





CARRERA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AMBIENTAL

"DEGRADACIÓN DEL FENOL CON MICROBURBUJAS DE

OXÍGENO GENERADAS POR ELECTRÓLISIS"

Tesis para optar el título profesional de:

INGENIERA AMBIENTAL

Presentado por: Katerin Brillit Quiroz Pinto (0000-0001-9343-2897)

Asesor: Elvito Fabián Villegas Silva (0000-0001-9783-1641)

Lima – Perú

2023







ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

Lima, 12 de julio del 2023.

Los integrantes del Jurado de tesis:

Presidente: Dr. Noé Ordóñez Machicao	
Miembro: Mg. Olga Vadimovna Kostenko	
Miembro: Mg. Catherine Mariela Coronado León	

Se reúnen para evaluar la tesis titulada:

"DEGRADACIÓN DEL FENOL CON MICROBURBUJAS DE OXÍGENO GENERADAS POR ELECTRÓLISIS" Presentada por la bachiller:

Katerin Brillit Quiroz Pinto

Para optar el Título Profesional de Ingeniero Ambiental

Asesorada por: Dr. Elvito Fabián Villegas Silva

Luego de haber evaluado el informe final de tesis y evaluado el desempeño del tesista de la carrera de Ingeniería Ambiental en la sustentación, concluyen de manera unánime () por mayoría simple (X) calificar a:

Tesista: Katerin Brillit Quiroz Pinto			Nota (en letras): 16 (DIECISÉIS)		1
Aprobado () Aprobado - Muy buena (X)		Aprobado Sobresalient	e() -	Desaprobado ()	

Los miembros del jurado firman en señal de conformidad.

Dr. Noé Ordóñez Machicao Presidente

Mg. Catherine Mariela Coronado León Miembro 2

hoch -

Mg. Olga Vadimovna Kostenko Miembro 1



Dr. Elvito Fabián Villegas Silva Asesor

т	//(511)61067
informes@	cientifica.edu,
	cientifica edu





ANEXO: FORMATO DE DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD DE CONTENIDO DE INFORME FINAL DE TESIS O TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

UNIVERSIDAD CIENTÍFICA DEL SUR

DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD DE CONTENIDO DE INFORME FINAL DE TESIS / TRABAJO DE INVESTIGACIÓN¹

Lima, 17 de julio del 2023

Señor, Dr. Carlos Zavalaga Reyes

Director General de Investigación, Desarrollo e Innovación Universidad Científica del Sur <u>Presente</u>. –

De nuestra consideración,

Yo: Katerin Brillit Quiroz Pinto, egresada de la carrera de ingeniería ambiental de la Universidad Científica del Sur, en conjunto con el asesor de tesis Dr. Elvito Fabián Villegas Silva, declaramos que este informe final de tesis titulado: **DEGRADACIÓN DEL FENOL CON MICROBURBUJAS DE OXÍGENO GENERADAS POR ELECTRÓLISIS**, sustentado para obtener el título profesional de ingeniera ambiental es original.

Es decir, no contiene plagio parcial ni total, cuando se utilizó información de fuentes externas se reconoció la autoría mediante la adecuada citación y los resultados obtenidos son producto entero de mi (nuestra) investigación y no han sido falseados ni fabricados. Todo esto en cumplimiento del Código de ética en la investigación, Reglamento del Comité de Integridad Científica, Reglamento de Propiedad Intelectual, Normas y procedimientos de los trabajos de investigación para la obtención de títulos profesionales y grados académicos ², que afirmamos conocer en su totalidad.

Por ello, en caso de identificarse alguna situación de plagio, falsificación o fabricación de resultados, nos allanamos al proceso de investigación que establezca la Universidad y las posibles sanciones que pudieran surgir.

Firmamos en conformidad con lo declarado,

Firma tesista

Firma tesista DNI: 75225624

Firma del asesor de tesis DNI: 08110040

¹ En conformidad con la Resolución del Consejo Directivo Nº 084-2022-SUNEDU/CD ² Los documentos están en: <u>https://investigacion.cientifica.edu.pe/reglamentos/</u>

La versión vigente de este documento es la que se encuentra el repositorio de Office 365. Qualquier copia impresa se considera copia NO CONTROLADA y se debe verificar su vigencia.

1

INFORME DE REVISIÓN DE ORIGINALIDAD

Título del documento evaluado. Degradación del fenol con microburbujas de oxígeno generadas por electrólisis

Autores. Katerin Brillit Quiroz Pinto.

Mecanismo de revisión de originalidad. Evaluación con Turnitin (ID 2140046783).

Resultado de la evaluación. 6%

Revisado por. Magaly Kelly Guerrero Huaracallo.

Comentarios sobre la revisión. Filtros usados: excluir fuentes de menos de 12 palabras.

Deg	radación d	el fenol		
INFORM	IE DE ORIGINALIDAD			
6 INDICE	% E DE SIMILITUD	6% FUENTES DE INTERNET	3% PUBLICACIONES	4% TRABAJOS DEL ESTUDIANTE
FUENTE	S PRIMARIAS			
1	choob.na Fuente de Inter	arod.ru		1 %
2	idoc.pub Fuente de Inter	net		1 %
3	cybertes Fuente de Inter	is.unmsm.edu.p	e	1 %
4	standard Fuente de Inter	<mark>s.iteh.ai</mark>		<1%
5	WWW.TSC. Fuente de Inter	.org		<1%
6	CORE.AC.L Fuente de Inter	<mark>lk</mark> net		<1 %
7	Submitte Trabajo del est	ed to British Inte	rnational Sch	¹⁰⁰¹ < 1 %
8	Submitte Trabajo del est	ed to University	of Leeds	<1 %
9	Submitte Trabajo del est	ed to University	of Oklahoma	<1%





DEDICATORIA

A mi familia por su apoyo incondicional en todo momento, mi motivo a seguir adelante. Especialmente a mi tía Betzabeth y mi abuela Rosa, quienes me acogieron durante toda mi vida universitaria, por su paciencia y amor. A mis padres Iris y Gelmer, quienes me brindaron su confianza, cariño y apoyo.

Al Dr. Elvito Villegas y Henry León, quienes fueron parte esencial en el desarrollo de la investigación.

Esto va dedicado a ustedes.





AGRADECIMIENTOS

A mi familia por brindarme su apoyo incondicional, la paciencia y sacrificio para salir adelante durante todo este tiempo.

A los docentes que me guiaron y apoyaron. En especial, agradecer al Dr. Elvito Villegas por toda su dedicación, tiempo, paciencia, apoyo y brindarme la oportunidad de iniciar con la idea de este proyecto.

A mis amigos y compañeros que de alguna u otra manera me brindaron sus aportes. Especialmente a Henry León Berna, por su apoyo y tiempo dedicado en el desarrollo del proyecto. Sin perder las esperanzas en mí y darme ánimos en todo momento.

Al Dr. Américo Guevara Pérez, Rector de la Universidad Nacional Agraria La Molina (UNALM), por permitirme desarrollar la parte experimental de la investigación en las instalaciones del Laboratorio Q-1 del Departamento Académico de Química. Así mismo, agradecer a los técnicos de laboratorio por su ayuda desinteresada en el proceso.

Muchas gracias a todos ustedes por el apoyo para hacer posible este proyecto.





ÍNDICE GENERAL

RES	UME	N
I.	PLA	NTEAMIENTO DEL PROBLEMA 13
II.	MAI	RCO TEÓRICO 15
	2.1.	Antecedentes de investigación15
	2.2.	Bases teóricas
		2.2.1. Fenol
		2.2.2. Efectos del fenol
		2.2.3. Métodos empleados para la degradación de fenol 19
		2.2.4. Electrólisis del agua 21
		2.2.5. Microburbujas
		2.2.6. Celda electrolítica
		2.2.7. Rutas de degradación del fenol por electrólisis
		2.2.8. Método 4-aminoantipirina
		2.2.9. Cinética
		a. Cinética de primer orden
		b. Cinética de segundo orden
III.	OBJ	ETIVOS
	3.1.	Objetivo general
	3.2.	Objetivos específicos
IV.	MET	TODOLOGÍA
	4.1.	Materiales empleados



		4.1.1. Materiales
		4.1.2. Reactivos
		4.1.3. Equipos
	4.2.	Diseño experimental
		4.2.1. Equipo del sistema de electrólisis
		4.2.2. Muestra Patrón y muestras problema del fenol
		4.2.3. Operación del sistema de electrólisis y toma de muestras
	4.3.	Método de análisis
		4.3.1. Método colorimétrico 4-aminoantipirina
		4.3.2. Análisis cinético
		4.3.3. Análisis estadístico
	4.4.	Aspectos éticos
V.	RES	ULTADOS
	5.1.	Barrido espectral
	5.2.	Curva de calibración
	5.3.	Comportamiento de la degradación de fenol en ensayos experimentales 41
		5.3.1. Concentración 1.0 mg/L
		5.3.2. Concentración 0.8 mg/L
		5.3.3. Concentración 0.4 mg/L
		5.3.4. Concentración 2.0 mg/L
		5.3.5. Concentración 3.0 mg/L
	5.4.	Análisis estadístico 45
		Pág. 7





		5.4.1. Verificación de supuestos	,
		a. Efectos de la concentración sobre la cantidad degradada de	l
		fenol49)
		b. Efectos del tiempo sobre la cantidad degradada del fenol 50)
		c. Efectos del pH sobre la cantidad degradada del fenol 51	
	5.5.	Resultados del análisis cinético)
VI.	DISC	CUSIONES)
	6.1.	Comportamiento de la degradación de fenol en ensayos experimentales 52)
	6.2.	Efectos del tiempo sobre la cantidad degradada del fenol	;
	6.3.	Efectos del pH sobre la cantidad degradada del fenol	ŀ
	6.4.	Resultados del análisis cinético 55	;
VII.	CON	ICLUSIONES)
VIII.	REC	OMENDACIONES	,
IX.	REF	ERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 57	,
X.	ABR	EVIATURAS	
XI.	ANE	XO	;

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Nomenclatura y estructura química de los compuestos fenólicos	18
Figura 2. Comportamiento de las burbujas en una solución acuosa	22
Figura 3. Esquematización del proceso de electrólisis en el agua	23
Figura 4. Secuencia de la reacción en la degradación electrolítica del fenol	28



Figura 5. Reacción del fenol para la determinación espectrofotométrica
Figura 6. Gráfico del modelo cinético de orden uno
Figura 7. Gráfico del modelo cinético de segundo orden
Figura 8. Esquema del diseño experimental
Figura 9. <i>Disoluciones de las muestras problema.</i>
Figura 10. <i>Curva de longitud de onda máxima.</i>
Figura 11. Curva de calibración
Figura 12. Curva de degradación del fenol a concentración 1.0 mg/L 42
Figura 13. Curva de degradación del fenol a concentración 0.8 mg/L 43
Figura 14. Curva de degradación del fenol a concentración 0.4 mg/L 43
Figura 15. Curva de degradación del fenol a concentración 2.0 mg/L 44
Figura 16. Curva de degradación del fenol a concentración 3.0 mg/L 45
Figura 17. Prueba de Kolmogorov-Smirnov
Figura 18. Supuesto de normalidad de los errores
Figura 19. <i>Prueba de Levene</i>
Figura 20. <i>Supuesto de varianza constante.</i> 47
Figura 21. Evaluación de la cantidad degradada del fenol en función de la concentración
inicial del fenol
Figura 22. Evaluación de la cantidad degradada de fenol en función del tiempo 50
Figura 23. Evaluación de la cantidad degradada de fenol en función del pH 51





ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Impactos negativos del fenol presentes en los diferentes ambientes
Tabla 2. Ventajas y desventajas de métodos de degradación del fenol
Tabla 3. Cantidad de muestras realizadas por tipo de pH, tiempo de tratamiento y
concentración del fenol
Tabla 4. Análisis del tamaño del efecto entre las variables. 48
Tabla 5. Análisis de datos de un ANOVA de tres factores. 48
Tabla 6. Resumen de datos de los modelos cinéticos. 52
ÍNDICE DE ANEXOS
Anexo 1. Materiales empleados
Anexo 2. Equipos empleados
Anexo 3. Reactivos empleados
Anexo 4. Autorización para el ingreso al laboratorio de la UNALM
Anexo 5. Matriz de consistencia
Anexo 6. Matriz de operacionalización de las variables
Anexo 7. Modelo cinético de orden 1
Anexo 8. Modelo cinético de orden 2
Anexo 9. Predicción del efecto de la concentración inicial de fenol Vs la cantidad
degradada de fenol
Anexo 10. Predicción del efecto del tiempo de tratamiento Vs la cantidad degradada de
fenol
Anexo 11. Predicción del efecto del pH Vs la cantidad degradada de fenol



RESUMEN

El fenol es considerado como uno de los compuestos orgánicos más tóxicos por su baja tendencia a biodegradarse, permaneciendo en el ambiente y conservando su carácter nocivo. Debido a su complejidad en la degradación, se utilizó un tratamiento con microburbujas de oxígeno (O₂) generadas por electrólisis. El tratamiento fue evaluado con cinco concentraciones de fenol (1.0 M, 0.8 M, 0.4 M, 2.0 M y 3.0 M), cuatro valores de pH (2.0, 2.5, 3.0 y 3.5) en un volumen de 500 mL. Los electrodos de acero inoxidable (AI-304) y carbono fueron conectados a una fuente de energía de 12V y 40A. Se extrajeron dos muestras experimentales por cada tiempo de tratamiento de 1 a 30 min. El análisis cinético fue evaluado con tres concentraciones de fenol (1.0 M, 0.4 M y 2.0 M) en un intervalo de 1 a 20 min. La degradación del fenol fue cuantificada por análisis fotométrico método colorimétrico 4-aminoantipirina. Se realizó un análisis estadístico ANOVA de tres factores, permitiendo demostrar que el tamaño del efecto de la variable "concentración inicial del fenol" es mayor con un 76%, la degradación máxima fue de 70.8% (concentración inicial del fenol 3.0 mg/L, pH 2 y tiempo de 30 min). Concluyendo que el sistema de microburbujas de O₂ generadas por electrólisis se presenta como un tratamiento eficiente en la degradación del fenol.

Palabras claves: Fenol, degradación, microburbujas, electrólisis, electrodos.





ABSTRACT

Phenol is considered one of the most toxic organic compounds due to its low tendency to biodegrade, remaining in the environment and conserving its harmful nature. Due to its complexity in degradation, a treatment with oxygen microbubbles (O₂) generated by electrolysis was obtained. The treatment was evaluated with five concentrations of phenol (1.0 M, 0.8 M, 0.4 M, 2.0 M and 3.0 M), four pH values (2.0, 2.5, 3.0 and 3.5) in a volume of 500 mL. The stainless steel (AI-304) and carbon electrodes were connected to a 12V and 40A power source. Two experimental samples were extracted for each treatment time of 1 to 30 min. The kinetic analysis was evaluated with three concentrations of phenol (1.0 M, 0.4 M and 2.0 M) in an interval of 1 to 20 min. Phenol degradation was quantified by photometric analysis, 4-aminoantipyrine colorimetric method. A three-factor ANOVA statistical analysis was performed, which allowed demonstrating that the effect size of the variable "initial concentration of phenol" is greater with 76%, the maximum degradation was 70.8% (initial concentration of phenol 3.0 mg/L, pH 2 and time of 30 min). Concluding that the O2 microbubbles system by electrolysis is presented as an efficient treatment in the degradation of phenol.

Keywords: Phenol, degradation, microbubbles, electrolysis, electrodes.



I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El incremento de la población en el sector urbano, comercial e industrial demanda un mayor consumo hídrico con tendencia en función del tiempo al agotamiento de los recursos naturales (Hernández, 2015). Sin una política consensuada de la reutilización de efluentes, los recursos hídricos permanecen altamente contaminados, mayormente por compuestos orgánicos, donde el fenol es considerado como un contaminante prioritario por la US–EPA, debido a su baja solubilidad y alta toxicidad en el agua. (Rivera, 2010; Cifuentes, 2017; Medel, 2013). El fenol puede ser producido tanto por fuentes naturales como por actividades humanas. Desafortunadamente las industrias carboníferas y petroquímicas generan grandes cantidades de contaminantes orgánicos, principalmente, hidrocarburos aromáticos, aceites y grasas, metales pesados, sulfuros, amoníaco y compuestos fenólicos, afectando el equilibrio ecosistémico (Hinostroza, Montes & León, 2022). Las industrias pueden llegar a expulsar alrededor del 26.3% de fenol en el aire, el 73.3% en los cuerpos de agua y alrededor del 0.4% en el suelo y sedimentos acuáticos (Mohan, Prakash, & Behari, 2004). Los efluentes generados por las industrias químicofarmacéuticas, tintorerías, conversión de carbón y refinería, presentan una concentración molar de 17 M, 129 M, 6000 M y 20-200 M de fenol, respectivamente (Eguía, 2004).

En el Perú, el fenol forma parte esencial en la línea productiva de plásticos, tintes, pinturas, desinfectantes e insecticidas (Hinostroza, Montes & León, 2022), siendo uno de los compuestos orgánicos más empleados en las cadenas industriales peruanas como el sector petroquímico, textil, metalúrgico y farmacéutico (Camacho, 2009; Papadimitriou, Samaras & Sakellaropoulos, 2009; Justiz *et al.*, 2014). Las industrias peruanas extractivas (gas, minería y petróleo) son importantes para el desarrollo económico por su aporte al producto bruto interno. Sin embargo, dichas actividades generan derrames de hidrocarburos con contenido de fenol, contaminando el ecosistema acuático (Rivera,



2010; Cifuentes, 2017). Según Guevara, Obando & Segura (2019), a raíz del derrame de hidrocarburos ocurrido en la quebrada Cuninico, las comunidades afectadas recibieron capacitaciones para una correcta desinfección del agua, mediante el empleo de cloro. Al combinar el agua contaminada con hidrocarburos que contienen fenoles con el cloro, se produce otro elemento químico denominado clorofenol, que es aún más tóxico que los propios fenoles (Conant y Fadem, 2011; Urteaga *et al.*, 2019).

Ante dicha problemática, surge la necesidad de implementar tratamientos evaluando factores económicos, la factibilidad de la reutilización del agua, los márgenes de aplicabilidad y eficiencias de procesos (Qin *et al.*, 2022; Forero, Ortiz & Rios, 2005). Los tratamientos físicos más relevantes para la degradación del fenol, son por floculación (Wen *et al.*, 2015; Yang et al., 2013) y adsorción (Indrawirawan et al., 2015; Ramírez, Martínez & Fernández, 2013). Dichos procedimientos presentan riesgos por su baja eficiencia en la degradación del fenol y su alto costo operativo (Malakootian & Reza, 2018). Los métodos biológicos dieron como resultado una baja eficiencia en la degradación, o en otros casos, degradación incompleta del fenol, representando un alto costo para el tratamiento de dicho contaminante (Kokabian, Bonakdarpour & Fazel, 2013).

Los resultados obtenidos en la investigación realzada por Li, Takahashi & Chiba (2009), fueron eficientes para el tratamiento del fenol con microburbujas colapsadas de aire, O_2 y N_2 , utilizando una bomba centrífuga, un tanque que contiene la disolución y una boquilla generadora de microburbujas. Debido a estas características, el objetivo de la presente investigación es evaluar la degradación del fenol con microburbujas de O_2 generadas por electrólisis.





II. MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes de investigación

Alves et al. (2004) investigaron la influencia de la composición del ánodo de electrodos tipo DSA en la oxidación electrocatalítica de fenol en medio neutro, bajo condiciones de la voltamperometría cíclica (CV). Emplearon técnicas de HPLC y TOC para cuantificar los productos formados durante la electrólisis, los resultados demostraron que al emplear el electrodo Ti/Ir_{0.7}Ti_{0.3}O₂ se obtuvo una eliminación máxima de 97% de fenol en 2 horas de tratamiento, demostrando que dicho electrodo es de alto rendimiento, considerando el electrodo con mayor eficiencia en la degradación de fenol en comparación con los otros materiales los cuales tardarían hasta 5 horas para lograr dicha tasa de degradación y referente a la eliminación de TOC el rendimiento obtenido fue del 80%. Entre los compuestos identificados por la degradación del fenol, predomina la benzoquinona formada en la primera hora del proceso electrolítico y se consume gradualmente a medida que avanza el tratamiento, los ácidos málico, maleico y malónico fueron identificados como subproductos de la oxidación de fenol.

En la investigación realizada por Cuadra et al. (2016) se utilizó un ánodo de Carbón Vítreo Reticulado (CVR), un cátodo AI-316 y con un electrodo de referencia comercial Ag/AgCl, saturado en KCl. Dichos electrodos fueron conectados a una fuente de energía con potencial de 2.5V e intensidad de corriente de 500mA. Concluyendo que se degradó el 18.4% de fenol en 30 minutos a aplicando una corriente de 0.7 mA/cm² a pH 6.36.

Li *et al.* (2005) evaluaron las vías de degradación del fenol y los mecanismos de reacción de tres electrodos. Emplearon titanio recubierto por dióxido de estaño y dopado con antimonio (Ti/SnO₂-Sb), titanio recubierto por dióxido de rutenio (Ti/RuO₂) y Platino (Pt) quienes cumplieron la función de ánodos y las placas de acero inoxidable como cátodos.



Fueron conectados a una fuente de alimentación de hasta 20 V con una distribución de 4.6 V para cada celda. Para una prueba de electrólisis colocaron 80 mL de una disolución de fenol a una concentración predeterminada (100 o 490 mg/L) con Na 0.25N como el electrolito. Obteniendo resultados favorables en los tres tipos de ánodos. El fenol fue oxidado rápidamente por el Ti/SnO₂-Sb, ya que su concentración disminuyó de 490 mg/L a cero después de 5 horas de tratamiento. Mientras que en los otros dos ánodos las velocidades de degradación del fenol fueron mucho más lentas. El tiempo para la remoción completa del fenol fue de 18 horas para el ánodo de Pt y 36 horas para el de Ti/RuO₂.

Li, Takahashi & Chiba (2009), estudiaron la efectividad de la aplicación de microburbujas colapsadas de aire, oxígeno y nitrógeno para el tratamiento de efluentes con contenido de fenol. Comprobando que, el colapso de las microburbujas en un tiempo de tratamiento de 2 horas a pH 2.3, reduce el fenol a 83%, 59% y 36%, empleando microburbujas de oxígeno, aire y nitrógeno, respectivamente. La constante de velocidad de reacción (K) de las microburbujas de oxígeno fue mayor (1.6 H⁻¹), ajustándose al modelo cinético de pseudoprimer orden.

Yusuf & Savaş (2006), evaluaron la oxidación electroquímica del fenol en un reactor de placas paralelas con cuatro compartimentos y con volumen total de 270 mL. Cada compartimento tenía cuatro ánodos y cuatro cátodos, todos los electrodos de titanio recubierto de óxido de metal mixto de rutenio (Ti/TiO₂-RuO₂), logrando obtener hasta un 94.5% de degradación de fenol presente en efluentes de refinería y una remoción de 74% del contenido de DQO.





2.2. Bases teóricas

2.2.1. Fenol

El hidróxibenceno (C_6H_6O) conocido como fenol, es un compuesto orgánico que se caracteriza por presentar un anillo aromático unido a un grupo hidroxilo (Rivera, 2010). En los compuestos fenólicos se incluyen también los polihidroxibencenos, nitrofenoles, clorofenoles y alquilfenoles (Figura 1). Éste compuesto fue descubierto por Runge, F. en 1834, como una mezcla impura denominada "carbón–aceite–ácido", obtenida a partir del alquitrán de hulla. En 1841 Laurent, A. obtuvo el fenol básico en estado puro y Gerhardt, Ch. en 1843 lo denominó con el nombre de fenol. Una pequeña cantidad de dicho compuesto puede formar una disolución acuosa, evaporándose más lentamente en comparación del agua. Puede detectarse por el olor y sabor a bajas concentraciones. Así mismo, tiene carácter corrosivo, inflamable y explosivo (IUPAC, 2020).

Caracterización sistemática de la IUPAC

Estructura química:

Fórmula semidesarrollada	:
Fórmula molecular	:
Denominación de la IUPAC	:
Nombre comercial	:
Masa molar	:
Estado de agregación (sólido), forma pura	:
Punto de fusión	:
Solubilidad en agua	:
Densidad	:
Pictogramas de peligrosidad	



C ₆ H ₅ OH
C ₆ H ₆ O
Fenol
Fenol, hidroxibenceno
94.11 g/mol (u)
Incoloro - Color blanco cristalino
40.5°C
8.3 g/100 mL (20°C)
1070 kg/m ³





Figura 1



Nomenclatura y estructura química de los compuestos fenólicos.

Fuente: Adaptada de Molina (2010).

2.2.2. Efectos del fenol

La exposición del fenol representa un alto riesgo que afecta tanto a la salud de la población como a los ecosistemas acuáticos (Rivera, 2010; Cifuentes, 2017). En este contexto, la Tabla 1 muestra los impactos negativos del fenol.

Tabla 1

Impactos negativos del fenol.

	Efectos	Fuente
Ecosistema acuático	Efectos En aguas cloradas provoca la formación de clorofenoles, el cual presenta un olor y sabor desagradable. En el caso de moluscos, anélidos, equinodermos, peces y crustáceos, los valores mínimos de concentración del fenol se encuentran entre 3 y 7 mg/L. El fenol puede llegar a inhibir los microorganismos, evitando que éste y otros contaminantes puedan ser degradados. El Decreto Supremo N° 004-2017- MINAM, establece que los lagos y ríos deben mantenerse en valores fenólicos por debajo de 2.56 mg/L, mientras que los ecosistemas marino-costeros no deben superar las 5.8 mg/L.	Fuente (Hidalgo, 2021; Abreu <i>et al.</i> , 2016; Albán, 2014; Osorio & Sandino, 2012).



	Efectos	Fuente
Salud	Cuando el fenol puro entra en contacto con la piel y ojos, provoca quemaduras profundas. La inhalación del fenol puede causar irritación del tracto respiratorio. La ingesta provoca efectos como acidosis metabólica, necrosis, afecciones cardiovasculares, efectos neurológicos y cianosis. Puede provocar la muerte con una dosis mínima de aproximadamente 140 mg/kg de peso corporal. El Decreto Supremo N° 004-2017-MINAM, establece que las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable con contenido de fenol mayor a 0.003 mg/L no pueden llegar a ser potabilizadas por desinfección. La ATSDR (2008), indica que la US–EPA determinó que la exposición del fenol en agua potable causa efectos adversos a concentraciones de 6 mg/L (6.4×10^{-5} M) por 10 días en niños o permanentemente a 2 mg/L (2.3×10^{-7} M). Así mismo, la US–EPA con la IARC, determinaron que el fenol no se clasifica como cancerígeno.	(ATSDR, 2008; Hidalgo, 2021; Muñoz & Paredes, 2014; García, 2007; D. S. N° 004- 2017- MINAM, 2017).
Fauna	En dosis de 100 mg/kg por día y 40 mg/kg por día o más, se presentan efectos en animales como daño en hígado y riñones, respectivamente. También se presentan efectos negativos en el sistema respiratorio y retraso del crecimiento. En conejillo de indias, la inhalación de niveles altos de fenol por varias semanas produce parálisis, lesiones graves del corazón y hasta la muerte. La ingesta de agua con concentraciones altas de fenol produce incoordinación y temblores musculares.	(ATSDR, 2008).

2.2.3. Métodos empleados para la degradación de fenol

En respuesta al aumento de la demanda ambiental resulta relevante degradar dicho compuesto orgánico mediante tratamientos adecuados, tendientes a reducir los efectos sobre el ambiente y mejorar las condiciones de vida en los diferentes ecosistemas (Wang *et al.*, 2016). Los tratamientos convencionales no son del todo viables debido a que presentan problemas de baja eficiencia, alto costo y en algunos casos el uso de sustancias químicas dañinas para la salud y el ambiente (Tabla 2).





Tabla 2

Método	Ventajas	Desventajas	Fuente
Adsorción	 Mayormente aplicados en procesos de descontaminación. Se puede reducir la concentración del contaminante en el efluente. 	 Elevados costos en la obtención de materiales adsorbentes. Considerables pérdidas del material adsorbente en cada ciclo operativo. Elevados costos de regeneración. 	(Indrawirawan <i>et al.</i> , 2015; Ramírez, Martínez & Fernández, 2013; Khalid <i>et al.</i> , 2004).
O3/H2O2	 Se obtienen niveles altos de recuperación del fenol. Se puede alcanzar a obtener niveles altos de mineralización. 	 El Ozono y el peróxido de hidrógeno son sustancias tóxicas y son de uso restringido. Su implementación no es tan recomendada en presencia de concentraciones altas del contaminante. 	(Muñoz & Paredes, 2014).
Fenton	Proceso económico.	 Mineralización incompleta del contaminante. Genera lodos Requiere combinar otro método para lograr la remoción completa del contaminante. 	(Ainhoa, Chica & Pañuela, 2014; Hernández, 2015; López <i>et</i> <i>al.</i> , 2017).
Foto- Fenton	 Método eficiente con altos porcentajes de degradación. 	 Elevados costos de operación por consumo energético. 	(Hernández, 2015; López <i>et</i> <i>al.</i> , 2017).
Ozonización	 Presenta bajos costos de operatividad. Poderoso oxidante. Método muy conocido y aplicado. 	 Mineralización incompleta del contaminante. La adquisición presenta costos elevados. Problemas en la transferencia de materia. 	(Ramírez <i>et</i> <i>al.</i> , 2016).

Ventajas y desventajas de métodos de degradación del fenol.



En este contexto, la aplicación de las microburbujas de O_2 generadas por electrólisis, se convierte en un método viable y prometedor para la degradación del fenol presente en efluentes.

2.2.4. Electrólisis del agua

La electrólisis en condición atmosférica (1 atm y 25°C) requiere gran cantidad de energía eléctrica continua de una fuente externa para alcanzar su energía de activación, induciendo una reacción de óxido – reducción que no es espontánea. Para formar O₂ (g) y H₂ (g) requiere como mínimo 474.26 kJ de la energía libre de Gibbs que representa el trabajo mínimo necesario para que el proceso electrolítico se inicie. La electrólisis se restringe por efecto de la ionización y conductividad (5.5 x 10^{-2} µs/cm) del agua, por contener bajas concentraciones de iones H⁺ = 1.0×10^{-7} M y (OH)⁻ = 1.0×10^{-7} M. Siendo necesario utilizar un electrolito (sal, ácido o base) para iniciar el proceso electrolítico de descomposición del agua (Rodríguez & Marín, 1999; Brown *et al.*, 2012; Martínez & Ramírez, 2017; Vermeersch, 2018).

2.2.5. Microburbujas

Las microburbujas se distinguen por tener un diámetro menor a 50 µm. Su largo estancamiento en la disolución hace que las diminutas burbujas se contraigan y colapsen antes de alcanzar la superficie (Figura 2), bajo fuertes condiciones ácidas y sin ningún estímulo dinámico como ultrasonido o una gran diferencia de presión (Takahashi, Shirai & Sugawa, 2021). Causando la generación de radicales libres, esta propiedad permite que las pequeñas burbujas puedan tener aplicaciones prácticas en el tratamiento de efluentes (Tsuge, 2014; Agarwal, 2001; Takahashi, Shirai & Sugawa, 2021).





Figura 2



Comportamiento de las burbujas en una solución acuosa.

Fuente: Adaptada de Takahashi, Shirai & Sugawa (2021).

2.2.6. Celda electrolítica

La celda electrolítica (Figura 3) es un sistema impulsado por una fuente externa de energía eléctrica, generando una reacción de electrólisis que le permite actuar como una bomba continúa de electrones. El ánodo, es el electrodo en donde se efectúa el proceso de oxidación cediendo electrones, mientras que en el cátodo se efectúa el proceso de reducción aceptando los electrones cedidos por el ánodo (Rodríguez & Marín; 1999; Brown *et al.*, 2014; Vermeersch; 2018).

Ánodo: Presenta la semirreacción de oxidación, genera electrones y tiene carga positiva

(+). La semirreacción del agua es:

 $2 \operatorname{H}_2 \mathbf{0} (\boldsymbol{\ell}) \longrightarrow \mathbf{0}_2 (g) + 4 \operatorname{H}^+(\operatorname{ac}) + 4 e^{-1}$

Cátodo: Presenta la semirreacción de reducción, aceptando electrones y tiene carga negativa (–). La semirreacción del agua es:





$$2 \operatorname{H}_2 \mathbf{0} (\ell) + 2 e^{-} \longrightarrow \operatorname{H}_2 (\mathbf{g}) + 2 (\mathbf{0H})^{-} (\operatorname{ac})$$

La reacción total generada en la celda electrolítica es:

$$H_2 \mathbf{0} (\ell) + Energía \longrightarrow H_2(g) + \frac{1}{2} \mathbf{0}_2(g)$$

Figura 3

Esquematización del proceso de electrólisis en el agua.



La electrólisis resulta favorable para el tratamiento de los efluentes industriales empleando electrodos. Entre los electrodos más utilizados se encuentran el Ti/RuO², Ti/SnO²-Sb (Li *et al.*, 2005; Santos *et al.*, 2007), Ti/IrO² (Chatzisymeon *et al.*, 2010), Ti/TiO² (López *et al.*, 2011) o diamantes dopados con boro (DDB) (Clemátide & Panizza, 2021; Yavuz, Koparal & Öğütveren, 2010). Al emplear electrodos de Ti/TiO²-RuO², se logra obtener hasta un 94.5% de degradación de fenol presentes en efluentes de refinería y una remoción de 74% del contenido de DQO (Yusuf & Savaş, 2006). En la investigación realizada por Panizza, Solisio & Cerisola (1999), lograron obtener una remoción de 99.53% de fenol y un 96.04% en DQO, en un tiempo de 40 minutos y aplicando una corriente de 5 mA/cm², al aplicar rutenio mezclado con óxidos metálicos (Ru-MMO) en una muestra simulada de efluentes de refinería. Dichos electrodos resultan ser materiales con mayor rendimiento en el proceso de degradación del fenol y remoción



de DQO (Cañizares *et al.*, 2006). La aplicación de los electrodos indicados resulta muy costosa, debido a los elevados precios de dichos materiales.

En el diseño del equipo de electrólisis puede ser necesaria la combinación de diversos materiales metálicos dentro de un mismo componente. Al estar en contacto dos metales de diferentes potenciales en un electrolito conectados a una fuente de energía, puede dar lugar a un flujo de electrones del ánodo y cátodo. La corrosión en el ánodo se acelera durante el periodo del proceso (Euro Inox, 2011). Por esta razón, resulta necesario evaluar el rendimiento y eficiencia de otros materiales más accesibles y económicos. Según lo mencionado por Ortez & Parada (2008), el carbón se presenta como un material adecuado para ser empleado como ánodo en el proceso de la electrólisis, debido a que es buen conductor y es resistente a las reacciones anódicas, compartiendo propiedades semejantes al platino, grafito y otros metales nobles. El acero inoxidable es básicamente la aleación de fierro-cromo. El acero inoxidable (AI-304) es el más usado por las industrias debido a que contiene 8% de níquel y 18% de cromo, con un contenido de 0.08% de carbono. Siendo indispensable la presencia de dichos compuestos, ya que al emplearse como cátodo, le otorga mayor resistencia a la corrosión (Cuara, 2006; López, 2012).

2.2.7. Rutas de degradación del fenol por electrólisis

Se considera que los compuestos orgánicos en disoluciones acuosas se pueden oxidar en un ánodo mediante transferencia directa de electrones e indirecta de átomos de oxígeno (Kirk *et al.*, 1985; Rodgers, Jedral & Bunce, 1999; Polcaro *et al.*, 1999; Chiang, Chang & Wen, 1995; Iniesta *et al.*, 2001; Qin *et al.*, 2022).

En la transferencia directa de electrones los compuestos orgánicos se adsorben en la superficie del ánodo y ceden electrones al ánodo. Generando la degradación del fenol en el ánodo activo por efecto de la fracción de transferencia de masa a una concentración



baja de fenol ($0.5 \ge 10^{-4}$ M a $2 \ge 10^{-3}$ M) y para la fracción de electro oxidación a una concertación alta en fenol ($5 \ge 10^{-3}$ M). Donde la reacción de evolución de oxígeno anódico tiende a promover la degradación del fenol a través de una mayor eficiencia de transferencia de masa (Qin *et al.*, 2022).

$(Fenol) \ adsorbido \ en \ el \ ánodo \ \longrightarrow \ CO_2 \ + \ H_2O \ + \ n \ e^-$

La transferencia indirecta de átomos de oxígeno definidos como radicales de oxígeno y caracterizados como radicales hidroxilo (•OH⁻), se generan a partir de la electrólisis del agua, presentándose como un mecanismo de oxidación fundamental en el proceso de electrólisis del fenol (Comninellis, 1994; Iniesta *et al.*, 2001; Li *et al.*, 2002; Qin *et al.*, 2022). Permitiendo llegar a mineralizarse (Durán, Monteagudo & Amores, 2008) o en algunos casos, se llegan a formar productos menos tóxicos (Linares *et al.*, 2011; Bolton *et al.*, 2001; Comninellis *et al.*, 2008).

La generación de radicales hidroxilo en la superficie del electrodo anódico se puede expresar considerando el ánodo en la reacción (Comninellis, 1994; Qin *et al.*, 2022):

Los radicales hidroxilo reaccionan directamente con las moléculas de fenol adsorbidas sobre el ánodo o en sus proximidades para provocar la reacción de oxidación:

Ánodo [•OH⁻] + Fenol \longrightarrow CO₂ + H₂O

Los radicales hidroxilo reaccionan entre sí formando oxígeno molecular para completar la electrólisis de las moléculas de agua (Comninellis, 1994; Qin *et al.*, 2022):

 $2 \text{ Anodo } [\bullet OH^{-}] \longrightarrow 2 \text{ anodo } + O_2 + 2H^{+} + 2 e^{-}$

La pérdida de energía, en la degradación del fenol por electrólisis es provocada por el desprendimiento de oxígeno anódico. Reduciendo la eficiencia del proceso para la



oxidación electrolítica tanto directa como indirecta. Al usar un ánodo de carbono con un alto potencial de evolución de oxígeno, permite disminuir la pérdida de energía no deseada para la generación de oxígeno (Kötz, Stucki & Carcer, 1991; Stucki *et al.*, 1991; Qin *et al.*, 2022).

Oxidación completa del fenol (Massa et al., 2018):

 $C_6H_5OH + 7O_2 \longrightarrow 6 CO_2 + 3 H_2O \qquad (28 e^{-})$

El mecanismo de degradación del fenol por oxidación electrolítica tiene una amplia tradición y es complejo (Comninellis & Pulgarin, 1991; Gattrell & Kirk, 1993; Rodgers, Jedral & Bunce, 1999; Andreescu *et al.*, 2003; Baizer & Lund, 1991; Iniesta et al., 2001; Feng & Li, 2003; Qin *et al.*, 2022). El fenol es un ácido excesivamente débil que presenta una constante de ionización ácida de 1.122×10^{-10} (pK = 9.95). Se considera que la oxidación del fenol comienza con una transferencia de electrones que conduce a la reacción del ion C₆H₅O^{1–}, conocido como radical fenoxi o anión (Baizer & Lund, 1991; Qin *et al.*, 2022).

C₆H₅OH + H₂O
$$\xrightarrow{pK=9.95}$$
 C₆H₅O¹⁻ + H₃O¹⁺

La oxidación del fenol por electrólisis en diferentes ánodos, puede seguir diferentes vías de reacción (Figura 4). Las posibles reacciones relacionadas con los radicales fenoxi incluyen acoplamiento radical-radical, desproporción de radicales, eliminación de radicales y oxidación de radicales del catión. Para la benzoquinona ($C_6H_4O_2$) y la hidroquinona ($C_6H_4(OH)_2$) la ruptura del anillo y la polimerización son dos procesos paralelos que ocurren simultáneamente. La polimerización difícilmente es una reacción reversible y presenta alta resistencia a la degradación por electrólisis. Si se rompe rápidamente el anillo se presenta una mínima acumulación de benzoquinona y baja formación de compuestos poliméricos, los que pueden ser adsorbidos en un ánodo de





carbono (Comninellis y Pulgarin, 1991; Tahar y Savall, 1999; Iniesta *et al.*, 2001, Qin *et al.*, 2022). Con el paso del tiempo se han propuesto varios mecanismos para la degradación de las benzoquinonas. Si la benzoquinona se adsorbe en la superficie del ánodo y cede un electrón, entonces el carbono que tiene un doble enlace con el oxígeno será atacado por un radical hidroxilo vecino generado por la electrólisis del agua. Cuando este proceso se repite en la posición para, el anillo podría abrirse y la benzoquinona se descompone en pequeñas moléculas orgánicas como los ácidos carboxílicos (Houk *et al.*, 1998; Baizer & Lund, 1991; Qin *et al.*, 2022).

Se ha sugerido que la ruptura del anillo de la benzoquinona daría como resultado la formación de ácido maleico (C₄H₂O₂(OH)₂) y otro pequeño compuesto orgánico como el eteno (C₂H₄) (Houk *et al.*, 1998; Qin *et al.*, 2022). Con la electrólisis continua, el ácido maléico se reduce primero a ácido succínico (C₄H₄O₂(OH)₂) en el cátodo y se oxida en el ánodo a ácido malónico (C₃H₂O₂(OH)₂) pasando inmediatamente a ácido acético (C₂H₃O–OH). Finalmente, termina su fase degradativa como dióxido de carbono (Houk *et al.*, 1998; Johnson *et al.*, 1999; Iniesta *et al.*, 2001; Feng y Li, 2003; Qin *et al.*, 2022).

También se puede considerar la oxidación de ácido maléico a ácido oxálico, siendo el proceso dominante convirtiéndose rápidamente en ácido oxálico. La oxidación de ácido succínico es considerada la ruta más lenta y por lo tanto menos importante, el ácido oxálico intermedio se oxida fácilmente por oxidación anódica a CO₂ (Feng & Li, 2003; Li *et al*, 2005).

Pág. 27





Figura 4

Secuencia de la reacción en la degradación electrolítica del fenol.



2.2.8. Método 4-aminoantipirina

El método 4-aminoantipirina (4-AATP) se utiliza para determinar el contenido de fenol en aguas crudas y residuales por medio del método fotométrico directo y en muestras de agua potable por medio de la extracción de cloroformo. Se caracteriza por ser un método de aplicación rápida y sencilla, ya que no requiere de instrumental sofisticado (Molina, 2010; Osorio & Sandino, 2012).

El método se basa en la reacción del fenol con 4-AATP a pH 7.9 \pm 0.1 en conjunto con la solución de ferrocianuro de potasio. Cuando la muestra de fenol se condensa con el reactivo 4-AATP y se mezcla con el ferrocianuro de potasio este procede a oxidarse, dando como resultado una solución coloreada a rojo ladrillo llamada imina (Figura 5), que puede ser detectada por un equipo espectrofotométrico a un longitud de onda máxima de 500 nm (Molina, 2010; Osorio & Sandino, 2012).





Figura 5



Reacción del fenol para la determinación espectrofotométrica.

Fuente: Adaptada de Molina, S. (2010).

2.2.9. Cinética

La cinética es el estudio de la rapidez o velocidad con la que se da una reacción química, buscando relacionar con precisión el comportamiento entre la degradación del compuesto vs el tiempo de reacción (Bejarano, 2014). Fonseca & Berrocal (2004) describen que existen diversos modelos cinéticos empleados para la determinación de velocidad de reacción, entre los cuales destacan los siguientes:

a. Cinética de primer orden

Para determinar que el gráfico sea de orden uno, debe visualizarse un gráfico con pendiente recta negativa calculada a través de la siguiente ecuación:

Figura 6

Gráfico del modelo cinético de orden uno.



Nota. In C₀: Logaritmo de la concentración inicial del reactante; In C₁: Logaritmo de la concentración final del reactante; K: Constante de velocidad.





Mientras que el tiempo de vida media es determinado a través de la siguiente ecuación:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln\frac{1}{2}}{k}$$

b. Cinética de segundo orden

Para determinar este orden de reacción, esta debe corresponder a un gráfico con pendiente positiva calculada a través de la siguiente ecuación:

Figura 7

Gráfico del modelo cinético de segundo orden.



Nota. In C₀: Logaritmo de la concentración inicial del reactante; In C: Logaritmo de la concentración final del reactante; K: Constante de velocidad.

Mientras que el tiempo de vida media es determinado a través de la siguiente ecuación:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K C_0}$$

III. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Evaluar la degradación del fenol con microburbujas de O₂ generadas por electrolisis.

3.2. Objetivos específicos

- Analizar el rendimiento en la degradación del fenol mediante el sistema de electrólisis basado en el flujo continuo de microburbujas de O₂.
- Analizar la eficiencia del pH en la degradación del fenol.





• Optimizar el sistema electrolítico para degradar el fenol con un menor tiempo de tratamiento con microburbujas de O₂.

IV. METODOLOGÍA

4.1. Materiales empleados

4.1.1. Materiales

- Lámina de acero inoxidable.
- Pila tipo D.
- Soporte universal.
- Pinza de boca ancha con soporte.
- Pipeta graduada (1 mL, 2 mL y 10 mL).
- Propipeta.
- Papel tissue.
- Fiola (100 mL, 250 mL y 500 mL).
- Varilla.
- Pizeta (100 mL).
- Vaso precipitado de vidrio (50 mL, 100 mL, 250 mL y 1000 mL).
- Frascos de vidrio ámbar (10 mL y 50 mL).
- Cables eléctricos de cobre con pinzas de cocodrilo.
- Vaso de plástico (2oz).

4.1.2. Reactivos

- Fenol puro
- Agua destilada
- HCL 12M
- NaOH 1M





- Hidróxido de amonio 0.5 N
- 4-aminoantipirina
- Ferrocianuro de potasio
- Fosfato monopotásico
- Fosfato dipotásico

4.1.3. Equipos

- Transformador de 40 A y 12 V con 4 entradas.
- Espectrofotómetro Thermoscientific modelo Genesis 150
- Agitador magnético BioSan modelo MSH-300
- Balanza analítica Ohaus Pioneer modelo PX523/E
- pHmetro lab 850

Cabe resaltar que cada muestra fue etiquetada y conservada a 4°C en frascos de vidrio ámbar. Los reactivos 4-AATP, Ferrocianuro de potasio y muestras de fenol deben ser preparados al momento de usarlos.

4.2. Diseño experimental

4.2.1. Equipo del sistema de electrólisis

El esquema de diseño experimental del sistema de electrólisis, presentado en la Figura 8, consistió en una celda conformada por un vaso de precipitado de vidrio de 1000 mL de capacidad, colocado en un agitador magnético BioSan modelo MSH-300, con una agitación mínima constante, permitiendo mantener la homogeneidad en la muestra. Se incorporaron cuatro ánodos de carbón extraídos de pilas de tipo D con una altura de 5.50 cm y un diámetro de 0.08 cm cada una, conectados a cuatro entradas de carga positiva y cuatro cátodos de acero inoxidable (AI-304) con medidas de 5.40 cm de alto y 2.80 cm de ancho cada una, conectados a cuatro entradas de carga negativa. Los electrodos fueron





fijados con pinzas en un soporte universal, permitiendo mantenerlas suspendidas y centradas dentro del vaso de precipitado. Se trató de evitar la interacción entre los electrodos para prevenir una sobrecarga eléctrica que afecta al equipo. El sistema fue conectado a una fuente externa de energía continua (transformador) de 12V y 40A.

Figura 8

Esquema del diseño experimental.



4.2.2. Muestra Patrón y muestras problema del fenol

Las muestras de fenol fueron preparadas y analizadas en el Laboratorio Q-1 del Departamento Académico de Química – Universidad Nacional Agraria La Molina (UNALM). Considerando cinco concentraciones conocidas de fenol (1.0 mg/L; 0.8 mg/L; 0.4 mg/L; 2.0 mg/L y 3.0 mg/L), mencionado por Cuadra, *et al.* (2016). Quienes destacan que las concentraciones de fenol halladas en los efluentes industriales de hidrocarburos se encuentran en una concentración de 0.5 mg/L. Fue necesario calcular la concentración





molar de una muestra patrón, donde se empleó 0.1 g de fenol para hallar el volumen de las muestras problema de cada concentración a experimentar. La expresión para determinar el volumen de las muestras problema es:

$$\mathbf{C}_1 \ge \mathbf{V}_1 = \mathbf{C}_2 \ge \mathbf{V}_2$$

Donde,

- V₁ = Volumen necesario de la disolución concentrada
- C₂ = Concentración molar de la disolución diluida (muestra problema)
- $V_2 = Volumen$ final de la disolución diluida

El replicado experimentalmente se procedió pesando 0.1 g de fenol sólido y puro en una balanza analítica Ohaus Pioneer modelo - PX523/E. Se llevó a una fiola de 100 mL, aforando con agua destilada y homogeneizando durante 30 s para obtener la muestra patrón. Se extrajeron volúmenes de 0.1 mL, 0.2 mL, 0.2 mL, 0.2 mL y 0.3 mL, para realizar las disoluciones en fiolas de 100 mL, 250 mL, 500 mL, 100 mL y 100 mL respectivamente. Aforando con agua destilada y homogeneizando durante 30 s, generando las muestras problema (Figura 9).

Figura 9

Disoluciones de las muestras problema.







4.2.3. Operación del sistema de electrólisis y toma de muestras

Para realizar la generación de microburbujas por electrólisis, se prepararon concentraciones de fenol de 1.0 mg/L, 0.8 mg/L, 0.4 mg/L, 2.0 mg/L y 3.0 mg/L, extrayendo 0.5 mL, 0.4 mL, 0.8 mL, 1.0 mL y 1.5 mL de las muestras problema de 1.064×10^{-5} M, 4.24×10^{-6} M, 8.51×10^{-6} M, 2.13×10^{-5} M y 3.19×10^{-5} M, respectivamente. Colocándolos en un vaso de precipitado de 1.0 L y aforando con agua destilada hasta un volumen de 500 mL. Cada una fue llevada a medio ácido, considerando los estudios realizados por Khalid et al. (2004); Li, Takahashi & Chiba (2009); Durán et al. (2011); Cuizano, Llanos & Navarro (2009); Qin et al. (2022), demostrando que los enlaces del fenol en un medio ácido se rompen con mayor facilidad, presentando una amplia fase de descomposición que se correlaciona con el tiempo de tratamiento con las microburbujas de O₂. El valor del pH fue detectado en un pHmetro lab 850, empleando HCL 12 M hasta alcanzar el pH 2.0, 2.5, 3.0 y 3.5, generando así cuatro muestras contaminadas sometidas al tratamiento por cada concentración de fenol. Durante el tratamiento de cada concentración se procedió a la extracción de dos muestras experimentales de 10 mL cada una, en el transcurso de 1 min, 2 min, 4 min, 6 min, 8 min, 10 min, 20 min y 30 min. Se preparó una muestra blanco para cada pH sin influencia del contaminante, de la cual se extrajo 10 mL en el mismo rango de tiempo (Tabla 3).


Tabla 3

Cantidad de muestras realizadas por cada pH, tiempo de tratamiento y concentración del fenol.

Concentración	Tipo de muestra	pН	Muestras tomadas por cada pH y tiempo de tratamiento							Cantidad de muestras	
inicial del fenol			1 min	2 min	4 min	6 min	8 min	10 min	20 min	30 min	analizadas
	Control		1	1	1	1	1	1	1	1	8
	Experimental 1	2.0	2	2	2	2	2	2	2	2	16
	Control	2.5	1	1	1	1	1	1	1	1	8
0.4	Experimental 2		2	2	2	2	2	2	2	2	16
0.4 mg/L	Control	3.0	1	1	1	1	1	1	1	1	8
	Experimental 3		2	2	2	2	2	2	2	2	16
	Control		1	1	1	1	1	1	1	1	8
	Experimental 4	3.5	2	2	2	2	2	2	2	2	16
	Control		1	1	1	1	1	1	1	1	8
	Experimental 1	2.0	2	2	2	2	2	2	2	2	16
	Control	2.5	1	1	1	1	1	1	1	1	8
0.8 mg/L	Experimental 2		2	2	2	2	2	2	2	2	16
0.0 mg/L	Control	3.0	1	1	1	1	1	1	1	1	8
	Experimental 3		2	2	2	2	2	2	2	2	16
	Control		1	1	1	1	1	1	1	1	8
	Experimental 4	5.5	2	2	2	2	2	2	2	2	16





Concentración	Tino do muostro	лU	Muestras tomadas por cada pH y tiempo de tratamiento								Cantidad de muestras
inicial del fenol	Tipo de indestra	рп	1 min	2 min	4 min	6 min	8 min	10 min	20 min	30 min	analizadas
	Control	•	1	1	1	1	1	1	1	1	8
	Experimental 1	2.0	2	2	2	2	2	2	2	2	16
	Control	2.5	1	1	1	1	1	1	1	1	8
	Experimental 2		2	2	2	2	2	2	2	2	16
1.0 mg/L	Control		1	1	1	1	1	1	1	1	0
		3.0	1	1	1	1	1	1	1	1	8
	Experimental 3	5.0	2	2	2	2	2	2	2	2	16
	Control		1	1	1	1	1	1	1	1	8
	Experimental 4	3.5	2	2	2	2	2	2	2	2	16
	Control		1	1	1	1	1	1	1	1	8
	Experimental 1	2.0	2	2	2	2	2	2	2	2	16
	Control		1	1	1	1	1	1	1	1	8
2.0 mg/L	Experimental 2	2.5	2	2	2	2	2	2	2	2	16
2.0 mg/L	Experimental 2		2	2	2	2	2	2	2	2	10
	Control	3.0	1	1	1	1	1	1	1	1	8
	Experimental 3		2	2	2	2	2	2	2	2	16
	Control	3.5	1	1	1	1	1	1	1	1	8
	Experimental 4		2	2	2	2	2	2	2	2	16
	Control		1								0
	Control Europineontel 1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	8 16
	Experimental	2	Z	2	2	2	Z	2	Z	Z	10
	Control		1	1	1	1	1	1	1	1	8
2 0 mg/I	Experimental 2	2.5	2	2	2	2	2	2	2	2	16
3.0 mg/L	Control	3	1	1	1	1	1	1	1	1	8
	Experimental 3		2	2	2	2	2	2	2	2	16
	-T C		_	-	_	_	_	_	-	_	
	Control	35	1	1	1	1	1	1	1	1	8
	Experimental 4	5.5	2	2	2	2	2	2	2	2	16
				Total	de muestras	analizadas					480





4.3. Método de análisis

4.3.1. Método colorimétrico 4-aminoantipirina

La cuantificación del fenol se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito por Baird & Bridgewater (2017) y Osorio & Sandino (2012), utilizando el análisis fotométrico directo del método colorimétrico 4-aminoantipirina. Este método se caracteriza por ser sencillo y fácil de realizar, de manera que no requiere de materiales costosos para la cuantificación correspondiente (Justiz et al., 2014).

Respecto a las muestras problema, las muestras experimentales y las muestras blanco, se les extrajo 10 mL de muestra, se agregó 0.125 mL de hidróxido de amonio 0.5 M y se adicionó una disolución buffer ajustando el pH a 7.9 ± 0.1 con la ayuda de una disolución de hidróxido de sodio 1.0 M. Posteriormente, se añadió 0.05 mL del reactivo 4-aminoantipirina al 2% y 0.05 mL de ferrocianuro de potasio al 8%, homogeneizando la mezcla y dejando reposar durante 10 min.

Al finalizar el tiempo de reacción, se procedió a realizar las lecturas respectivas en el espectrofotométrico Thermoscientific modelo Genesis 150 a una longitud de onda máxima de 505 nm. La cual permitió obtener las absorbancias y determinar el nivel de concentración del fenol en un tiempo de tratamiento cero y después del tratamiento electrolítico, en función a los tiempos anteriormente mencionados, por medio de una curva de calibración.

4.3.2. Análisis cinético

Luego de determinar el pH óptimo para la degradación del fenol en cada una de las tres concentraciones conocidas de fenol (0.4 mg/L, 1.0 mg/L y 2.0 mg/L) se evaluaron los modelos cinéticos mediante un ensayo de cada concentración con sus respectivos pH óptimos, con tiempo de tratamiento de 1 min, 2 min, 3 min, 4 min, 5 min, 6 min, 7 min, 8 min, 9 min, 10 min y 20 min, extrayendo dos muestras por cada minuto transcurrido. Seguidamente, se aplicó el



mismo tratamiento a los cuales fueron sometidas las muestras problema, experimentales y blancos. Finalmente, se analizaron los datos obtenidos.

4.3.3. Análisis estadístico

De acuerdo con los datos obtenidos del tratamiento de microburbujas de O_2 generadas por electrólisis, el análisis estadístico se realizó utilizando el programa estadístico RStudio, considerando un nivel de confianza de 95% (p < 0.05). Se evaluaron las variables independientes "pH, tiempo de tratamiento y concentración inicial del fenol", con respecto a la variable dependiente "cantidad degradada del fenol". En este contexto, se empleó el diseño ANOVA de tres factores, permitiendo analizar el efecto entre estos tres factores y de la interacción entre ellos sobre la variable independiente. Para ello se demostró la normalidad, homocedasticidad y variabilidad de cada factor a través del supuesto de la varianza constante, la normalidad de los errores. Así mismo, se determinó la predicción y el tamaño de los efectos de cada variable independiente vs la variable dependiente. Finalmente, se empleó el programa software Microsoft Excel versión 2013 para la determinación del análisis cinético a partir del coeficiente de determinación (R²).

4.4. Aspectos éticos

Se consideraron las normas de bioseguridad del laboratorio Q-1 del Departamento Académico de Química - Universidad Nacional Agraria de La Molina, empleando mascarilla, protector facial y mandil para el manejo de los reactivos. Así mismo, los residuos generados con contenido de contaminantes fueron puestos en recipientes debidamente rotulados como residuos peligrosos para su respectiva eliminación por un gestor autorizado.



V. RESULTADOS

5.1. Barrido espectral

Inicialmente, se determinó la longitud de onda máxima en las muestras problema del fenol en el equipo espectrofotométrico a un rango de 400 nm a 520 nm. De manera que, se observa una longitud de onda óptima a 505 nm para la cuantificación del fenol (Figura 10).

Figura 10

Curva de longitud de onda máxima.



Nota. Curva de barrido; concentración inicial de 1.0 mg/L; 0.8 mg/L; 0.4 mg/L; 2.0 mg/L y 3.0 mg/L de fenol, longitud de onda máxima 505 nm; pH 7.9 \pm 0.1.

5.2. Curva de calibración

Se analizaron las concentraciones de las muestras problema de fenol por medio de una curva de calibración, para corroborar que las lecturas realizadas con el método directo, a una longitud de onda máxima de 505 nm, sean las adecuadas para determinar la degradación del fenol. La Figura 11 muestra el ajuste en el comportamiento lineal con un $R^2 = 0.9999$.









Nota. Curva de calibración; concentración inicial de 1.0 mg/L; 0.8 mg/L; 0.4 mg/L; 2.0 mg/L y 3.0 mg/L de fenol; pH 7.9 \pm 0.1.

5.3. Comportamiento de la degradación de fenol en ensayos experimentales

Dicha curva permitió determinar la concentración del fenol en los ensayos realizados para comparar la capacidad de degradación de cada muestra experimental. Los resultados obtenidos con respecto a la degradación del fenol en cada muestra experimental y pH, son:

5.3.1. Concentración 1.0 mg/L

En la Figura 12 se observa que el pH óptimo es 2.242 en la concentración 1.0 mg/L de fenol, obteniendo una alta degradación de 48.1% del fenol en los primeros 6 min de tratamiento. La tendencia lineal a pH 2.502 muestra un comportamiento descendente durante el primer minuto transcurrido, con una degradación de 33.4%. El pH 3.009 y 3.510 presentan un comportamiento descendente hasta el minuto 30 con una degradación de fenol de 13.8% y 22.1%, respectivamente.







Curva de degradación del fenol a concentración 1.0 mg/L

Nota. Regresión lineal de la degradación del fenol; C.E. = 20V y 40A; concentración inicial de 1.0 mg/L de fenol; pH 2.0, 2.5, 3.0 y 3.5; tiempo de tratamiento = 1 min, 2 min, 4 min, 6 min, 8 min, 10 min, 20 min y 30 min.

5.3.2. Concentración 0.8 mg/L

Caso contrario sucede con el comportamiento de la degradación de la concentración inicial de 0.8 mg/L de fenol, donde se observa que el pH óptimo es 3.506, alcanzando a degradarse un 64% del compuesto orgánico en el primer minuto transcurrido. Mientras que a pH 2.159 se muestra una degradación máxima de 47.9% a los 4 min de tratamiento. El pH 2.512 y 3.003 presentan un comportamiento semejante hasta el minuto 6. Observando que a pH 2.512 se degrada más lentamente en comparación del pH 3.003, obteniendo una disminución del fenol del 53.6% en un tiempo de 30 min y 40.8% en 1 min.







Curva de degradación del fenol a concentración 0.8 mg/L

Nota. Regresión lineal de degradación del fenol; C.E. = 20V y 40A; concentración inicial de 0.8 mg/L de fenol; pH 2.0, 2.5, 3.0 y 3.5; tiempo de tratamiento = 1 min, 2 min, 4 min, 6 min, 8 min, 10 min, 20 min y 30 min.

5.3.3. Concentración 0.4 mg/L

En la concentración inicial de 0.4 mg/L de fenol, se observa que solo a pH 3.5 muestra un comportamiento descendente, siendo el pH óptimo. Alcanzando el 24.1% de degradación de fenol en el minuto 20.

Figura 14





Nota. Regresión lineal de degradación del fenol; C.E. = 20V y 40A; concentración inicial de 0.4 mg/L de fenol; pH 2.0, 2.5, 3.0 y 3.5; tiempo de tratamiento = 1 min, 2 min, 4 min, 6 min, 8 min, 10 min, 20 min y 30 min.



5.3.4. Concentración 2.0 mg/L

En la figura 15, el pH 2.162 se presenta como el pH óptimo, debido a que se obtuvo un 66.7% de degradación a los 30 min del tratamiento. Seguido por el pH 2.510 con un 57.1% en el minuto 30. El pH 3.002 y 3.502 presentan un comportamiento semejante, observándose que la disminución máxima de fenol es del 42.6% y 39.7% en un tiempo de 2 min, respectivamente.

Figura 15



Curva de degradación del fenol a concentración 2.0 mg/L

Nota. Regresión lineal de degradación del fenol; C.E. = 20V y 40A; concentración inicial de 2.0 mg/L de fenol; pH 2.0, 2.5, 3.0 y 3.5; tiempo de tratamiento = 1 min, 2 min, 4 min, 6 min, 8 min, 10 min, 20 min y 30 min.

5.3.5. Concentración 3.0 mg/L

Para una concentración inicial de 3.0 mg/L de fenol, el pH óptimo fue 2.141 con una degradación con 70.8% en 30 min. Se observa un comportamiento de degradación semejante entre el pH 2.508 y 3.013, con una reducción máxima de 49.3% en el minuto 30 y 47% en el minuto 10, respectivamente. El pH 3.501 fue el de menor degradación con 18% en un tiempo de 20 min.







Curva de degradación del fenol a concentración 3.0 mg/L

Nota. Regresión lineal de degradación del fenol; C.E. = 20V y 40A; concentración inicial de 2.0 mg/L de fenol; pH 2.0, 2.5, 3.0 y 3.5; tiempo de tratamiento 1 min, 2 min, 4 min, 6 min, 8 min, 10 min, 20 min y 30 min.

5.4. Análisis estadístico

5.4.1. Verificación de supuestos

Un requisito previo al empleo de la prueba ANOVA de tres factores, es el cumplimiento de los supuestos de normalidad y homocedasticidad. En este contexto, para determinar la normalidad de los datos se empleó la prueba de Kolmogorov-Smirnov (Figura 17). Dado que se presenta un P-value = 0.1664 > 0.05, se determina que los datos se distribuyen con normalidad.

Figura 17

Prueba de Kolmogorov-Smirnov

One-sample Kolmogorov-Smirnov test data: Datos D = 0.15767, p-value = 0.1664 alternative hypothesis: two-sided





Ello se corrobora en la Figura 18, donde se observa que en el gráfico "Quantil – Quantil (Q-Q)" no se viola el supuesto de normalidad de los residuos, dado que la gran mayoría de puntos se ubican sobre el eje diagonal.

Figura 18

Supuesto de normalidad de los errores



Para determinar el supuesto de homogeneidad de varianzas se empleó la prueba de Levene (Figura 19). Dado que se presenta un P-value = 0.2627 > 0.05, se determina que se cumple con

la homogeneidad de la varianzas.

Figura 19

Prueba Levene



Así mismo, en la Figura 20 "Residuals vs Fitted", se corrobora que los residuos presentan una distribución simétrica y uniforme por debajo y encima del eje central, por lo que presentan varianza constante.





Supuesto de varianza constante.



5.4.2. ANOVA de tres factores

Al comprobar que se cumplen con dichos supuestos, se realizó un análisis estadístico ANOVA de tres factores. En la Tabla 4 se puede observar que las variables independientes "concentración de fenol, tiempo de tratamiento y pH" tienen un efecto significativo sobre la variable dependiente "cantidad degradada del fenol". Esto se puede corroborar a través del valor de su P-value (Pr (>F)): < 2e-16, < 2e-16 y 8.08e-10, respectivamente. Mostrando que los tres valores son menores al nivel de confianza (p < 0.05).

La interacción entre la variable concentración de fenol vs tiempo de tratamiento, concentración de fenol vs pH y tiempo de tratamiento vs pH tienen un efecto significativo sobre la variable cantidad degradada de fenol, debido a que los valores de P-value son menores al nivel de significancia del 95%. Así mismo, dado que la interacción entre las tres variables en conjunto sobre la variable cantidad degradada de fenol presentan un P-value = 0.0287 < 0.05, se rechaza la hipótesis nula. Por lo que se determina que las medias de las muestras difieren de manera significativa.





Tabla 4

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (> F)	
Concentración de fenol	4	56.65	14.163	626.871	< 2e-16	***
Tiempo de tratamiento	8	4.17	0.521	23.061	< 2e-16	***
pH	1	1.07	1.066	47.194	8.08e-10	***
Concentración de fenol : Tiempo de tratamiento	32	4.28	0.134	5.921	1.32e-11	***
Concentración de fenol : pH	4	4.58	1.144	50.652	< 2e-16	***
Tiempo de tratamiento : pH	8	0.38	0.048	2.116	0.0422	*
Concentración de fenol : Tiempo de tratamiento : pH	32	1.22	0.038	1.686	0.0287	*
Residuals	90	2.03	0.023			

Análisis de datos de un ANOVA con tres factores.

Nota. Códigos: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1; p > 0.05.

5.4.3. Tamaño del efecto

En la Tabla 5, se analizó el tamaño del efecto de dichos factores ante la variable "Cantidad degradada del fenol", visualizándose que el tamaño del efecto para la variable "concentración inicial del fenol" es mayor con un 76%, seguido de la variable "tiempo de tratamiento" con 6% y el efecto entre las tres variables interactuantes como la concentración de fenol, tiempo de tratamiento y pH es de 2%. Se considera que los diferentes niveles de concentración inicial del fenol afectan más a la variable cantidad degradada de fenol.

Tabla 5

Análisis del tamaño del efecto entre las variables.

Parameter	Eta2	95% CI
Concentración de fenol	0.76	[0.69, 1.00]
Tiempo de tratamiento	0.06	[0.00, 1.00]
рН	0.01	[0.00, 1.00]
Concentración de fenol : Tiempo de tratamiento	0.06	[0.00, 1.00]
Concentración de fenol : pH	0.06	[0.00, 1.00]
Tiempo de tratamiento : pH	5.14e-03	[0.00, 1.00]
Concentración de fenol : Tiempo de tratamiento : pH	0.02	[0.00, 1.00]



a. Efectos de la concentración sobre la cantidad degradada del fenol

La Figura presentada en el anexo 9, permitió predecir el efecto de la concentración inicial del fenol sobre la cantidad degradada del mismo. Donde se puede determinar que a medida que aumenta la concentración, se eleva la cantidad degradada de fenol y cuando va aumentando el nivel de pH hay mayor cantidad degradada de fenol por cada tiempo transcurrido.

En la Figura 21 donde se corrobora que la concentración inicial del fenol de 3.0 mg/L, presenta una mayor degradación y estadísticamente diferente con respecto a las otras concentraciones; mientras que las concentraciones de fenol de 0.4 mg/L y 0.8 mg/L se presentan como aquellas concentraciones con menor degradación del fenol e iguales estadísticamente.

Figura 21

Evaluación de la cantidad degradada del fenol en función de la concentración inicial del fenol.



Nota. Cantidad degradada del fenol vs concentración de inicial del fenol 1.0 mg/L, 0.8 mg/L, 0.4 mg/L, 2.0 mg/L y 3.0 mg/L.



b. Efectos del tiempo sobre la cantidad degradada del fenol

En el tiempo se predice una tendencia lineal constante con respecto a la cantidad degradada del fenol; es decir, el tiempo presenta un efecto significativo, pero con menor tamaño de efecto sobre la variable dependiente. Sin embargo, cuando la concentración del fenol va presentando valores de 2.0 mg/L y 3.0 mg/L, se observa un efecto sobre la concentración degradada del fenol, mostrando un comportamiento irregular (Anexo 10).

En comparación con lo anteriormente descrito, en la Figura 22 se observa un comportamiento ligeramente lineal, respecto a la cantidad degradada del fenol vs el tiempo de tratamiento empleado. Determinando así que el tiempo presenta un efecto significativo, pero con menor tamaño en el efecto sobre la variable dependiente. A demás de observarse un comportamiento estadísticamente similar entre los datos.

Figura 22

Evaluación de la cantidad degradada de fenol en función del tiempo.



Nota. Cantidad degradada de fenol vs tiempo de tratamiento = $1 \min, 2 \min, 4 \min, 6 \min, 8 \min, 10 \min, 20 \min y 30 \min$.



c. Efectos del pH sobre la cantidad degradada del fenol

La Figura del anexo 11 presenta el efecto del pH, donde se observa que a medida que éste aumenta la cantidad degradada del fenol es mayor y cuando la cantidad del fenol es de 3.0 mg/L, hay mayor degradación.

En este contexto, se puede comprobar que el efecto del pH, en la degradación del fenol se da cuando el pH se encuentra entre 2.5 y 3.5. En la figura 23 se visualiza una mayor dispersión de datos en estas concentraciones. Teniendo un efecto significativo, pero con menor tamaño de efecto al igual que lo observado en el tiempo de tratamiento. Así mismo, se observa que el pH 2 es estadísticamente diferente respecto a los otros valores de pH.

Figura 23









5.5. Resultados del análisis cinético

En la Tabla 6 se detallan los datos obtenidos en cada orden de los modelos cinéticos, donde se observa que en primer orden presenta datos dispersos en las tres concentraciones de fenol (0.4 mg/L, 1.0 mg/L y 2.0 mg/L). Mientras que en segundo orden 2 se ajusta más con respecto a la concentración de fenol de 2 mg/L, debido a que presenta un $R^2 = 0.984$. Observando una degradación de 66.9% de fenol en 10 min de tratamiento. Los anexos 7 y 8 muestran a detalle las tendencias de los modelos cinéticos de orden 1 y 2, respectivamente.

Tabla 6

		Concentración de fenol					
		0.4 mg/L (pH = 3.5)	1.0 mg/L (pH = 2.0)	2.0 mg/L (pH = 2.0)			
	\mathbb{R}^2	0.375	0.500	0.711			
Orden 1	Pendiente	y = 0.0002x-12.239	y = -6E-09x+1E-05	y = -1E-08x+2E-05			
	Kf	-0.0002	5.67E-04	7.91E-04			
	\mathbb{R}^2	0.369	0.596	0.984			
Orden 2	Pendiente	y = -35.232x + 207311	y = 112.7x + 92812	y = 78.274x + 49792			
	Kf	-35.232	75.32150389	61.83751597			
Porcentaje de	10 min.	-30.7%	53.8%	66.9%			
degradación	20 min.	-32.6%	49.4%	61.3%			

Resumen de datos de los modelos cinéticos.

Nota. Análisis cinético de orden 1 y 2; R²: Coeficiente de determinación; Kf: Constante de velocidad de reacción del fenol; concentración inicial de fenol 0.4 mg/L a pH 3.5; 1.0 mg/L a pH 2.0 y 2.0 mg/L a pH 2.0; tiempo de tratamiento 1 min, 2 min, 3 min, 4 min, 5 min, 6 min, 7 min, 8 min, 9 min, 10 min y 20 min.

VI. DISCUSIONES

6.1. Comportamiento de la degradación de fenol en ensayos experimentales

Se logró determinar que la implementación de microburbujas de O_2 generadas por electrólisis permite la degradación del fenol. Evidenciándose que para las concentraciones de 0.4 mg/L y 0.8 mg/L de fenol, el pH óptimo es 3.5, alcanzando una degradación máxima de 24.1% en 20





min y 64% en el primer minuto de tratamiento, respectivamente. Mientras que en las concentraciones de 1.0 mg/L, 2.0 mg/L y 3.0 mg/L de fenol, se obtuvieron degradaciones máximas a pH 2.0, logrando una reducción de 48.1% de fenol a los 6 min de tratamiento, un 66.7% y 70.8% en 30 min, respectivamente. Los resultado obtenidos en la degradación del fenol por electrólisis es más eficiente que los resultados obtenidos en la investigación de Li, Takahashi & Chiba (2009), quienes evaluaron la aplicación de microburbujas colapsadas de oxígeno para el tratamiento de efluentes con contenido de fenol, obteniendo un porcentaje de degradación de 83% en un medio ácido (pH 2.0 y 3.0) durante un tiempo de tratamiento de 2 h. Caso contrario sucede con el estudio realizado por Cuadra et al. (2012), donde se observó una degradación de 18% de fenol a pH 6.36 en el transcurso de 30 min.

También es factible observar un incremento en las concentraciones de 0.4 mg/L y 0.8 mg/L de fenol desde los 6 min hasta los 30 min, al ser concentraciones muy bajas de fenol se podría pretender que esto se debe a la rápida degradación del fenol. Según Alves (2004) la evaluación por HPLC muestra que la tendencia ascendente se debe a la detección de la generación de benzoquinona como producto principal de la electrólisis. Después de la apertura del anillo los principales productos son los ácidos málico, malónico y tartárico.

6.2. Efectos del tiempo sobre la cantidad degradada del fenol

Baldión & Gómez (2013) detallan que la influencia del tiempo de tratamiento sobre la degradación de fenol se establece en una relación directamente proporcional, a través de sus estudios realizados demostró que la degradación incrementaba con el transcurso del tiempo. Durante el desarrollo de la investigación, se pudo observar que el tiempo óptimo donde se presentó mayor eficiencia de degradación fue a un tiempo aproximado de 6 a 10 min, alcanzando a degradarse hasta un 64 % en bajas concentraciones. En comparación con los demás intervalos en donde las degradaciones no aumentaron a un porcentaje mayor al 40%. En algunos casos en el minuto 30 se dio la mayor reducción de fenol entre 66.7% a 70.8% a altas



concentraciones de fenol. Estos resultados permiten deducir que la influencia del tiempo se da a mayor concentración de fenol, con un tiempo de tratamiento de 30 min, mientras que a bajas concentraciones hay mayor reducción del fenol en un menor tiempo. Esto puede deberse a que se generan productos resultantes posteriores a su degradación, aumentando así la concentración a menores cantidades de fenol (Alves, 2004).

6.3. Efectos del pH sobre la cantidad degradada del fenol

Según Li, Takahashi & Chiba (2009) detallan que el pH afecta la cantidad de radicales libres generados por el colapso de las microburbujas de oxígeno. Este desempeña un papel importante en el proceso de tratamiento debido a que la tasa de reducción de fenol aumenta cuando el pH de la disolución disminuye de 4.0 a 2.0, caso similar a lo observado en la presente investigación donde fue factible determinar una aparente disminución del valor del pH durante el transcurso del tiempo de tratamiento. Esto puede darse debido a la formación de sustancias ácidas a partir de la degradación del fenol. Siendo probable la aparición de los ácidos orgánicos como uno de los productos intermedios producidos por la electrólisis del fenol (Comninellis & Pulgarín, 1991; Cominellis, 1994; Tanaka et al., 2002; Feng y Li, 2003; Alves, 2004; Li et al. 2005).

Se observó en los tratamientos correspondientes cambios de coloración durante el proceso de electrólisis con respecto al pH y concentraciones de fenol. Cuando la concentración inicial de fenol y el pH fueron aumentando, la disolución se fue tornando de amarillo a verde esmeralda. Se considera que la coloración amarilla es causada por la presencia o condensación de benzoquinona producto de la oxidación de fenol (Comninellis y Pulgarín, 1991; Tahar & Savall, 1999). La hidroquinona y benzoquinona son conocidos como un par redox activo en equilibrio en una disolución acuosa y su fraccionamiento depende principalmente del pH y otras condiciones químicas acuosas (Shim & Park, 1997), quedando demostrado en la investigación realizada por Alves (2004) los análisis realizados por HPLC cuantifican la benzoquinona generada como producto principal de la electrólisis del fenol.



En la presente investigación se utilizó una corriente energética de 12 V y 40 A, con la finalidad de acelerar el proceso degradativo del fenol. Cuadra *et al.* (2016) utilizaron una fuente de energía con potencial de 2.5 V e intensidad de corriente de 500 mA con una distribución de 0.7 mA/cm², alcanzando una remoción del fenol del 18.4% en un tiempo de tratamiento de 30 min. Li *et al.* (2005) evaluaron tres electrodos empleando una corriente continua de 0.12 A en el par de electrodos, lo que resultó en una intensidad de corriente de 20 mA/cm², obteniendo resultados favorables en los tres tipos de ánodo (Ti/SnO₂-Sb > Pt >Ti/RuO₂). El fenol fue oxidado rápidamente por el Ti/SnO₂-Sb ya que su concentración disminuyó de 490 mg/L a cero después de 5 h de tratamiento. Mientras que en los otros dos ánodos, las velocidades de degradación del fenol fueron mucho más lentas. El tiempo para la remoción completa del fenol se extendió alrededor de 18 h para el ánodo de Pt y 36 h para el Ti/RuO₂. Evaluando dichos resultados se pudo comprobar la efectividad del potencial energético, obteniendo resultados favorables. Según Medel (2013) detalla que es importante tener en cuenta que un elevado potencial energético no es recomendable debido al incremento en el gasto energético.

6.4. Resultados del análisis cinético

Se realizó un análisis del modelo cinético para evaluar la velocidad y eficiencia del proceso de degradación del fenol. De manera que, las figuras presentadas en los anexos 7 y 8, revelaron que la reacción degradativa se describe mediante una cinética de segundo orden, debido a que se observa un comportamiento lineal con respecto a la concentración de fenol de 2 mg/L presentando un $R^2 = 0.984$. Se obtuvo una degradación máxima de 66.9% de fenol en 10 min de tratamiento. La concentración 2.0 mg/L presenta una Kf = 61.84 $\frac{1}{Mxs}$. En la investigación realizada por Li, Takahashi & Chiba (2009), determinaron que la velocidad de descomposición del fenol aumentó en el orden oxígeno > aire > nitrógeno, ajustándose al modelo cinético de pseudoprimer orden y obteniendo una descomposición de 83%, 59% y 36% de fenol durante las 2 h de tratamiento, respectivamente. Diaz et al. (2015), obtuvieron como resultado un ajuste



lineal en el modelo cinético de pseudoprimer orden, con una degradación de aproximadamente un 80% del contenido de fenol en un tiempo de tratamiento de 2 h. Tomando en cuenta que la presente investigación se desarrolló en un tiempo de 20 min, se afirma que el comportamiento observado es el esperado, además de presentar una similitud de degradación en los resultados de las investigaciones mencionadas.

VII. CONCLUSIONES

Considerando los objetivos y resultados obtenidos en la investigación, se concluye que:

- El empleo de microburbujas de O₂ generadas por electrólisis se presenta como un tratamiento eficiente en la degradación del fenol. Teniendo como ventaja el poder tratar efluentes muy tóxicos a temperatura ambiente y de que dicho proceso solo depende de una fuente de energía externa, operando a C.E. = 12 V y 40 A y optimizando el tiempo de tratamiento a 30 min.
- Los resultados demuestran que las degradaciones máximas de fenol fueron 66.7% y 70.3% para concentraciones iniciales de 2 mg/L y 3 mg/L, respectivamente, en un tiempo de 30 minutos en ambos casos.
- El pH ácido es un medio eficiente para la degradación del fenol con microburbujas de O₂ generadas por electrólisis, siendo el pH 3.5 el óptimo para las concentraciones de 0.4 mg/L y 0.8 mg/L. Mientras que a altas concentraciones, 1.0 mg/L, 2.0 mg/L y 3.0 mg/L, se obtuvo la máxima degradación a pH 2.0.
- El tiempo de tratamiento óptimo se alcanzó a partir de los 30 min de operatividad, observando una degradación máxima de fenol del 70.3%.
- El análisis de la cinética de reacción indica que el modelo es de segundo orden, ajustándose adecuadamente a un comportamiento lineal con un $R^2 = 0.9836$ y una



constante de velocidad de reacción (K_f) 61.84 [1/(M x s)]. Presentando una degradación máxima de hasta 66.9% de fenol en el transcurso de los primeros 10 min de tratamiento.

VIII. RECOMENDACIONES

- Realizar ensayos en efluentes reales, con el fin de comprobar la efectividad del proceso de degradación.
- Evaluar nuevos parámetros al estudiar efluentes industriales como DQO, DBO, COT, ruta de degradación del fenol, entre otros.
- Ejecutar ensayos con diversas intensidades de corriente, de manera que se permita evidenciar su influencia en la degradación del fenol.
- Realizar estudios de HLPC para determinar los productos formados durante la degradación del fenol en el proceso de electrólisis.

IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abreu, A., Perozo, J., Martínez, C., & Moran, H. (2016). Tratamiento de aguas residuales fenólicas de refinería por métodos electroquímicos. *Multiciencias*, 16 (3), 239-247.
 Universidad del Zulia, Venezuela, http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=90453464002
- Albán, V. (2014). Degradación de fenol por medio de bacterias aisladas del agua de mar de Cartagena. Universidad de los Andes, Bogotá-Colombia.
- Alves, P., Spagnol, M., Tremiliosi-Filho, G., & Andrade, A. (2004). Investigation of the influence of the anode composition of DSA-type electrodes on the electrocatalytic oxidation of phenol in neutral medium. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 15 (5), 525-533. DOI:<u>10.1590/S0103-50532004000500003</u>



- Agarwal, A., Ng, W., & Liu, Y. (2011). Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment. *Chemosphere*, 84 (9), 1175-1180. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.05.054
- Ainhoa, C., Chica, L., & Pañuela, G. (2014). Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico. *Ingeniería y Competitividad, 16* (2), 211 223. <u>https://doi.org/10.25100/iyc.v16i2.3696</u>
- Andreescu, S., Andreescu, D., & Sadik, O. (2003). A new electrocatalytic mechanism for the oxidation of phenols at platinum electrodes. *Electrochemistry communications*, 5 (8), 681-688. <u>https://doi.org/10.1016/S1388-2481(03)00166-8</u>
- ATSDR (2008). Toxicological Profile for Phenol. Department of Health and Human Services,PublicHealthService.Atlanta,GA:U.S.https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs115.pdf
- Baldión, B., & Gómez, D. (2013). Evaluación de la degradación de fenoles en solución acuosa mediante procesos Fenton y Complejo Fe-Edta a nivel de laboratorio. [Tesis de pregrado,
 Universidad del Valle, Bogotá, Colombia].
 https://ciencia.lasalle.edu.co/ing_ambiental_sanitaria/491
- Baird, R., & Bridgewater, L. (2017). Standard methods for the examination of water and wastewater. 23rd edition. Washington, D.C., American Public Health Association.

Baizer M., & Lund H. Eds. (1991) Organic Electrochemistry, (3ª ed). Dekker, New York.

Barrera, A., Gómez, T., Leon, A., & Pin, C. (2016). Impactos del derrame de petróleo del 2014 del oleoducto Norperuano en los modos de vida de la comunidad de Cuninico, Loreto.
Pontífica Universidad Católica del Perú. <u>https://observatoriopetrolero.org/wpcontent/uploads/2019/01/ImpactosdeDerramePetroleoEnModosDeVia_Informe2016.pdf</u>





- Bejarano, D. (2014). Cinética de biodegradación de fenol, a partir de un cultivo de Pseudomonas aeruginosa aislada mediante selección, en consorcio con Chlorella vulgaris como matriz de inmovilización. [Tesis de pregrado, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia].
 https://repositorio.uniandes.edu.co/bitstream/handle/1992/20027/u671866.pdf?sequence =1#:~:text=La%20cin%C3%A9tica%20de%20degradaci%C3%B3n%20busca,y%20as %C3%AD%20optimizar%20la%20bioremediaci%C3%B3n.
- Bolton, J; Bircher, K; Tumas, W. & Tolman, C. (2001). Figures of merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar- driven systems (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, *73(4)*, 627-637. https://doi.org/10.1351/pac200173040627
- Brown, T., LeMay, H., Bursten, B., & Murphy, C. (2014). *Química, la ciencia central.* (12^a ed.). México: Pearson.
- Camacho, C. (2009). *Compuestos fenólicos y el medio ambiente*. Universidad de Matanzas Camilo Cienfuegos, Facultad de agronomía. Centro de Tecnología Enzimática (CETENZ). Cuba. <u>https://nanopdf.com/download/compuestos-fenolicos-y-el-medio-ambiente_pdf</u>
- Cañizares, P., Paz, R., Lobato, J., Saéz, C., & Rodrigo, M. (2006). Electrochemical treatment of the effluent of a fine chemical manufacturing plant. *Journal of Hazardous Materials*, *138* (1), 173-181. DOI: <u>10.1016/j.jhazmat.2006.05.056</u>
- Cifuentes, M. (2017). *Recuperación de polímeros de aguas residuales del procesado de aceituna de mesa mediante membranas*. [Tesis de maestría, Universidad Politécnica de Valencia, España]. <u>https://riunet.upv.es:443/handle/10251/89644</u>



- Comninellis, C. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta, 39* (11-12), 1857-1862. https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85175-1
- Comninellis, C., & Pulgarin, C. (1991). Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. *Journal of applied electrochemistry*, 21 (8), 703-708. https://doi.org/10.1007/BF01034049
- Comninellis, C., Poulios, I., Kapalka, A., Mantzavinos, D., Malato, S., & Parson, S. (2008).
 Perspective Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D". Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 83 (6), 769–776.
 https://doi.org/10.1002/jctb.1873
- Conant, J., & Fadem, P. (2011) *Guía comunitaria para la salud ambiental*. Hesperian Health Guides. Berkeley: California, EE.UU. <u>https://ongcaps.files.wordpress.com/2012/04/guc3ada-comunitaria-para-la-salud-ambiental.pdf</u>
- Chatzisymeon, E., Fierro, S., Karafyllis, I., Mantzavinos, D., Kalogerakis, N., Katsaounis, A.
 & Abdulkarim, M. (2010). Anodic oxidation of phenol on Ti/IrO₂ electrode: Experimental studies. *Catalysis Today*, 151 (1-2), 185-189.
 <u>https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.076</u>
- Chiang, L., Chang, J., & Wen, T. (1995). Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. *Water research*, 29 (2), 671-678.
 https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00146-X
- Clemátide, D., & Panizza, M. (2021). Application of boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of real wastewaters. *Current Opinion in Electrochemistry*, 30.
 DOI: 10.1016/j.coelec.2021.100844



- Cuara, E. (2006). Evaluación de aceros e inconeles como materiales para construir platos bipolares. [Tesis de maestría, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ)].
 https://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1021/308/1/Evaluaci%C3%B
 https://cideteg.sourcess/20e%20inconeles%20como%20materiales%20para%20construir
- D.S. N° 004-2017-MINAM (2017). Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para agua y establecen disposiciones complementarias. <u>https://www.minam.gob.pe/wp-</u> content/uploads/2017/06/DS-004-2017-MINAM.pdf
- Durán, A., Monteagudo, J., & Amores, E. (2008). Solar photo-fenton degradation of reactive blue 4 in a CPC reactor. *Applied Catalysis B: Environmental, 80 (1–2)*, 42-50. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.11.016
- Eguía, A. (2004). *Rompimiento molecular del fenol en agua residual mediante alta frecuencia de ultrasonido*. [Tesis de maestría, Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, México]. <u>https://repositorio.tec.mx/bitstream/handle/11285/628462/CEM276626.pdf?sequence=1</u> <u>&isAllowed=y</u>
- Euro Inox (2011). El acero inoxidable en contacto con otros materiales metálicos. Serie Materiales y sus Aplicaciones, 10. <u>https://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/Euro_Inox/Contact_with_Other_SP.pdf</u>
- Feng, Y., & Li, X. (2003). Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution. *Water Research*, 37 (10), 2399-2407. <u>https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00026-5</u>



- Fonseca, L., & Berrocal, L. (2004). Cinética química aplicada: Procesos de descomposición de los fármacos: estabilidad de los medicamentos. San José, C.R.: Editorial Universidad de Costa Rica, (1ª ed.).
- Forero, J., Ortiz, O., & Rios, F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro, 3 (1), 97-109.
- García, A. (2007). Biodegradación de fenol en un reactor discontinuo de alimentación secuenciada. [Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo]. <u>http://dgsa.uaeh.edu.mx:8080/bibliotecadigital/bitstream/handle/231104/361/Biodegrad</u> acion%20de%20fenol.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Gattrell, M., & Kirk, D. (1993). A study of the oxidation of phenol at platinum and preoxidized platinum surfaces. *Journal of the Electrochemical Society*, *140* (6), 1534-1540.
 DOI: 10.1149/1.2221598
- Guevara, A., Obando, W., & Segura, F. (2019). La gestión de la calidad del agua en el Perú: Sextas jornadas de derecho de aguas. <u>https://repositorio.pucp.edu.pe/index/bitstream/handle/123456789/166034/La%20gestio</u> n%20de%20la%20calidad%20de%20aguas%20WEB.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Hernández, E. (2015). Remoción de compuestos fenólicos de aguas residuales de la refinería del petróleo mediante electrocoagulación, fenton y foto-fenton. [Tesis de maestría, Universidad autónoma de Nuevo León, México]. <u>http://eprints.uanl.mx/9403/</u>

Hidalgo, J. (2021). Evaluación de la eficiencia degradativa de aguas contaminadas con fenol empleando el compósito magnetita-quitosano. [Tesis de pregrado, Escuela Superior
Politécnica de Chimborazo]. Riobamba - Ecuador. http://dspace.espoch.edu.ec/bitstream/123456789/16751/1/96T00677.pdf



Hinostroza, E., Montes, L., & León, G. (2022). Evaluación del proceso de adsorción con biocarbón de cáscara de naranja a escala laboratorio en la remoción de fenoles de una solución sintética, 2022. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional del Callao]. Callao – Perú. http://repositorio.unac.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12952/6943/TESIS%20-%20HINOSTROZA%20-%20MONTES%20-

<u>%20LEON.pdf?sequence=1&isAllowed=y</u>

- Houk, L., Johnson, S., Feng, J., Houk, R., & Johnson, D. (1998). Electrochemical incineration of benzoquinone in aqueous media using a quaternary metal oxide electrode in the absence of a soluble supporting electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28 (11), 1167-1177. <u>https://doi.org/10.1023/A:1003439727317</u>
- Indrawirawan, S., Sun, H., Duan, X., & Wang, S. (2015). Nanocarbons in different structural dimensions (0 – 3D) for phenol adsorption and metal-free catalytic oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 179, 352–362. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.05.049
- Iniesta, J., Michaud, P., Panizza, M., Cerisola, G., Aldaz, A., & Comninellis, C. (2001). Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta* 46 (23), 3573–3578. <u>https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00630-2</u>
- IUPAC (2020). Brief guide to nomenclature in organic chemistry. *Pure and applied chemistry*, 92 (3), pp. 527-539. https://doi.org/10.1515/pac-2019-0104.
- Johnson, S., Houk, L., Feng, J., Houk, R., & Johnson, D. (1999). Electrochemical incineration of 4-chlorophenol and the identification of products and intermediates by mass spectrometry. *Environmental science & technology*, 33 (15), 2638-2644. https://doi.org/10.1021/es981045r



- Justiz, I., Aguilera, I., Pérez, I., Ábalos, A., & Pérez, R. (2014). Validación a microescala del método de ensayo 4-aminoantipirina para cuantificar compuestos fenólicos en cultivos microbianos. *Revista Cubana de Química, 26* (2), 104-114.
- Khalid, M., Joly, G., Renaud, A., & Magnoux, P. (2004). Removal of phenol from water by adsorption using zeolites. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *43*, 5275-5280. DOI: 10.1021/ie0400447
- Kirk, D. W., Sharifian, H., & Foulkes, F. R. (1985). Anodic oxidation of aniline for waste water treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, 15 (2), 285-292. https://doi.org/10.1007/BF00620944
- Kokabian, B., Bonakdarpour, B., & Fazel, S. (2013). The effect of salt on the performance and characteristics of a combined anaerobic aerobic biological process for the treatment of synthetic wastewaters containing Reactive Black 5. *Chemical Engi2neering Journal*, 221, 363–372. DOI: 10.1016/j.cej.2013.01.101
- Kötz, R., Stucki, S., & Carcer, B. (1991). Electrochemical wastewater treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO anodes. *Journal of applied electrochemistry*, 21 (1), 14-20. https://doi.org/10.1007/BF01103823
- Linares, I., Martínez, V., Barrera, C., Pavón, S., Bernal, L., & Lugo, V. (2011). Oxidación de materia orgánica persistente en aguas residuales industriales mediante tratamientos electroquímicos. Avances en Ciencias e Ingeniería 2 (1), 21-36.
- Li, P., Takahashi, M., & Chiba, K. (2009). Degradation of phenol by the collapse of microbubbles. *Chemosphere*, 75 (10), 1371–1375. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.03.031



- Li, X., Cui, Y., Feng, Y., Xie, Z., & Dong, J. (2005). Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. *Water Research, 39* (10), 1972-1981. <u>https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.02.021</u>
- Li, X., Ding, F., Lo, P., & Sin, S. (2002). Electrochemical disinfection of saline wastewater effluent. *Journal of environmental engineering*, *128* (8), 697-704. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:8(697)
- López, C. (2012). Obtención de películas delgadas de acero inoxidable 304 y su caracterización electroquímica. [Tesis de doctorado, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.]
 <u>https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/515/1/Tesis%20Claudia</u> %20L%C3%B3pez%20Mel%C3%A9ndez%20.pdf
- López, G., Vargas A., Gutiérrez, R., Ramírez R., & Durán A. (2011). Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4–clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO₂. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 27 (1),* 75-84. Universidad Nacional Autónoma de México Distrito Federal, México. http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=37019377007
- López, H., Lopes, G., Silva, A., Flores, C., & Pantoja P. (2017). Condiciones óptimas para la oxidación de fenol en agua por procesos fenton y photo-fenton. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 83 (4), 437-441. <u>https://doi.org/10.37761/rsqp.v83i4.216</u>
- Malakootian, M., & Reza, M. (2018). Removal of phenol from steel wastewater by combined electrocoagulation with photo-Fenton. *Water Science & Technology*, 78 (6), 1260-1267.
 DOI: <u>10.2166/wst.2018.376</u>
- Martínez, S., & Ramírez, V. (2017). Producción de energía eléctrica y gas de síntesis a partir de la electrólisis del agua con energía solar y uso del CO₂. [Tesis de pregrado,





Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo]. Lambayeque - Perú. https://repositorio.unprg.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12893/1794/BC-TES-TMP-646.pdf?sequence=1&isAllowed=y

- Medel, A. (2013). Incineración electroquímica de compuestos fenólicos en matrices complejas. [Tesis de doctorado, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica].<u>https://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1021/95/1/Int</u> <u>eracci%C3%B3n%20electroqu%C3%ADmica%20de%20compuestos%20fen%C3%B31</u> icos%20en%20matrices%20complejas..pdf
- Mohan, J., Prakash, R., & Behari, J. (2004). Electrochemical detection and catalytic oxidation of phenolic compounds over nickel complex modified graphite electrodes. *Applied Ecology and Environmental Research*, 2 (2), 25 33. https://www.epa.hu/02500/02583/00003/pdf/EPA02583_applied_ecology_2004_02_02 5-033.pdf
- Molina, S. (2010). Estandarización de métodos de análisis para la determinación de nitratos, nitritos, compuestos fenólicos y, aceites y grasas utilizadas como indicadores de contaminación en aguas naturales y residuales industriales. [Tesis de pregrado, Universidad Industrial de Santander]. Bucaramanga. http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2010/134930.pdf
- Muñoz, F., & Paredes, A. (2014). Descontaminación de fenoles en el efluente de una refinería ecuatoriana, mediante el uso de ozono y combinaciones con peróxido de hidrógeno. *Revista* Politécnica, 34 (1), 16-21.
 <u>https://revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista_politecnica2/article/view/30</u>
 <u>1</u>



- Ortez, A., & Parada, K. (2008). Propuesta para la gestión ambiental de pilas y baterías (dispositivos electroquímicos generadores de energía) fuera de uso en el salvador. [Tesis de pregrado, Universidad de el Salvador]. https://ri.ues.edu.sv/id/eprint/2620/1/Propuesta para la gesti%c3%b3n ambiental de pilas y bater%c3%adas (dispositivos electroqu%c3%admicos generadores de energ %c3%ada)_fuera_de_uso_en_El_Salvador.pdf
- Osorio, F., & Sandino, D. (2012). Validación de una metodología analítica para la determinación de fenoles y fosfatos en agua cruda, tratada y residual por el método de espectrofotometría de absorción para el laboratorio de aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira. [Tesis de pregrado, Universidad Tecnológica de Pereira]. http://recursosbiblioteca.utp.edu.co/tesisd/textoyanexos/5430858083v.pdf
- Panizza, M., Solisio, C., & Cerisola, G. (1999). Electrochemical remediation of copper (II) from an industrial effluent Part II: three-dimensional foam electrodes. *Resources, Conservation* and Recycling, 27 (4), 299-307. <u>https://doi.org/10.1016/S0921-3449(99)00002-6</u>
- Papadimitriou, C., Samaras, P., & Sakellaropoulos, G. (2009). Comparative study of phenol and cyanide containing wastewater in CSTR and SBR activated sludge reactors. *Bioresource Technology*, 100 (1), 31–37. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.06.004
- Pérez, S. (2012). Desarrollo de técnicas de remoción de fenol con materiales poliméricos impregnados. [Tesis de doctorado, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo]. https://repository.uaeh.edu.mx/bitstream/bitstream/handle/123456789/15772/TESISDOC TORADO QUÍMICA_BIBLIOTECA.pdf?sequence=2&isAllowed=y
- Polcaro, A. M., Palmas, S., Renoldi, F., & Mascia, M. (1999). On the performance of Ti/SnO2 and Ti/PbO2 anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 (2), 147-151.



https://doi.org/10.1023/A:1003411906212

- Qin, H., Wei, X., Ye, Z., Liu, X., & Mao, S. (2022). Promotion of phenol electro-oxidation by oxygen evolution reaction on an active electrode for efficient pollution control and hydrogen evolution. *Environ. Sci. Technol,* 56 (9), 5753–5762. https://doi.org/10.1021/acs.est.1c08338
- Ramírez, J., Martínez, O., & Fernández, L. (2013). Remoción de contaminantes en aguas residuales industriales empleando carbón activado de pino pátula. *Avances: Investigación en Ingeniería*, 10 (1), 42-49.
 https://revistas.unilibre.edu.co/index.php/avances/article/view/2725
- Ramírez, N., Espinosa, M., Fernández, L., Véliz, E., & Ramos, Y. (2016). Tratamiento con ozono de agua residual con taninos de curtiduría al vegetal. *Tecnología y Ciencias del Agua*, 7 (3), 53-73. <u>http://www.revistatyca.org.mx/index.php/tyca/article/view/1249</u>
- Rivera, G. (2010). Método para la recuperación de fenol en aguas residuales industriales y su contribución para minimizar el impacto al ecosistema acuático. [Tesis de maestría, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú].
 http://cybertesis.uni.edu.pe/bitstream/uni/1611/1/rivera_lg.pdf
- Rodgers, J., Jedral, W., & Bunce, N. (1999). Electrochemical oxidation of chlorinated phenols. *Environmental science* & *technology*, 33 (9), 1453-1457. <u>https://doi.org/10.1021/es9808189</u>
- Rodríguez, J., & Marín, R. (1999). *Fisicoquímica de aguas*. Editorial Díaz de Santos, S. A. (1^{ra} edición), 488. España.
- Santana, G. (2019). *Electro-oxidación de fenol en una columna de burbujeo de flujo paralelo descendente*. [Tesis de doctorado, Universidad Autónoma del Estado de México].



http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/99288/Tesis_doctoral_Germa%cc% 81n_Santana%20%20-%20.pdf?sequence=1&isAllowed=y

- Santos, A., Lima, K., Egues, S., Tavares, R., & Dantas, L. (2007). Toluene deep oxidation over noble metals, copper and vanadium oxides. *Catalysis Letters*, 114 (1-2), 59-63. https://doi.org/10.1007/s10562-007-9034-8
- Shim, Y., & Park, S. (1997). Spectroelectrochemical studies of p-benzoquinone reduction in aqueous media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 425 (1-2), 201-207. <u>https://doi.org/10.1016/S0022-0728(96)04956-X</u>
- Simond, O., Schaller, V., & Comninellis, C. (1997). Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, 42 (13-14), 2009-2012. <u>https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)85475-8</u>
- Stucki, S., Kötz, R., Carcer, B., & Suter, W. (1991). Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes Part II: Anode performance and applications. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21 (2), 99-104. <u>https://doi.org/10.1007/BF01464288</u>
- Tahar, N., & Savall, A. (1999). Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulations. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 (3), 277-283. https://doi.org/10.1023/A:1003433519200
- Takahashi, M., Shirai, Y., & Sugawa, S. (2021). Free-radical generation from bulk nanobubbles in aqueous electrolyte solutions: esr spin-trap observation of microbubble - treated water. *Langmuir*, 37, 5005–5011. <u>https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00469</u>



- Tanaka, S., Nakata, Y., Kimura, T., Kawasaki, M., & Kuramitz, H. (2002). Electrochemical decomposition of bisphenol A using Pt/Ti and SnO2/Ti anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 32 (2), 197-201. <u>https://doi.org/10.1023/A:1014762511528</u>
- Tsuge, H. (2014). Micro-and-Nanobubbles; Fundamentals and applications. *CRC Press: Boca Ratón*, (2), 3-10. DOI: <u>10.4032/9789814463119</u>
- Urteaga, P., Segura, F., & Sánchez, M. (2019). Derecho Humano al Agua, Pueblos Indígenas y Petróleo. Lima: Departamento Académico de Derecho, Centro de Investigación, Capacitación y Asesoría Jurídica, Pontificia Universidad Católica del Perú.
- Vermeersch, J. (2018). Diseño y construcción de una celda demostrativa para la producción de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua. [Tesis de pregrado, Universidad de Chile]. <u>https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/152701</u>
- Wen, Y., Zheng, W., Yang, Y., Cao, A., & Zhou, Q. (2015). Influence of Al³⁺ addition on the flocculation and sedimentation of activated sludge: Comparison of single and multiple dosing patterns. *Water Research*, 75, 201–209. DOI: 10.1016/j.watres.2015.02.053
- Yang, Z., Yang, H., Jiang, Z., Cai, T., Li, H., Li, A., & Cheng, R. (2013). Flocculation of both anionic and cationic dyes in aqueous solutions by the amphoteric grafting flocculant carboxymethyl chitosan- graft -polyacrylamide. *Journal of Hazardous Materials*, 254, 36 45. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.03.053
- Yavuz, Y., Koparal, A., & Öğütveren, Ü. (2010). Treatment of petroleum refinery wastewater
 by electrochemical methods. *Desalination*, 258 (1-3), 201-205. DOI: 10.1016/j.desal.2010.03.013





Yusuf, Y., & Savaş, A. (2007). Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 136 (2), 296-302. <u>https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.018</u>

X. ABREVIATURAS

C6H6O	Fenol.
C6H5O ¹⁻	Radical fenoxi.
C6H4O2	Benzoquinona.
C6H4(OH)2	Hidroquinona.
C4H2O2(OH)2	Ácido maleico.
C_2H_4	Eteno.
C4H4O2(OH)2	Ácido succínico.
C3H2O2(OH)2	Ácido malónico.
C2H3O–OH	Ácido acético.
CO ₂	Dióxido de carbono.
Ti/RuO2	Titanio recubierto por dióxido de rutenio.
Ti/SnO2-Sb	Titanio recubierto por dióxido de estaño y dopado con antimonio.
Pt	Platino.
Ru-MMO	Rutenio mezclado con óxidos metálicos.
Ag/AgCl	Cloruro de plata.
DQO	Demanda Química de Oxígeno.
HPLC	Cromatografía líquida.
KCl	Cloruro de potasio.
4-AATP	4-aminoantipirina.

CVR Carbón Vítreo Reticulado.




AI-316	Acero inoxidable tipo 316.		
mA	Miliamperios.		
Α	Amperios.		
V	Voltios.		
K	Constante de velocidad de reacción.		
Kf	Constante de velocidad de reacción del		
R ²	Coeficiente de determinación.		
рК	Constante de ionización ácida.		
рН	Potencial de hidrógeno.		
atm	Atmósfera.		
kJ	KiloJoule.		
\mathbf{H}^{+}	Ión de hidrógeno.		
•OH	Radicales hidroxilo.		
°C	Grados centígrados.		
nm	Nanometro.		
g	Gramos.		
mg/L	Miligramos en un litro.		
mL	Mililitro.		
OZ	Onza.		
Ν	Normalidad.		
Μ	Molaridad.		
M x s	Molaridad por segundo.		
mg/kg	Miligramos por kilogramo.		
μm	Micrómetro.		

del fenol.





- **cm** Centímetros
- **C.E.** Corriente eléctrica.
- min Minutos.
- **MINAM** Ministerio del Ambiente.

XI. ANEXO

Anexo 1. Materiales empleados







Anexo 2. Equipos empleados



Anexo 3. Reactivos empleados







Anexo 4. Autorización para el ingreso al laboratorio de la UNALM.

UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA LA MOLINA FACULTAD DE CIENCIAS DECANATO < U La Molina, 09 de febrero de 2022 N*0120-2022/FC Señor Rector: Dr. Américo Guevara Pérez Universidad Nacional Agraria La Molina-UNALM Presente. -De mi mayor consideración: Luego de un cordial saludo, en el marco de la Resolución N*003-2022-CU-UNALM, solicito a usted; se sirva ordenar a quien corresponda la autorización para el ingreso de la siguiente tesista y su asistente: Tesista Katerin Brillt Quiroz Pinto DNI: 75225624 Asistente de tesista Henry Jhoslas Leon Berna DNI: 48383010 Lugar. Laboratorio Q1 – Dpto. Académico de Química con la finalidad de desarrolar su tesis en el Proyecto TRATAMIENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS CON FENOL UTILIZANDO MICROBURBUJAS GENERADAS POR ELECTRÓLISIS, bajo la coordinación del Dr. Elvito Villegas Silva. Agradeciendo la atención a la presente, hago llegar los sentimientos de estima personal y especial consideración. Atentamente Dr. Emesto Ever Menacho Casimira Decano, Facultad de Ciencia 1





Anexo 5. Matriz de consistencia

Problemas	Objetivos Variables		Metodología	
General	General	Independiente	Materiales Empleados	
·Cómo es la degradación del		a. pH.	a. Materiales	
fenol con microburbujas de O_2 generadas por	Evaluar la degradación del fenol con microburbujas de O ₂ generadas por electrólisis	tratamiento de las microburbujas.	b. Reactivos	
electrólisis?	8	 c. Concentración inicial de fenol. 	c. Equipos	
Específicos	Específicos	Dependiente	Diseño experimental	
 a. ¿Cuál es el rendimiento en la degradación del fenol mediante el sistema de electrólisis basado en el flujo continuo de microburbujas de O₂.? b. ¿Cuál es la eficiencia del pH en la degradación del fenol? 	 a. Analizar el rendimiento en la degradación del fenol mediante el sistema de electrólisis basado en el flujo continuo de microburbujas de O₂. b. Analizar la eficiencia del pH en la degradación del fenol 	Cantidad degradada de fenol	 a. Equipo del sistema de electrólisis. b. Muestra patrón y muestras problema del fenol. c. Operación del sistema de electrólisis y toma de muestras. 	
Tenor?	Tenoi.		Método de análisis	
c. ¿Cómo es el sistema electrolítico para degradar el fenol con un menor tiempo de tratamiento con microburbujas de O ₂ ?	c. Optimizar el sistema electrolítico para degradar el fenol con un menor tiempo de tratamiento con microburbujas de O ₂ .		 a. Método colorimétrico 4- aminoantipirina b. Análisis cinético 	
			c. Análisis estadístico	

Anexo 6. Matriz de operacionalización de las variables

Variables	Definición conceptual	Definición operacional	Dimensiones	Indicadores
Fenol	El hidróxibenceno, es un	Para la degradación	Métodos	Electrólisis
	compuesto orgánico que se caracteriza por presentar un anillo	eficiente del fenol se empleará las		Colorimétrico
	aromático en unión con un grupo	microburbujas de O_2		4-AAP Análisis
	hidroxilo (Rivera, 2010).	generadas por electrólisis.		cinético
Microburbujas	Se distinguen por tener un diámetro menor a 50 µm. Su largo estancamiento en la solución hace	Para realizar la generación de microburbujas por electrólisis, se prepararon	Aplicación	Oxígeno
	que se contraigan y colapsen antes de alcanzar la superficie (Takahashi, Shirai & Sugawa, 2021).	concentraciones de fenol de 1.0 mg/L, 0.8 mg/L, 0.4 mg/L, 2.0 mg/L y 3.0 mg/L.		Hidrógeno





Anexo 7. Modelo cinético de primer orden.







Anexo 8. Modelo cinético de segundo orden.









Anexo 9. Predicción del efecto de la concentración inicial de fenol Vs la cantidad degradada de fenol.



concentra predictor effect plot

Tesis publicada con autorización del autor No olvide citar esta tesis



Anexo 10. Predicción del efecto del tiempo de tratamiento Vs la cantidad degradada de fenol.



tiempo predictor effect plot



Anexo 11. Predicción del efecto del pH Vs la cantidad degradada de fenol.



ph predictor effect plot

Tesis publicada con autorización del autor No olvide citar esta tesis