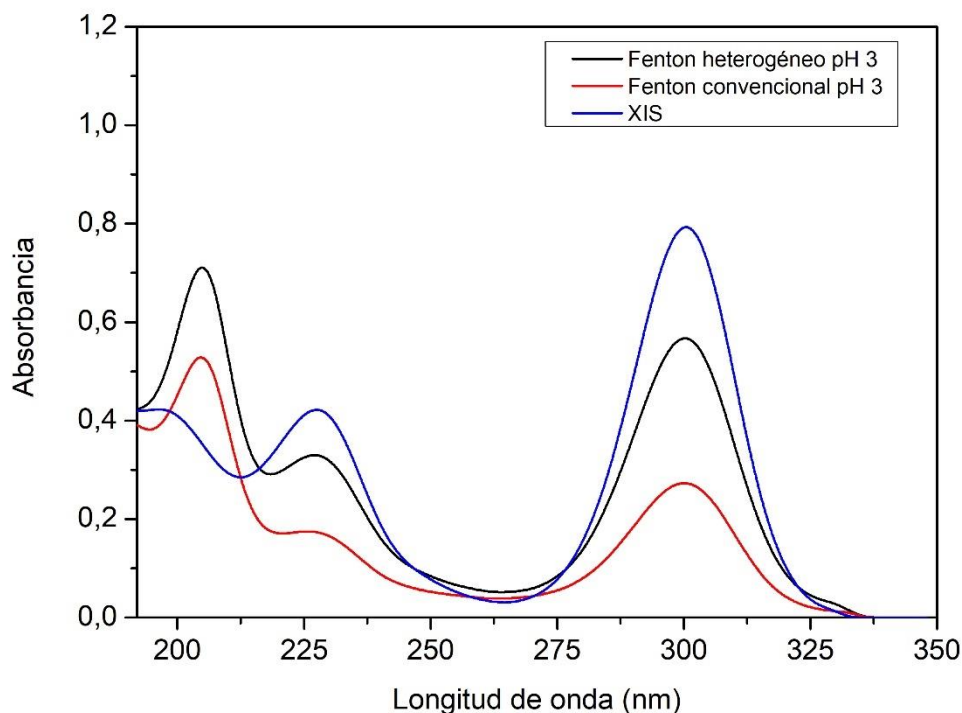


Figura 11. Espectro UV de una solución acuosa de XIS después del tratamiento con Fenton heterogéneo y convencional a pH 3.

De acuerdo con la Figura 11 se determinó que la banda a 301 nm correspondiente a XIS tuvo una mayor disminución para el Fenton convencional que para el Heterogéneo, en términos de porcentaje de degradación corresponden al 36,88% para el Fenton heterogéneo y para el Fenton convencional 76,11%. Mientras que la banda a 206 nm correspondiente a CS_2 incrementó más para el Fenton heterogéneo. Estos resultados pueden deberse a que la adsorción en los sitios activos del hierro corroído no desempeñó un papel importante para la degradación de las moléculas de XIS, en cambio, los mecanismos de reacción que involucran los iones H^+ del medio están formando CS_2 . Entonces podría ocurrir un secuestro de radicales por parte de los mecanismos implicados para la formación de CS_2 .

Debido a la formación de CS_2 súbita a pH 3 se realizó un ensayo final de Fenton heterogéneo a pH de reacción igual a 5. Los resultados se muestran en la Figura 12 a continuación.

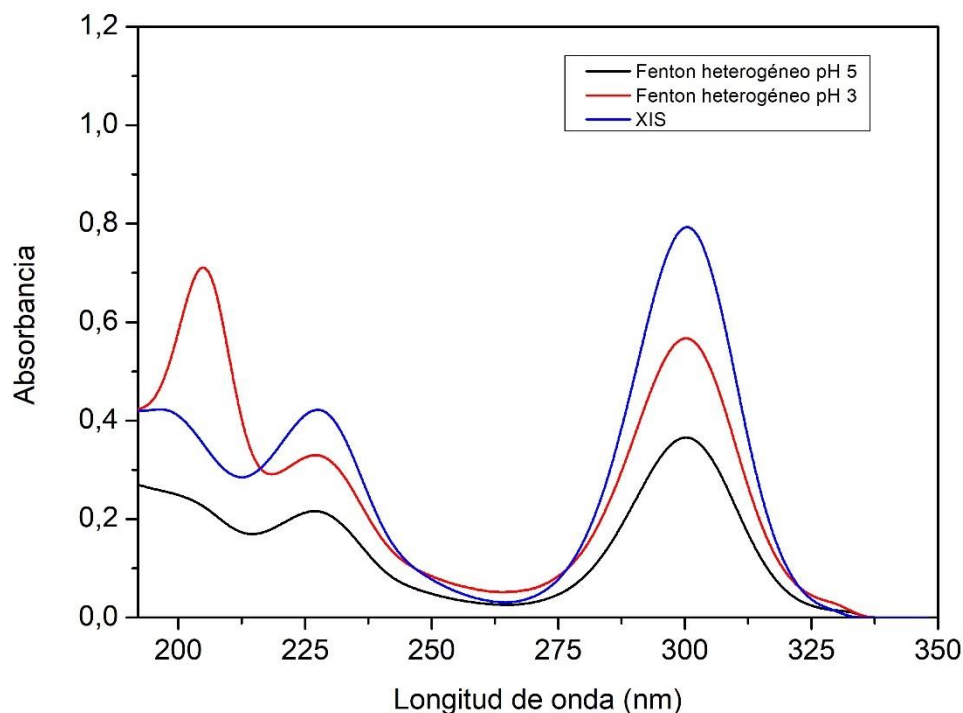


Figura 12. Espectros UV de las soluciones acuosas de XIS después del tratamiento con los procesos Fenton convencional y heterogéneo. El proceso Fenton heterogéneo se llevó a cabo a pH 5 y 3. Los espectros fueron obtenidos de las soluciones ajustadas a pH 7.

A pH 5 se evitó que el pico de CS_2 correspondiente a 206 nm se incremente de manera descontrolada y además se obtuvo una degradación de la especie XIS del 58,57% que es mayor que la obtenida a pH 3 (36,88%). En este caso la degradación se ve involucrada a la adsorción con el hierro corroído que de los iones H^+ como sucedía a pH ácido y por eso no se genera CS_2

A continuación, se presenta el alambre de hierro corroído utilizado en el proceso Fenton heterogéneo, donde se observan capas de productos de corrosión y su distribución es homogénea.



Figura 13. Foto del alambre de hierro corroído (aumento: 1000X; resolución: 1920 x 1080 P)

3.2 Conclusiones

Las mejores condiciones para la degradación de XIS mediante el proceso Fenton convencional fueron: concentración de Fe^{2+} 17,56 mg/L y relación de $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:60. Con estas concentraciones, a un pH de reacción de 3, se alcanzó una degradación de XIS de 76,11% después de 30 min de reacción. Al reemplazar el hierro soluble por hierro insoluble (alambre corroído), se lograron degradaciones de 58,57 y 36,88%, para valores de pH de reacción de 5 y 3, respectivamente. Los espectros UV sugieren que la mayor degradación de XIS a pH 3 es debida a la descomposición de este compuesto en medio ácido con formación de CS_2 . La solución de XIS tratada con el proceso Fenton heterogéneo a pH 5 tiene menor presencia de CS_2 debido a una menor descomposición ácida del XIS y, también, por la oxidación del CS_2 promovida por los radicales hidroxilo.

3.3 Recomendaciones

En futuros estudios se debe prestar más atención al proceso Fenton heterogéneo. A partir de lo observado en este trabajo, este proceso degradar el XIS, no solo a pH 5, tal vez incluso a pH 7. Esto implicaría un importante ahorro en reactivos (ácido y base) y facilitaría su aplicación a escala de planta piloto y, también, industrial.

El proceso Fenton heterogéneo también podría combinarse con otros POAs, por ejemplo, aquellos que hace uso de la radiación ultravioleta o visible. De esta manera, potencialmente se podría aprovechar la luz solar para la remoción de XIS y otros contaminantes relacionados. Este tipo de investigaciones debería considerarse en futuras investigaciones en este campo.

4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ali, M. E. M., Gad-Allah, T. A., & Badawy, M. I. (2013). Heterogeneous Fenton process using steel industry wastes for methyl orange degradation. *Applied Water Science* 2013 3:1, 3(1), 263–270. <https://doi.org/10.1007/S13201-013-0078-1>
- [2] Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557–572. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2013.10.011>
- [3] Biń, A. K., & Sobera-Madej, S. (2012). Comparison of the advanced oxidation processes (UV, UV/H₂O₂ and O₃) for the removal of antibiotic substances during wastewater treatment. *The Journal of the International Ozone Association*, 34(2), 136–139. <https://doi.org/10.1080/01919512.2012.650130>
- [4] Bokare, A. D., & Choi, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 275, 121–135. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2014.04.054>
- [5] Chen, X. hua, Hu, Y. hua, Peng, H., & Cao, X. feng. (2015). Degradation of ethyl xanthate in flotation residues by hydrogen peroxide. *Journal of Central South University* 2015 22:2, 22(2), 495–501. <https://doi.org/10.1007/S11771-015-2548-0>
- [6] Cheng, H., Lin, H., Huo, H., Dong, Y., Xue, Q., & Cao, L. (2012). Continuous removal of ore floatation reagents by an anaerobic–aerobic biological filter. *Bioresource Technology*, 114, 255–261. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.088>
- [7] Chockalingam, E., Subramanian, S., & Natarajan, K. A. (2003). Studies on biodegradation of organic flotation collectors using *Bacillus polymyxa*. *Hydrometallurgy*, 71(1–2), 249–256. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00163-4](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00163-4)

- [8] Cunliffe-Jones, D. B. (1965). The assignment of two out-of-plane vibrations of some pyridines and pyrimidines. *Spectrochimica Acta*, 21(4), 747–751. [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(65\)80031-5](https://doi.org/10.1016/0371-1951(65)80031-5)
- [9] Elizondo-Álvarez, M. A., Uribe-Salas, A., & Bello-Teodoro, S. (2021). Chemical stability of xanthates, dithiophosphinates and hydroxamic acids in aqueous solutions and their environmental implications. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 207, 111509. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2020.111509>
- [10] Espín, D., Jarrín, J., & Escobar, O. M. (2017). Manejo, gestión, tratamiento y disposición general de relaves mineros generados en el proyecto Río Blanco. *Revista de Ciencias de Seguridad y Defensa*, 2(4), 12–12. <https://doi.org/10.24133/rcsd.V2N4.2017.01>
- [11] Franzini, M. (1963). The crystal structure of nickelous xanthate. *Zeitschrift Fur Kristallographie - New Crystal Structures*, 118(5–6), 393–403. <https://doi.org/https://doi.org/10.1524/zkri.1963.118.5-6.393>
- [12] García-Leiva, B., Teixeira, L. A. C., & Torem, M. L. (2017). Degradation of xanthate in waters by hydrogen peroxide, Fenton and simulated solar photo-Fenton processes. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 5698–5706. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2019.09.037>
- [13] Grano, S. R., Prestidge, C. A., & Ralston, J. (1997). Sulphite modification of galena surfaces and its effect on flotation and xanthate adsorption. *International Journal of Mineral Processing*, 52(1), 1–29. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(97\)00049-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(97)00049-5)
- [14] Guanuchi Ocampo, L. P., & Romero Tacury, D. R. (2020). *Recuperación de metales por flotación de relaves auríferos en la sociedad civil minera “goldmins” ubicada en el cantón zaruma* [Tesis de grado, Universidad Técnica de Machala]. Repositorio de la Universidad Técnica de Machala. <http://repositorio.utmachala.edu.ec/handle/48000/15659>
- [15] Guerrero, N. (2010). *Metodología de evaluación y remoción de xantatos en procesos de flotación* [Tesis de grado, Universidad Nacional de Ingeniería]. Repositorio de la Universidad Nacional de Ingeniería. <http://cybertesis.uni.edu.pe/bitstream/uni/630/1/querrero%20gn.pdf>
- [16] Hussain, S., Aneggi, E., & Goi, D. (2021). Catalytic activity of metals in heterogeneous Fenton-like oxidation of wastewater contaminants: a review. *Environmental*

Chemistry Letters 2021 19:3, 19(3), 2405–2424. <https://doi.org/10.1007/S10311-021-01185-Z>

- [17] Juncal, L. (2014). *Preparación, caracterización y estudio de las propiedades de compuestos xantatos y xantógenos con potenciales aplicaciones farmacológicas* [Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata]. Repositorio de la Universidad Nacional de la Plata. <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/43028>
- [18] León, A. (2016). *Evaluación de la calidad del agua del Río Siete en el sector minero del Cantón Camilo o Ponce Enríquez, Provincia del Azuay* [Tesis de grado, ESPOL]. Repositorio Dspace de la ESPOL. <http://www.dspace.espol.edu.ec/xmlui/handle/123456789/35133>
- [19] Maillot, M., Cecile, J. L., & Bloise, R. (1984). Stability of ethylxanthate ion in neutral and weakly acidic media. Part 1: influence of pH. *International Journal of Mineral Processing*, 13(3), 193–210. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(84\)90003-6](https://doi.org/10.1016/0301-7516(84)90003-6)
- [20] Ministerio de Energía y Recursos Naturales No Renovables. (2020). Plan Nacional de Desarrollo del Sector Minero. <https://www.recursosyenergia.gob.ec/wp-content/uploads/2020/10/Plan-Nacional-de-Desarrollo-del-Sector-Minero-2020-2030.pdf>
- [21] Molina, G. C., Cayo, C. H., Rodrigues, M. A. S., & Bernardes, A. M. (2013). Sodium isopropyl xanthate degradation by advanced oxidation processes. *Minerals Engineering*, 45, 88–93. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2012.12.001>
- [22] Montalti, M., Fornasiero, D., & Ralston, J. (1991). Ultraviolet-visible spectroscopic study of the kinetics of adsorption of ethyl xanthate on pyrite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 143(2), 440–450. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90278-G](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90278-G)
- [23] Muruganandham, M., Yang, J. S., & Wu, J. J. (2006). Effect of ultrasonic irradiation on the catalytic activity and stability of goethite catalyst in the presence of H₂O₂ at acidic medium. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(3), 691–698. <https://doi.org/10.1021/IE060752N>
- [24] Mustafa, S., Sultana, Q., Naeem, A., & Hamid, A. (2011). Effect of pH, temperature and time on the stability of potassium ethyl xanthate. *Journal of The Chemical Society of Pakistan*, 26(4), 363.

- [25] Navalon, S., Alvaro, M., & Garcia, H. (2010). Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1–2), 1–26. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2010.07.006>
- [26] Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98(1–3), 33–50. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00282-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-0)
- [27] Shrivastava, A., & Gupta, V. (2011). Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chronicles of Young Scientists*, 2(1), 21. <https://doi.org/10.4103/2229-5186.79345>
- [28] Silvester, E., Truccolo, D., & Hao, F. P. (2002). Kinetics and mechanism of the oxidation of ethyl xanthate and ethyl thiocarbonate by hydrogen peroxide. *Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 2*, 2(9), 1562–1571. <https://doi.org/10.1039/B204222C>
- [29] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R., & Mora Lugo, E. de la. (2014). *Fundamentos de Química Analítica* (Cengage Learning Editores S.A., Ed.; 9th ed.). CENGAGE Learning. https://books.google.com/books/about/Fundamentos_de_Quimica_Analitica.html?hl=es&id=YmdergEACAAJ
- [30] Sun, Z., & Forsling, W. (1997). The degradation kinetics of ethyl-xanthate as a function of pH in aqueous solution. *Minerals Engineering*, 10(4), 389–400. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(97\)00016-2](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(97)00016-2)
- [31] Wang, J. L., & Xu, L. J. (2011). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Environmental Science and Technology*, 42(3), 251–325. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>
- [32] Wei, G. T., Fan, C. Y., Zhang, L. Y., Ye, R. C., Wei, T. Y., & Tong, Z. F. (2012). Photo-Fenton degradation of methyl orange using H3PW12O40 supported Fe-bentonite catalyst. *Catalysis Communications*, 17, 184–188. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2011.11.003>
- [33] Zhang, H., Fu, H., & Zhang, D. (2009). Degradation of C.I. Acid Orange 7 by ultrasound enhanced heterogeneous Fenton-like process. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2–3), 654–660. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.07.047>

5 ANEXOS

ANEXO I. Corrosión del alambre de hierro

ANEXO II. Curva de calibración (LOD y LOQ)

ANEXO III. Cálculos y resultados para los ensayos del proceso Fenton convencional

ANEXO IV. Análisis estadístico ANOVA

ANEXO V. Estudio espectroscópico UV

ANEXO I: Corrosión del alambre de hierro

En la Figura A.5.1 se muestra el sistema para la oxidación de los alambres de hierro

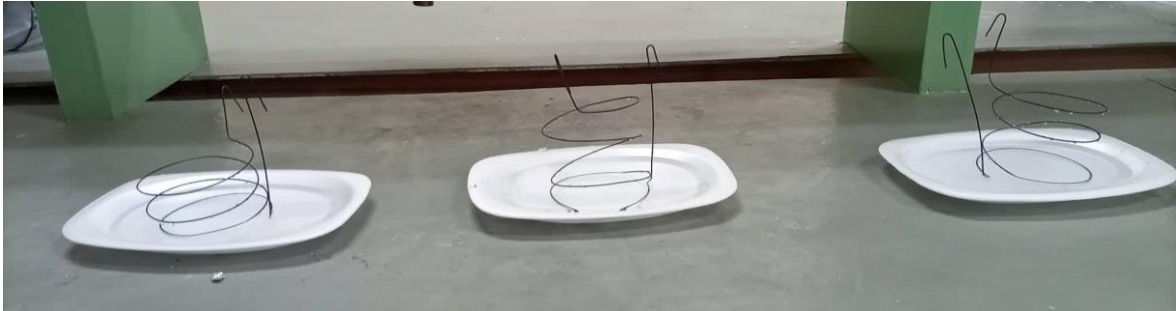


Figura A.1.1. Oxidación de alambre de hierro para el Fenton heterogéneo

En la Figura A.1.2 se muestra la estructura del hierro corroído.

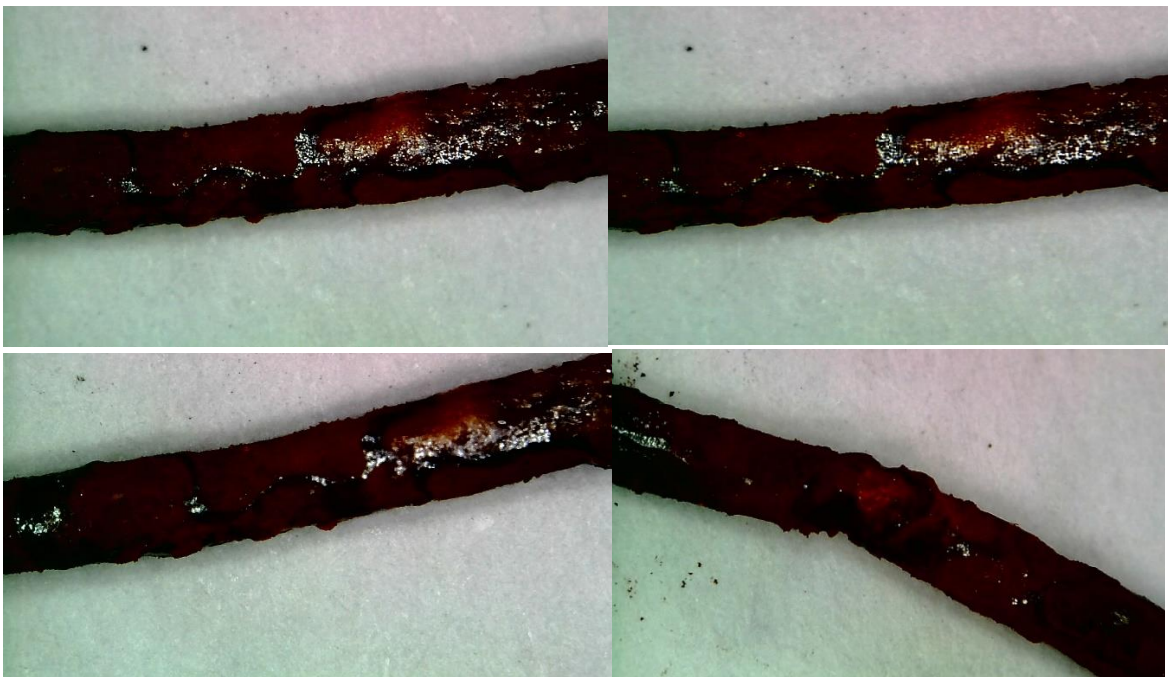


Figura A.1.2. Foto del alambre de hierro corroído (aumento: 1000X; resolución: 1920 x 1080 P)

ANEXO II: Curva de calibración (LOD y LOQ)

En la Tabla A.2.1 se muestran los valores promedio de los ensayos por triplicado.

Tabla A.2.1. Datos para la curva de calibración promedio

#mediciones	C(mg/L)	Abs
1	1	0,081
2	2	0,170
3	4	0,352
4	6	0,535
5	7	0,650
6	8	0,728
7	9	0,834

Con los datos promedio se graficó la curva de calibración de la Figura A.2.1.

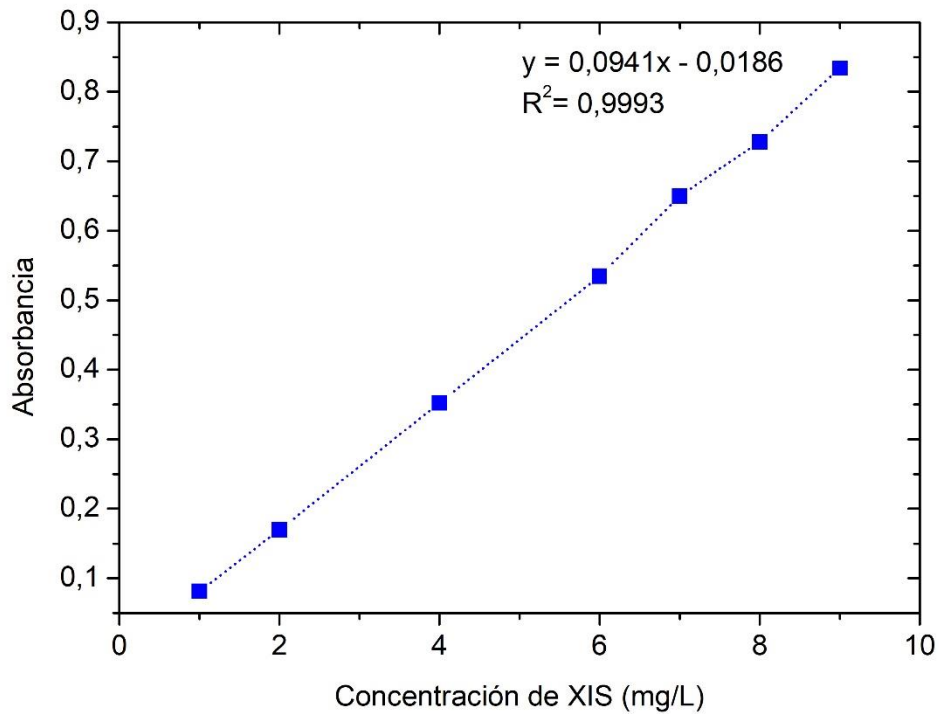


Figura A.2.1. Curva de calibración

Para determinar el LOQ y el LOD se realizó una regresión lineal con los datos de la curva de calibración y se obtuvieron los datos de la Tabla A.2.2. y A.2.3.

Tabla A.2.2. Estadísticas de la regresión

Coefficiente de correlación múltiple	0,9996
Coefficiente de determinación R²	0,9993
R² ajustado	0,9991
Error típico	0,0085
Observaciones	7,0000

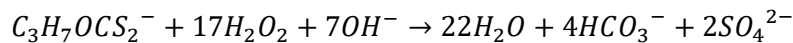
Tabla A.2.3. Datos del análisis de varianza

	Coefficientes	Error típico (DESVIACION ESTÁNDAR)
Intercepción (ORDENADA)	-0,0186	0,0068
Pendiente	0,0941	0,0011

Con los valores de la Tabla A.2.2 y las Ecuaciones 10 y 11 que se presentan en la sección 2.2 se determinó el LOD y LOQ.

ANEXO III: Cálculos para los ensayos del proceso Fenton Convencional

Determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno estequiométrico para eliminar 100 mg/L de xantato isopropílico (XIS)



Ecuación A.3.1. Degradación estequiométrica de XIS con H₂O₂

$$C_{H_2O_2} = 100 \frac{mg \text{ XIS}}{L} * \frac{1 \text{ mmol XIS}}{135,13 \text{ mg XIS}} * \frac{17 \text{ mmol H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mmol XIS}} * \frac{34,015 \text{ mg H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mmol H}_2\text{O}_2}$$

$$C_{H_2O_2} = 427,92 \frac{mg \text{ H}_2\text{O}_2}{L}$$

Relación molar [Fe²⁺]: [H₂O₂] = 1:40

$$C_{Fe^{2+}} = 427,92 \frac{mg \text{ H}_2\text{O}_2}{L \text{ sol}} * \frac{1 \text{ mmol H}_2\text{O}_2}{34,02 \text{ mg H}_2\text{O}_2} * \frac{1 \text{ mmol Fe}^{2+}}{40 \text{ mmol H}_2\text{O}_2} * \frac{55,85 \text{ mg Fe}^{2+}}{1 \text{ mmol Fe}^{2+}}$$

$$C_{Fe^{2+}} = 17,56 \frac{mg \text{ Fe}^{2+}}{L}$$

Determinación de la masa de hierro heptahidratado (FeSO₄·7H₂O; pureza 99,50%) que se debe añadir para obtener una concentración

$$17,56 \frac{mg \text{ Fe}^{2+}}{L}$$

$$m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 1 \text{ L} * 17,56 \frac{mg \text{ Fe}^{2+}}{L} * \frac{278,02 \text{ mg FeSO}_4 \cdot 7H_2O}{55,85 \text{ mg Fe}^{2+}} * \frac{100 \text{ (R. A)}}{99,50 \text{ (H. H)}}$$

$$m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 87,86 \frac{mg \text{ FeSO}_4 \cdot 7H_2O}{L}$$

Determinación del volumen de H_2O_2 (30% p/p; densidad de 1,11 g/cm³) que se debe añadir para obtener una concentración de 427,92 $\frac{mg H_2O_2}{L}$

$$C_{H_2O_2} = \frac{30 g (s)}{100 g (sol)} * \frac{1000 mg (s)}{1 g (s)} * \frac{1,11 g (sol)}{cm^3 (sol)} * \frac{1000 cm^3 (sol)}{1 L (sol)}$$

$$C_{H_2O_2} = 333000 \frac{mg H_2O_2}{L}$$

$$V_{H_2O_2} = \frac{427,92 \frac{mg H_2O_2}{L} * 1000 mL}{333000 \frac{mg H_2O_2}{L}}$$

$$V_{H_2O_2} = 1,29 mL$$

A continuación, en la Tabla A.3.1 se presenta el volumen requerido de peróxido de hidrógeno para cada relación molar de $[Fe^{2+}]: [H_2O_2]$, manteniendo constante la concentración y cantidad de hierro.

Tabla A.3.1. Resumen para cada relación molar

$[Fe^{2+}]: [H_2O_2]$	$C_{H_2O_2} \left(\frac{mg H_2O_2}{L} \right)$	$V_{H_2O_2} mL$
1:30	320,90	0,96
1:40	427,92	1,29
1:50	534,79	1,61
1:60	641,74	1,93
1:70	748,70	2,25
1:80	855,66	2,57

Los resultados de los ensayos para cada relación molar se indican en la Tabla A.3.2.

Tabla A.3.2. Resultados de los ensayos para seleccionar la relación molar

Fe ²⁺ (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	Relación molar Fe:H ₂ O ₂	Abs (1:5)	C (1:5)	C (mg/L)	%Remoción	%Remoción prom.
17,56	320,9	1:30	0,265	3,02	15,08	84,92	85,47
			0,259	2,95	14,76	85,24	
			0,24	2,75	13,75	86,25	
17,56	427,92	1:40	0,258	2,94	14,71	85,29	86,18
			0,227	2,61	13,06	86,94	
			0,239	2,74	13,70	86,30	
17,56	534,79	1:50	0,217	2,51	12,53	87,47	87,15
			0,231	2,65	13,27	86,73	
			0,221	2,55	12,74	87,26	
17,56	641,74	1:60	0,346	-	3,88	96,12	95,34
			0,41	-	4,56	95,44	
			0,503	-	5,55	94,45	
17,56	748,7	1:70	0,466	-	5,15	94,85	94,38
			0,493	-	5,44	94,56	
			0,571	-	6,27	93,73	
17,56	855,66	1:80	0,466	-	5,15	94,85	94,35
			0,471	-	5,21	94,79	
			0,601	-	6,59	93,41	

Para la curva de degradación se realizaron los siguientes experimentos con Fenton convencional. En las Tablas A.3.3, A.3.4, A.3.5 se muestran los resultados para el ensayo 1, 2 y 3 respectivamente.

Tabla A.3.3. Resultados experimentales para el primer ensayo

#Alícuota	Volumen alícuota (mL)	tiempo reacción (min)	Abs	Conc. diluida (mg/L)	Conc. (mg/L)	Conc. real (mg/L)
1	5	1	0,860	9,34	46,71	46,71
2	5	3	0,815	8,86	44,32	44,32
3	5	5	0,809	8,80	44,00	44,00
4	5	7	0,733	7,99	39,96	39,96
5	5	9	0,702	7,66	38,31	38,31
6	5	11	0,617	6,76	33,79	33,79
7	5	13	0,583	6,40	31,98	31,98
8	5	15	0,494	5,45	27,25	27,25
9	5	21	0,493	5,44	27,20	27,20
10	5	24	0,49	5,41	27,04	27,04
11	5	30	0,491	5,42	27,09	27,09

Tabla A.3.4. Resultados experimentales para el segundo ensayo

#Alícuota	Volumen alícuota (mL)	tiempo reacción (min)	Abs	conc. diluida (mg/L)	conc. (mg/L)	conc. R (mg/L)
1	5	1	0,609	6,67	33,37	39,04
2	5	3	0,528	5,81	29,06	34,00
3	5	5	0,367	4,10	20,50	23,99
4	5	7	0,300	3,39	16,94	19,82
5	5	9	0,246	2,81	14,07	16,46
6	5	11	0,300	3,39	16,94	19,82
7	5	13	0,245	2,80	14,01	16,40
8	5	15	0,247	2,82	14,12	16,52
9	5	21	0,250	2,86	14,28	16,71
10	5	24	0,248	2,83	14,17	16,58
11	5	30	0,243	2,78	13,91	16,27

Tabla A.3.5. Resultados experimentales para el tercer ensayo

#Alícuota	Volumen alícuota (mL)	tiempo reacción (min)	Abs	conc. diluida (mg/L)	conc. (mg/L)	conc. R (mg/L)
1	5	1	0,880	9,55	47,77	55,89
2	5	3	0,845	9,18	45,91	53,72
3	5	5	0,748	8,15	40,75	47,68
4	5	7	0,745	8,12	40,59	47,50
5	5	9	0,707	7,71	38,57	45,13
6	5	11	0,325	3,65	18,27	21,37
7	5	13	0,368	4,11	20,55	24,05
8	5	15	0,399	4,44	22,20	25,98
9	5	21	0,357	3,99	19,97	23,36
10	5	24	0,334	3,75	18,75	21,93
11	5	30	0,340	3,81	19,06	22,31

ANEXO IV: Análisis estadístico ANOVA

Con las concentraciones finales de las 3 primeras relaciones molares 1:30, 1:40 y 1:50 se realizó el análisis de varianza de un factor, de modo que se obtuvo los siguientes resultados mostrados en la Tabla A.4.1

Tabla A.4.1. ANOVA para las relaciones molares 1:30, 1:40 y 1:50

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	4,29	2	2,14	4,875	0,06	5,14
Dentro de los grupos	2,64	6	0,44			
Total	6,92	8				

De igual manera se realizó para relaciones molares 1:60, 1:70 y 1:80

Tabla A.4.2. ANOVA para las relaciones molares 1:60, 1:70 y 1:80

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	1,90	2	0,95	1,67	0,26	5,14
Dentro de los grupos	3,41	6	0,57			
Total	5,31	8				

En la Tabla A.4.3 se presenta el ANOVA global para todas las relaciones molares.

Tabla A.4.3 ANOVA de todas las relaciones molares

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	325,33	5	65,07	129,20	5,27E-10	3,11
Dentro de los grupos	6,04	12	0,50			
Total	331,37	17				

En la Tabla A.4.4 se indican los resultados estadísticos para cada concentración en el mismo tiempo para el proceso Fenton Convencional.

Tabla A.4.4. Resultados estadísticos para el Fenton convencional

#Alícuota	Tiempo (min)	Desviación estándar	Concentración Real Promedio (mg/L)	Coefficiente de variación CV (%)	%Remoción
1	1	9,39	49,86	18,84	50,14
2	3	10,88	46,52	23,40	53,48
3	5	14,90	41,05	36,29	58,95
4	7	15,77	38,02	41,47	61,98
5	9	16,47	35,47	46,42	64,53
6	11	10,96	26,91	40,74	73,09
7	13	10,64	25,95	41,00	74,05
8	15	7,75	24,79	31,25	75,21
9	21	7,57	23,96	31,61	76,04
10	24	7,63	23,38	32,63	76,62
11	30	7,77	23,43	33,18	76,57

De acuerdo con la Tabla A.4.4 a partir de los 15 minutos ya no hay degradación, por tanto, se alcanza una degradación promedio de 76,11% de XIS.

ANEXO V: Resultados del estudio espectroscópico UV

En la Tabla A.5.1 se presentan los resultados de los ensayos a pH 3 hasta 30 minutos

Tabla A.5.1. Ensayos de absorbancia para diferentes tiempos de una solución de 100 mg/L de XIS diluida 1:10

ID	WL (nm)	ABS. t=2	ABS. t=5	ABS. t=10	ABS. t=15	ABS. t=20	ABS. t=25	ABS. t=30
35	348	0	0	0	0	0	0	0
36	345	0	0	0	0	0	0	0
37	342	0	0	0	0	0	0	0
38	339	0	0	0	0	0	0	0
39	336	0	0	0	0	0	0	0
40	333	0	0	0,014	0,01	0	0	0
41	330	0,01	0,013	0,017	0,015	0,015	0,014	0,014
42	327	0,019	0,027	0,024	0,021	0,02	0,018	0,017
43	324	0,038	0,043	0,037	0,032	0,03	0,026	0,024
44	321	0,074	0,073	0,063	0,052	0,048	0,041	0,038
45	318	0,137	0,125	0,107	0,089	0,081	0,067	0,062
46	315	0,232	0,207	0,175	0,143	0,129	0,107	0,097
47	312	0,361	0,317	0,267	0,217	0,196	0,161	0,145
48	309	0,507	0,439	0,37	0,301	0,27	0,221	0,199
49	306	0,64	0,553	0,465	0,377	0,339	0,276	0,248
50	303	0,73	0,629	0,529	0,429	0,386	0,313	0,282
51	300	0,754	0,643	0,546	0,444	0,399	0,323	0,291
52	297	0,709	0,608	0,516	0,42	0,377	0,306	0,275
53	294	0,617	0,5	0,452	0,369	0,33	0,269	0,242
54	291	0,496	0,366	0,366	0,3	0,27	0,22	0,198
55	288	0,376	0,281	0,281	0,23	0,207	0,17	0,154
56	285	0,268	0,205	0,205	0,166	0,152	0,125	0,114
57	282	0,182	0,143	0,143	0,11	0,108	0,089	0,081
58	279	0,121	0,1	0,1	0,071	0,076	0,064	0,058
59	276	0,078	0,069	0,069	0,044	0,054	0,046	0,042
60	273	0,051	0,05	0,05	0,036	0,04	0,035	0,032
61	270	0,036	0,039	0,039	0,034	0,032	0,028	0,026
62	267	0,027	0,033	0,033	0,029	0,027	0,025	0,024
63	264	0,025	0,032	0,032	0,028	0,026	0,024	0,023
64	261	0,028	0,034	0,034	0,029	0,028	0,025	0,024
65	258	0,035	0,038	0,038	0,033	0,031	0,028	0,026
66	255	0,045	0,045	0,045	0,039	0,036	0,032	0,03
67	252	0,058	0,055	0,055	0,046	0,043	0,037	0,035
68	249	0,074	0,066	0,066	0,055	0,051	0,044	0,041

Tabla A.5.1. Continuación

ID	WL (nm)	ABS. t=2	ABS. t=5	ABS. t=10	ABS. t=15	ABS. t=20	ABS. t=25	ABS. t=30
69	246	0,094	0,079	0,079	0,066	0,061	0,052	0,048
70	243	0,124	0,1	0,1	0,083	0,076	0,064	0,059
71	240	0,173	0,134	0,134	0,11	0,1	0,084	0,076
72	237	0,243	0,183	0,183	0,15	0,136	0,112	0,102
73	234	0,318	0,236	0,236	0,193	0,174	0,143	0,13
74	231	0,377	0,278	0,278	0,227	0,204	0,168	0,152
75	228	0,4	0,334	0,294	0,241	0,217	0,178	0,161
76	225	0,388	0,338	0,287	0,236	0,213	0,176	0,159
77	222	0,355	0,311	0,267	0,223	0,203	0,17	0,156
78	219	0,32	0,286	0,255	0,224	0,21	0,187	0,178
79	216	0,309	0,287	0,288	0,289	0,288	0,288	0,285
80	213	0,307	0,354	0,428	0,502	0,528	0,568	0,589
81	210	0,424	0,496	0,7	0,904	0,981	1,111	1,157
82	207	0,554	0,627	0,986	1,345	1,488	1,734	1,826
83	204	0,586	0,657	0,995	1,343	1,81	1,711	1,805
84	201	0,521	0,565	0,76	0,955	1,028	1,144	1,191
85	198	0,436	0,459	0,526	0,593	0,611	0,653	0,668
86	195	0,377	0,39	0,386	0,382	0,379	0,376	0,373
87	192	0,353	0,362	0,332	0,302	0,288	0,267	0,257

En la Tabla A.5.2 se presentan los resultados de los medidos a pH 7 para el XIS, Fenton Convencional (pH de reacción 3), Fenton heterogéneo (pH de reacción 3) y Fenton heterogéneo (pH de reacción 5).

Tabla A.5.2. Ensayos espectrales UV-Vis

ID	WL (nm)	XIS	Fenton conv.	Fenton Heter. pH 3	Fenton Heter. pH 5
		Abs	Abs	Abs	Abs
35	348	0	0	0	0
36	345	0	0	0	0
37	342	0	0	0	0
38	339	0	0	0	0
39	336	0	0	0	0
40	333	0	0,01	0,012	0,012
41	330	0,013	0,013	0,029	0,014
42	327	0,023	0,016	0,036	0,018
43	324	0,043	0,023	0,049	0,027
44	321	0,082	0,036	0,075	0,044
45	318	0,149	0,057	0,12	0,074
46	315	0,249	0,09	0,188	0,119
47	312	0,386	0,136	0,281	0,18
48	309	0,541	0,186	0,387	0,25
49	306	0,682	0,234	0,486	0,314
50	303	0,779	0,266	0,555	0,357
51	300	0,804	0,277	0,575	0,371
52	297	0,757	0,265	0,547	0,352
53	294	0,659	0,236	0,482	0,309
54	291	0,53	0,197	0,397	0,253
55	288	0,402	0,157	0,308	0,195
56	285	0,288	0,121	0,231	0,143
57	282	0,197	0,093	0,167	0,101
58	279	0,132	0,072	0,121	0,071
59	276	0,086	0,058	0,09	0,051
60	273	0,057	0,049	0,07	0,038
61	270	0,041	0,043	0,058	0,03
62	267	0,032	0,04	0,053	0,026
63	264	0,03	0,039	0,051	0,026
64	261	0,034	0,039	0,053	0,027
65	258	0,041	0,042	0,059	0,031
66	255	0,052	0,045	0,066	0,036
67	252	0,066	0,049	0,076	0,043
68	249	0,083	0,054	0,088	0,051
69	246	0,104	0,061	0,103	0,061
70	243	0,136	0,071	0,125	0,075
71	240	0,187	0,087	0,16	0,099

Tabla A.5.2. Continuación

ID	WL (nm)	XIS	Fenton conv.	Fenton Heter. pH 3	Fenton Heter. pH 5
		Abs	Abs	Abs	Abs
72	237	0,261	0,112	0,211	0,134
73	234	0,34	0,139	0,268	0,172
74	231	0,403	0,162	0,313	0,203
75	228	0,428	0,174	0,333	0,218
76	225	0,415	0,176	0,328	0,215
77	222	0,378	0,171	0,307	0,2
78	219	0,334	0,17	0,287	0,182
79	216	0,298	0,189	0,294	0,169
80	213	0,281	0,257	0,368	0,169
81	210	0,29	0,383	0,529	0,185
82	207	0,322	0,514	0,698	0,211
83	204	0,366	0,542	0,728	0,233
84	201	0,404	0,476	0,623	0,246
85	198	0,424	0,404	0,502	0,255
86	195	0,422	0,375	0,433	0,261
87	192	0,419	0,391	0,423	0,27