

PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACION APLICADOS AL TRATAMIENTO DE LAS
AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA PETROQUIMICA: FENTON Y FOTO -
FENTON

HARLEY CUESTA BERRIO

UNIVERSIDAD NACIONAL ABIERTA Y A DISTANCIA – UNAD
ESCUELA DE CIENCIAS AGRICOLAS, PECUARIAS Y DE MEDIO AMBIENTE
(ECAPMA)

INGENIERIA AMBIENTAL

BOGOTA DC

2019

PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACION APLICADOS AL TRATAMIENTO DE LAS
AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA PETROQUIMICA: FENTON Y FOTO -
FENTON

HARLEY CUESTA BERRIO

Trabajo de Grado para Obtener el Título de Ingeniero Ambiental

ASESOR: SONIA ESPERANZA RUIZ

UNIVERSIDAD NACIONAL ABIERTA Y A DISTANCIA – UNAD
ESCUELA DE CIENCIAS AGRICOLAS, PECUARIAS Y DE MEDIO AMBIENTE
(ECAPMA)
INGENIERIA AMBIENTAL
BOGOTA, COLOMBIA
2019

Tabla de contenido

DEDICATORIA	vii
AGRADECIMIENTOS	viii
RESUMEN	ix
ABSTRACT	x
1 Descripción del Problema de investigación.....	1
1.1 Justificación.....	2
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivo general	3
1.2.2 Objetivos Específicos	3
1.3 MARCO TEÓRICO.....	4
1.3.1 Industria petroquímica.....	4
1.3.2 Tecnologías convencionales para el tratamiento de aguas residuales industriales	6
1.3.3 Contaminantes presentes en las aguas residuales de la industria petroquímica.....	8
1.3.4 Procesos Avanzados de Oxidación (POAs).....	9
1.3.5 Clasificación de las Procesos Avanzados de Oxidación.....	11
1.3.6 Proceso Fenton	12
1.3.7 Proceso Foto- Fenton.....	15
2 Factores Que Condicionan La Eficiencia De Los Procesos Fenton Y Foto-Fenton.....	17
Concentración de peróxido de hidrogeno y sales de hierro.....	17
Temperatura	17
pH.....	17
Influencia del tipo de contaminante	18
Influencia de la presencia de aniones	18
3 EVALUACIÓN DE COSTOS.	18
4 Combinación De Los Procesos Fenton y Foto-Fenton Tratamientos Convencionales.....	19
5 Antecedentes de aplicación de los procesos Fenton y Foto-Fenton en la remoción de contaminantes de la industria petroquímica	20
6 Discusión.....	24
7 Conclusiones y Recomendaciones	25
7.1 Conclusiones	25
7.2 Recomendaciones.....	25
Referencias	26
8 ANEXOS.....	31

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Concentraciones máximas permisibles para vertimiento a cuerpos de aguas	8
Tabla 2. Potencial redox de algunos agentes oxidantes	10
Tabla 3. Clasificación de los procesos avanzados de oxidación(Litter & Quici, 2010).....	11
Tabla 4. Ventajas y desventajas de las POAs	12
Tabla 5. Ventajas y desventajas del proceso Fenton.....	14
Tabla 6. Costo anual equivalente para implementar la técnica fotocatalisis.....	19
Tabla 7. Características de los efluentes de la planta Isfahan Oil Refining Co.....	21
Tabla 8. Condiciones óptimas del proceso Fenton en el experimento	22
Tabla 9. Aplicación de Procesos Avanzados de Oxidación aplicados al tratamiento de efluentes petroquímicos	23

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Formula desarrollada del etileno.....	5
Figura 2. Esquema industrial del proceso Fenton	14

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 1. Procesos oxidativos.....	10
Ecuación 2. Procesos oxidativos.....	10
Ecuación 3. Generación e radicales hidroxilos	13
Ecuación 4. Radicales perhidroxilo.....	13
Ecuación 5. Producción de radicales HO°	16
Ecuación 6. Producción de radicales HO°	16
Ecuación 7. Producción de radicales HO°	16

DEDICATORIA

A mi esposa

Mónica Mena Rojas

Por ser la persona que me ayudo a cumplir mis sueños, por apoyarme para lograr mis metas no solo de ser ingeniero ambiental, sino también por guiar mi crecimiento personal, por ser mi punto de partida.

A mis padres

Ramón Cuesta y Mari luz Berrio, gracias a ustedes soy la persona de bien, por enseñarme a amar la vida, a respetar y al querer superarme todos los días sin importar las circunstancias.

A mis hijos

Evelin, Dylhan y Sebastián Cuesta Mena

Por ser los pilares de mi existencia, mi punto de partida, por su apoyo incondicional, cada paso que doy, cada esfuerzo, cada obstáculo lo pude superar por la idea de darles una vida mejor

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, a Dios, porque sin la fe en él no hubiera podido superar los obstáculos que se presentaron durante mi carrera universitaria, la fe en el me mantuvo siempre con firmeza

Agradezco a mi familia porque gracias a su apoyo pude sortear las más grandes barreras, a mi esposa por guiarme, por su dedicación y amor.

A mi tutora Sonia Esperanza Ruiz por su paciencia en brindarme las mejores herramientas para la realización de este trabajo.

RESUMEN

El tratamiento de aguas residuales industriales es considerado un aspecto clave en el desarrollo sostenible de las economías globales, debido a los impactos ambientales generados si estos efluentes no son tratados adecuadamente. Los efluentes industriales petroquímicos poseen compuestos orgánicos con potencial contaminante muy elevado por lo que requieren de tratamientos específicos que permitan la degradación completa de estas moléculas. Estos efluentes se han venido tratando mediante procesos convencionales siendo poco efectivos por la complejidad de este tipo de contaminantes, permitiendo la implementación de nuevas tecnologías.

Dentro de estas tecnologías, se encuentran los procesos avanzados de oxidación, los cuales se caracterizan por ser métodos eficientes de tratamiento de aguas residuales ya que poseen la capacidad de degradar químicamente los contaminantes orgánicos a través de especies oxidativas o radicales hidroxilos OH \cdot .

La presente revisión bibliográfica se basa en las aplicaciones de los procesos de *Fenton* y *Foto-Fenton* en el tratamiento de los efluentes petroquímicos. Se describen los mecanismos de reacción y se relacionan brevemente los factores que influyen en la eficiencia de estos procesos como son: la concentración del agente oxidante y del catalizador, el tiempo de reacción, la temperatura, pH, y el tipo de contaminante entre otros factores. De igual manera se realizó la evaluación de los costos de inversión que se deben tener en cuenta para la implementación de estos procesos. Así mismo, se realizó una detallada explicación de la posibilidad de combinar estos procesos con tratamientos convencionales. Finalmente, se realizó una recopilación de diversos estudios con los cuales se evaluó la viabilidad de la aplicación de los procesos *Fenton* y *Foto-Fenton* y su potencial degradación en los contaminantes de los efluentes petroquímicos.

Palabras claves: Procesos de Oxidación Avanzados, *Fenton*, *Foto-Fenton*, agua residual, petroquímica.

ABSTRACT

Waterwaste treatment is considered a key aspect of sustainable development from global economies, due to environmental impacts caused if these effluents are not treated properly. Petrochemical industrial effluents have organic compounds with high potential pollutant, so requires specific treatment allowing the complete degradation of these molecules. These effluents have been treating through conventional processes, being ineffective by the complexity of these pollutant kinds, able the implementation of new technologies.

Among these technologies, are found advanced oxidation processes, which are characterized as an efficient method of wastewater treatment because they can degrade chemically organic pollutants, through oxidative species or hydroxyl radicals as OH-

This bibliographic review is based on applications from Fenton and Photo-Fenton processes of petrochemical effluents treatment. Are described reaction mechanisms and are related briefly the main factors than influencing the efficiency of these process as they're: Concentration of oxidant agent and catalyst, reaction time, temperature, pH and pollutant kind, among other factors. At the same way was evaluated investment costs allowed for implementation of these processes. As well, was made a detailed explanation of possibility of combining these processes with conventional treatments. Finally, was carried out a compilation of several studies, which was evaluated. The feasibility of the application of the Fenton and photo-Fenton processes and their potential degradation in petrochemical effluent pollutants

Keywords: Advanced Oxidation Processes, Fenton, photo-Fenton, wastewater, petrochemical.

1 Descripción del Problema de investigación

La contaminación del recurso hídrico está catalogada como uno de los problemas ambientales más cuestionados por la población mundial. Por consiguiente, los contaminantes presentes en el recurso hídrico es un factor de riesgo para la supervivencia de todas las formas de vida, y además de limitar la disponibilidad de agua para las sociedades venideras (Arango, 2013).

Muchos de los tratamientos convencionales no presentan la efectividad que se requiere para tratar las aguas contaminadas con los residuos presentes en los efluentes procedentes de la industria petroquímica, debido a que este tipo de efluentes presentan sustancias orgánicas recalcitrantes disueltas, difíciles de eliminar por métodos convencionales de una manera eficiente (Rubio-Clemente, Chica, & Peñuela, 2013). Dadas las características y las propiedades fisicoquímicas de estos efluentes en donde podemos encontrar contaminantes como los aceites, fenoles, cianuros, entre otros y para lograr una eliminación efectiva que no pueden ser tratados con los sistemas convencionales, en este sentido, uno de los tratamientos alternativos que puede ser complementario a los sistemas convencionales son los procesos avanzados de oxidación.

Debido a que los sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales no son lo suficientemente efectivos a la hora de tratar las aguas residuales de origen petroquímicos por la alta complejidad de sus componentes, se hace necesario buscar nuevas alternativas de tratamiento como son los procesos avanzados de oxidación los cuales han sido poco difundidos razón por la cual se realiza este trabajo.

Pregunta de investigación

¿Son eficientes los procesos avanzados de oxidación Fenton y Foto – Fenton para ser aplicados en el tratamiento de los efluentes procedentes de los procesos de la industria petroquímica?

1.1 Justificación

En la resolución 0631 de 2015 se establecen los valores máximos permisibles para vertimientos puntuales de acuerdo con el tipo de industria. Para el caso puntual de la industria petroquímica la resolución establece los valores máximos permisibles de los siguientes parámetros, pH entre 6 y 9, DQO de 400 mg/L, DBO5 de 200 mg/L, Sólidos Suspendidos Totales de 50 mg/L, Fenoles de 20 mg/L, Acetites y grasas de 15 mg/L e Hidrocarburos totales de 10 mg/L. (MINAMBIENTE, 2015)

De acuerdo a Ecopetrol, (2018), en su reporte integrado de gestión sostenible indica que el consumo de agua para el desarrollo de las actividades de producción en cadena estuvo alrededor de los 143.9 millones de m³, y una producción de 720 mil barriles de petróleo por días.

Teniendo en cuenta que los efluentes petroquímicos, presentan gran cantidad de contaminantes que afectan considerablemente al medio ambiente (André, 2014) se hace necesario buscar diferentes alternativas de tratamientos que sean eficientes que permitan la degradación de este tipo de contaminantes (Correia, De Sousa, Colmenares, & Aramendi, 2010)

Los Procesos Avanzados de Oxidación son tecnologías emergentes que se han venido desarrollando como alternativas especialmente útiles de pretratamiento antes del tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación, o como un proceso de postratamiento para efectuar un tratamiento más estricto de las aguas antes de la descarga.

Esta investigación tiene como objetivo fundamental profundizar en las investigaciones realizadas que demuestren la aplicabilidad de los procesos avanzados de oxidación Fenton y Foto – Fenton en el tratamiento de los efluentes petroquímicos.

El aporte que realiza este trabajo está basado en presentar una recopilación actualizada de los diferentes procesos avanzados de oxidación que puedan ser aplicados a mejorar la calidad de los efluentes procedentes de los procesos industriales para mitigar los impactos ambientales sobre todo al recurso hídrico causados por la industria petroquímica.

La importancia de esta monografía radica en que sirva de material de apoyo para futuras investigaciones en lo relacionado al tratamiento de los efluentes de la industria petroquímica y se tome como referencia investigativa para ingenieros ambientales y comunidad en general, ya que toca un tema de relevancia.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

- Revisar la aplicación de los procesos avanzados de oxidación Fenton y Foto-Fenton en el tratamiento de los efluentes procedentes de la industria petroquímica.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Analizar las características de los procesos Fenton y Foto- Fenton
- Identificar los parámetros que influyen los procesos Fenton y Foto - Fenton.
- Determinar la aplicabilidad de los procesos Fenton y Foto Fenton en la remoción de contaminantes procedentes de la industria petroquímica

1.3 MARCO TEÓRICO

1.3.1 Industria petroquímica

Para la AOP (2011), “es una de las actividades fundamentales para la economía de los países desarrollados, debido a su importancia y a toda la variabilidad de sus productos los cuales pueden ser aplicados en actividades como: agricultura, alimentación, medicina, y artículos de consumo, etc.”. Actualmente son muchos los productos que ofrece la petroquímica los cuales solo eran conocidos en los laboratorios de investigación como el óxido de etileno, los esteres glicólicos, entre otros productos. Por todo lo anterior Nuñez, (2013), indica que la industria petroquímica es importante debido a los altos volúmenes de producción los cuales están amparados por las materias primas abundantes y el bajo precio de estos. Núñez, (2013) establece que las tres vías principales para obtener estos productos se inician con el gas de síntesis (CO/H_2), las olefinas o las mezclas de BTX (Benceno, Tolueno y Xilenos), que son materia prima para la producción de muchos intermediarios petroquímicos y de productos básicos de uso masivo. Todos los productos de la industria petroquímica están relacionados con el consumo directo de los seres humanos, entre las líneas de elaboración podemos encontrar, medicamentos, colorantes, fertilizantes y plaguicidas.

Según Nuñez, (2013), la principal característica de la industria petroquímica radica en la necesidad de ser abastecida de abundantes y continuos flujos de materias primas, suministro confiable y constante de vapor y utilidades, generando efluentes industriales.

El porcentaje de consumo de productos petroquímicos es elevado, más del 90% de los productos orgánicos consumido actualmente tiene su origen en la industria petroquímica. Una característica de la industria petroquímica se fundamenta en la tecnología de procesos los cuales progresan constantemente, lo que ha permitido el diseño de estrategias de negocios que permite el crecimiento exponencial de la industria.

La petroquímica divide sus líneas de producción en diferentes complejos que permiten el desarrollo de diferentes productos:

- Complejo basado en Gas de síntesis: El gas de síntesis es una mezcla de hidrogeno y monóxido de carbono que se produce a partir de procesos de reformados de hidrocarburos con vapor de agua y oxígeno Flórez (2016), el cual es utilizado para la producción de fertilizantes, olefinas y resinas, (Nuñez, 2013) , su densidad de energía es menor a la del gas natural, puede ser utilizado como un combustible o como un producto intermedio para la producción de otros productos químicos (Caballero & Pérez, 2014).

- Complejo de olefinas: es un polietileno el cual son compuestos químicos que contienen por lo menos un doble enlace carbono – carbono, está compuesto por una cadena larga de polímeros de fibras sintéticas, la cual tiene su punto de creación en la fundición de los polímeros en un líquido. En la industria petroquímica se utiliza para la obtención de polio felina, como el etileno, que posee las características de ser un gas incoloro, inodoro y es uno de los alquenos más simples, se produce mediante craqueo térmico de varios hidrocarburos. (Basini, 2012). En la figura 2 se muestra la formula desarrollada del etileno.

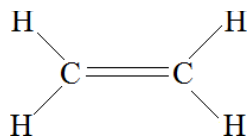


Figura 1. Formula desarrollada del etileno. Fuente Autor

En la industria petroquímica, el etileno se produce a partir del reformado católico de nafta, en la cual es aumentada el número de octanaje de esta. El etileno es importante en la industria petroquímica, debido a que por medio de esta se pueden obtener otro tipo de moléculas como el polietileno.

- **Complejos aromáticos:** Son una combinación de compuestos derivados del benceno que abarcan una amplia gama de sustancias químicas de uno o más anillos insaturados y que se caracterizan por tener la fórmula C_nH_n con propiedades químicas similares. En la industria petroquímica son empleados como disolventes y para la síntesis química de variados compuestos como resinas, colorantes plásticos, entre otros (Larriba, 2015) .

1.3.1.1 Aguas residuales industriales

Son aquellas que proceden de cualquier actividad o negocio derivados de los procesos de producción en que se utilice el agua. Son enormemente variables en cuanto a caudal y composición; las características de los vertidos no únicamente cambian de una industria a otra, sino también dentro de un mismo tipo de industria. Las aguas utilizadas en las industrias se obtienen de diferentes fuentes como por ejemplo los abastecimientos públicos, las aguas superficiales, entre otras. La procedencia de estas es principalmente de limpieza de máquinas, de las transformaciones químicas, de las operaciones de fabricación, etc. Su composición es muy variable, dependiendo de las diferentes actividades industriales; se encuentran compuestos químicos (ácidos, bases, iones metálicos, entre otros) y materia orgánica (en suspensión, dilución, etc.)

Para Pascual, (2017) de acuerdo al tipo de vertido, las aguas residuales industriales pueden ser clasificadas en 5 grupos. Industrias con efluentes principalmente orgánicos

Papelera, mataderos, azucarera, curtidos, conservas, entre otros.

1. Industrias con efluentes orgánicos e inorgánicos:

Refinerías y petroquímicas - Coquerías - Fabricación de productos químicos varios – Textiles

2. Industrias con efluentes principalmente inorgánicos:

Limpieza y recubrimiento de metales - Explotaciones mineras y salinas - Fabricación de productos químicos inorgánicos

3. Industrias con efluentes con materias en suspensión:

Lavaderos de mineral y carbón - Corte y pulido de mármol y otros minerales - Laminación en caliente y colada continua

4. Industrias con efluentes de refrigeración:
Centrales térmicas - Centrales nucleares

1.3.1.2 Tratamiento de Aguas residuales industriales en Colombia

Uno de los sectores que más consume agua en Colombia es el sector industrial, se estima que este colecta un 25% de los 37.308 millones de m³ del total de las aguas consumidas por el ser humano de acuerdo al balance realizado en el 2018. (MINAMBIENTE, REPORTE DE AVANCE DEL ESTUDIO NACIONAL DEL AGUA, 2018). En el tratamiento de aguas residuales se pretenden eliminar contaminantes físicos, químicos y biológicos que están presentes en el agua la cual ha sido utilizada en actividades antropogénicas por medio de procesos físicos, químicos y biológicos.

El consumo de agua por el sector industrial depende en gran medida de las necesidades de los sistemas y procesos a los que tenga lugar, de los cuales se presume que no todos los procesos industriales requieren del mismo consumo de agua, es así como ciertos tipos de industrias entre los que se encuentran la alimentaria, la textil curtiembre, cervecera, láctea, energética, y en especial la petroquímica, el agua cumple un papel importante en los procesos de producción. En muchos de los casos los efluentes industriales contienen un elevado grado de carga contaminante, por lo cual, dichos contaminantes pueden ser cuantificados por parámetros como la DBO, DQO, sólidos totales, sólidos en suspensión, los cuales pueden ser trabajados mediante tratamientos convencionales de acuerdo a su naturaleza química.

1.3.2 Tecnologías convencionales para el tratamiento de aguas residuales industriales

En la actualidad podemos encontrar una gran variedad de tecnologías convencionales para tratar las aguas residuales industriales, entre ellos encontramos los tratamientos primarios: rejillas, tamices, microfiltros y desarenadores, lechos bacterianos, lodos activados, filtros verdes, procesos avanzados o terciarios tales como ósmosis inversa, destilación, coagulación, adsorción, entre otros. Estos tipos de tratamientos tienen costos elevados debido a que los procesos demandan un alto consumo energético (Martinez & Romero, 2018), adicionalmente estos sistemas representan altos costos de construcción, operación y mantenimiento, los pocos sistemas existentes en el sector industrial, generalmente se ubican en zonas urbanizadas (Fonteinis, Monteagudo, Duran, & Chatzisyneon, 2018)

Los sistemas convencionales para el tratamiento de aguas residuales presentan tres secuelas fundamentales al medio ambiente; a) el agotamiento de recursos no renovables por altos consumos; b) la degradación ambiental por el uso desmesurado de petróleo y sus derivados; y c) el destino de grandes cantidades de productos resultantes de diferentes procesos no ambientales (Zurita-Martínez, Castellanos-Hernández, & Rodríguez-Sahagún, 2011). Usualmente, los sistemas convencionales no reducen el contenido de microorganismos patógenos de forma sustancial (Zurita-Martínez, Castellanos-Hernández, & Rodríguez-Sahagún, 2011). Debido a la elevada carga biológica que presentan los afluentes (Rojas-Higuera, y otros, 2010)

Otro tipo de sistemas de tratamiento son los ecológicos como las lagunas de oxidación y los humedales construidos, estos requieren grandes terrenos para su construcción, pero presentan grandes ventajas, como por ejemplo: nulo consumo eléctrico, bajo costo de operación y altas eficiencias de remoción de contaminantes y patógenos (Zhu, y otros, 2017).

Sus características los hacen muy atractivos para los países desarrollados y subdesarrollados, en donde sus recursos y sistemas de operación convencionales son escasos, los países ricos tratan aproximadamente el 70% de las aguas residuales que generan, mientras que países con niveles medio-alto el 32% y los países de un nivel económico medio-bajo 28%, en los países pobres solo reciben algún tipo de tratamiento cercano al 8% de las aguas residuales industriales y municipales, (Hernández-Salazar, Moreno-Seceña, L, & Sandoval-Herazo., 2017)

En Latinoamérica el 95% de las pequeñas y micro empresas industriales arrojan sus descargas a las redes de alcantarillado o cuerpos de aguas superficiales sin ningún tipo de tratamiento (Hernández-Salazar, Moreno-Seceña, L, & Sandoval-Herazo., 2017)

Los procesos convencionales se pueden dividir en:

Pre- tratamiento: Tiene como función fundamental preparar el agua residual para ser tratadas por las etapas siguientes. Entre los principales métodos de pretratamiento podemos encontrar: Trampas de grasa, desarenadores, tanque de igualación, neutralización, etc. Es considerado como un tratamiento físico para remover solidos gruesos y material flotante los cuales pueden presentar daños en las etapas siguientes (Casero, 2015)

Tratamientos primarios: Se basan en procesos unitarios de separación, en esta no hay o no se produce en las alteraciones de las estructuras químicas de los contaminantes, su misión es la de separar por medios físicos todas las partículas en suspensión que se encuentren en las aguas residuales a tratar. “Entre estos procesos encontramos la sedimentación, flotación, filtración, coagulación – floculación, precipitación química $A^+ (ac) + B^- (ac) \rightleftharpoons AB(s)$ y oxidoreducción. Con estos procesos fisicoquímicos reducen la presencia de fosforo y evitan sobrecargar el tratamiento biológico” (Casero, 2015).

Tratamientos secundarios: Son utilizados para eliminar toda la materia orgánica que es biodegradable y sólidos, se agrupan en procesos aerobios y anaerobios. En esta etapa se pretende remover DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno) y solidos suspendidos por medio de procesos biológicos, entre los que podemos encontrar los filtros percoladores, lodos activos, lagunas aireadas, biodiscos, etc.

Tratamientos terciarios: En esta etapa se eliminan elementos como por ejemplo, los nutrientes, el Fosforo (P) y el Nitrógeno (N) y todas aquellas otras sustancias que no se lograron eliminar en los tratamientos secundarios, para hacer más eficientes el proceso de descontaminación, donde se producen reacciones químicas entre estos elementos y los compuestos presentes en el agua residual, siendo selectivos para cada compuesto a eliminar (Casero, 2015). Los tratamientos terciarios se dividen en tratamientos físicos como la radiación ultravioleta, la osmosis inversa, entre otros. Así como también podemos encontrar los tratamientos químicos como la cloración y ozonización y los tratamientos biológicos, en los cuales son utilizados microorganismos (bacterias, protozoos, hongos, algas, entre otros), que convierte la materia orgánica en biomasa, dióxido de carbono y otros compuestos inocuos; estos tratamientos son clasificados en dos tipos, proceso biológicos en suspensión y procesos biológicos de soporte líquido (Polo, Torrecillas, & Martinez, 2018).

De acuerdo a las características de las aguas residuales de la industria petroquímica, como se mencionó anteriormente, los residuos generados en las plantas petroquímicas, pueden contener aceites, sólidos y metales que generalmente son tratados por procesos convencionales en plantas de tratamiento de aguas residuales obteniendo en muchas de los casos compuestos intermedios, siendo necesario procesos avanzados de oxidación, para retirar la materia orgánica residual y sólidos disueltos.

Los efluentes procedentes de la industria petroquímica contienen sustancias que no pueden ser eliminadas por sistemas de tratamientos convencionales debido a las altas concentraciones de los elementos o por la naturaleza químicas de estos compuestos.

1.3.3 Contaminantes presentes en las aguas residuales de la industria petroquímica

Según Hasan, Aziz, & Daud, (2012); Oller, Malato, & Sánchez-Pérez, (2011) “los efluentes de la industria petroquímica contienen una gran cantidad de compuestos orgánicos de alto potencial contaminante, entre los que destacan fenoles, éteres e hidrocarburos, tales como benceno, tolueno, xileno y poli aromáticos, entre otros”. A pesar de que la presencia de estas sustancias en las aguas residuales es variable, la mayor parte de ellas están catalogadas por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) y por la Unión Europea (UE) como sustancias prioritarias a tratar y eliminar de las aguas, dadas sus características carcinogénicas, mutagénicas y teratogénicas.

En rasgos generales, los contaminantes presentes en las aguas residuales de origen petroquímico presentan baja solubilidad en el agua, son lipofílicos y se bioacumulan a lo largo de la cadena trófica, representando una seria amenaza para los ecosistemas (Rubio-Clemente, Chica, & Peñuela, 2013); (Hasan, Aziz, & Daud, 2012).

Dadas sus características y propiedades fisicoquímicas particulares, en ocasiones, cada uno de estos compuestos requiere de un tratamiento específico para su eliminación efectiva. Si bien, suelen presentarse formando mezclas complejas, de modo que se dificulta su remoción de las aguas. “Además, son sustancias extremadamente resistentes y no pueden ser degradadas por las plantas de tratamiento que operan con sistemas convencionales” (Dopar, Kusic, & Koprivanac, 2011)

La Resolución 0631 de 2015, expedido por el Ministerios de Medio Ambiente en Colombia establece los valores máximos permisibles de los contaminantes en las descargas de los efluentes provenientes de la industria petroquímica y de refinación de petróleo a cuerpos de aguas y alcantarillados, ver tabla 1. Se muestran las concentraciones máximas permitidas para vertimiento a cuerpos de agua de efluentes petroquímicos.

Tabla 1. Concentraciones máximas permisibles para vertimiento a cuerpos de aguas.

Parámetros	Unidades	Exploración	Producción	Refino	Venta y	Transporte y
------------	----------	-------------	------------	--------	---------	--------------

		(Upstream)	(Upstream)		Distribución (Dounstream)	almacenamient o (Mdstream)
Generales						
pH	Unidades de pH	6,00 a 9,00	6,00 a 9,00	6,00 a 9,00	6,00 a 9,00	6,00 a 9,00
(DQO)	mg/L O ₂	400,00	180,00	400,00	180,00	180,00
(DQO₅)	mg/L O ₂	200,00	60,00	200,00	60,00	60,00
(SST)	mg/L	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
(SSED)	mg/L	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Grasas y Aceites	mg/L	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Fenoles	mg/L	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20

Demanda Química de Oxígeno (DQO)
Demanda Bioquímica de Oxígeno (BQO₅)
Sólidos Suspendidos Totales (SST)
Sólidos Sedimentales (SSED)

Fuente: Resolución 0631 de 2015. Ministerio de Medio a Ambiente y Desarrollo Territorial.

De acuerdo con la legislación, el cumplimiento de norma sobre vertimiento corresponde en primer lugar al Ministerios de medios ambiente, a las corporaciones autónomas regionales y las secretarías distritales ambientales, estas entidades cumplen las funciones de vigilancia de protección del medio ambiente y en lo que compete a la protección del recurso hídrico.

Los objetivos que se deben tener en cuenta a la hora de tratar las aguas de origen petroquímico son:

- Remover los aceites y grasas
- Extraer las sales disueltas
- Remover las partículas sólidas y suspendidas
- Realizar una buena desinfección del efluente
- Remover los compuestos orgánicos solubles

1.3.4 Procesos Avanzados de Oxidación (POAs)

Los tratamientos convencionales anteriormente expuestos, en algunos casos no son suficientes para realizar la remoción de los contaminantes presentes en las aguas residuales de la industria petroquímica, los cuales son provenientes de las aguas de producción, exploración, transporte y de refinería (Mesa, Orjuela, Ortega, & Sandoval, 2018).

Debido a lo anterior, se han venido desarrollando nuevas tecnologías novedosas y más eficientes (Mesa, Orjuela, Ortega, & Sandoval, 2018) .Esos procesos se asocian a procesos de oxidación avanzadas como son fotocátalisis, ozonización, proceso Fenton, Foto- Fenton, etc. Conocidos como procesos avanzados de oxidación.

Los procesos avanzados de oxidación en adelante POAs, son técnicas que se basan en la producción de radicales hidroxilos, que debido a su reactividad y alta selectividad tienen la

capacidad de transformar diversos compuestos orgánicos y de inhibir la posterior generación de residuos tóxicos (Santos, Alves, & Madeira, 2011).

Involucran la generación y uso de especies químicas transitorias poderosas con alto potencial oxidativo, principalmente el radical hidroxilo (HO•). Los radicales pueden generarse mediante procesos fotoquímicos o por otras formas de energía, y presentan una alta capacidad de oxidación de la materia orgánica (Gonzalez A. , 2012; Gonzalez A. , 2012). En la tabla 2 se relacionan los potenciales redox de algunos agentes oxidantes.

Tabla 2. Potencial *redox* de algunos agentes oxidantes

Especie	E ⁰ (V, 25°C) ¹
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrogeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

Fuente: Cruz-González, Julcour, & Jáuregui-Haza, (2016). El Estado actual y perspectivas de la degradación de pesticidas por. *Rev. Cubana Quím Vol. 29, no.3, 495*. Recuperado de: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-54212017000300013

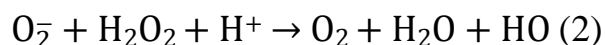
Los radicales hidroxilos son unas de las especies oxidantes con mayor potencial de oxidación, por todo lo anterior, el objetivo de todos los procesos es establecer la consecución de un elevado potencial oxidante.

Los procesos avanzados de oxidación tienen la capacidad de oxidar la materia orgánica (Castañeda, 2014). Las ecuaciones 1 y 2 representan el proceso oxidativo o de generación del radical hidroxilo (OH•).

Ecuación 1. Procesos oxidativos



Ecuación 2. Procesos oxidativos



El radical hidroxilo (HO^\cdot) posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica en condiciones suaves de presión y temperatura, hasta la mineralización completa de estos contaminantes. Debido a la altísima reactividad de estas especies es posible eliminar tanto compuestos orgánicos como inorgánicos logrando así una reducción de Demanda Química de Oxígeno (DQO), Carbono Orgánico Total (COT) y toxicidad en las aguas residuales tratadas. Así, la generación de radicales hidroxilos se puede acelerar por la combinación de algunos agentes oxidantes como ozono, peróxido de hidrogeno, radiación UV, sales de hierro [Fe (II) y Fe (III)] y catalizadores como dióxido de titanio, (Monge, Silva, & Bengoa, 2014)

Los procesos avanzados de oxidación tienen una mayor efectividad cuando son utilizados como pretratamiento, antes de un tratamiento biológico (Babuponnusami & Muthukumar, 2014), o como postratamiento que permitan hacer un pulido de las aguas antes de ser vertidas a los afluentes.

1.3.5 Clasificación de las Procesos Avanzados de Oxidación.

Los procesos avanzados de oxidación pueden clasificarse de acuerdo con el estado de agregación del sistema de generación de radicales hidroxilos. En la tabla 1 se realiza una clasificación de los procesos avanzados de oxidación de acuerdo con el criterio de aporte o no de energía, aclarando que existencia de otros procesos no relacionados en esta.

Tabla 3. Clasificación de los procesos avanzados de oxidación (Litter & Quici, 2010)

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Oxidación en agua sub y supercrítica.
Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$).	Fotólisis de agua en ultravioleta de vacío (UVV).
Procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	UV/ H_2O_2
Oxidación electroquímica.	UV/ O_3
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	Foto-Fenton y relacionados
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea
Descarga electrohidráulica y ultrasonidos	Fotocatálisis homogénea

Fuente: Litter, M.I., & Quici, N. (2010) Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. Recuperado de: https://www.psa.es/es/projects/solarsafewater/documents/libro/05_Capitulo_05.pdf

Unos de los aspectos que se debe tener en cuenta a la hora de elegir un proceso de oxidación avanzado para el tratamiento del efluente, es que se debe tener claro la naturaleza y característica de este. Estas tecnologías pueden ser utilizadas como pretratamientos para tratar contaminantes con alta resistencia a la biodegradación (Litter & Quici, 2010) o como tratamiento terciario.

Se pueden emplear solos o por combinación entre POAs o bien combinados con tecnologías convencionales (Mandal, 2010; Oller, 2011), para lograr una mejor degradación y mineralización de contaminantes a CO_2 y H_2O .

La tabla 4. Presenta las principales ventajas y desventajas de las POAs respecto a los métodos tradicionales están (Litter & Quici, 2010)

Tabla 4. Ventajas y desventajas de las POAs.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> • Tienen la capacidad de transformar el contaminante 	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación en agua sub y supercrítica.
<ul style="list-style-type: none"> • Transforman y destruyen químicamente el contaminante hasta la mineralización. 	<ul style="list-style-type: none"> • Fotólisis de agua en ultravioleta de vacío (UVV).
<ul style="list-style-type: none"> • En general, no generan subproductos que requieran posterior procesamiento. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto costo operacionales de algunos de los procesos
<ul style="list-style-type: none"> • Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico. 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevado capital
<ul style="list-style-type: none"> • Operan en rangos donde los sistemas convencionales no son factibles. 	<ul style="list-style-type: none"> • Se debe elegir muy bien el proceso de acuerdo a las características de las aguas a tratar
<ul style="list-style-type: none"> • Son ideales para preparar las corrientes a tratamientos convencionales. Aumentan la biodegradabilidad. 	<ul style="list-style-type: none"> • Costos elevados de los reactivos
<ul style="list-style-type: none"> • Tratan contaminantes a muy baja concentración 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevado costo energético
<ul style="list-style-type: none"> • Tratan contaminantes a muy baja concentración 	

Fuente Autor

1.3.6 Proceso Fenton

Las aguas residuales procedentes de la industria petroquímica, tiende a poseer compuestos orgánicos con un alto grado de contaminantes que por sus características fisicoquímicas en muchos de los casos requieren de un tratamiento muy específico con un gran potencial de efectividad, ya que se presentan en mezclas complejas difíciles de remover de las aguas que los contienen. Dada su alto grado de resistencia en muchas ocasiones no son fáciles de degradar por tratamientos convencionales (Dopar, Kusic, & Koprivanac, 2011).

La presencia de altos niveles de compuestos aromáticos y linfáticos en los efluentes de refinerías de petróleo, son extremadamente tóxicos para los microorganismos que se emplean en los procesos de degradación biológica (Dopar, Kusic, & Koprivanac, 2011).

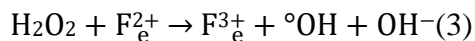
Dado lo anterior es importante la búsqueda de nuevas alternativas que permitan la degradación completa de estos contaminantes. (Hasan, Aziz, & Daud, 2012)

Por consiguiente, dentro de la POAs existen algunos procesos para la remoción de estos contaminantes, como es el caso de los procesos de oxidación Fenton.

El peróxido de hidrogeno por ser una fuente de oxígeno y en la presencia de hierro, poseen un alto nivel reactivo para la oxidación de la materia orgánica, lo que le permite desestabilizar las moléculas altamente refractarias, (Olvera-Vargas, . Zheng, . Garcia-Rodriguez, & Lefebvre, 2019) Este proceso fue descrito por primera vez en 1894 por Henry J. Fenton. Consiste en la adición de sales de hierro en presencia de H₂O₂ para formar radical hidroxilo, OH°, catalizada por Fe²⁺ en medio ácido, (Taco & Mayorga LL, 2013). La combinación de sales de hierro y el peróxido de hidrogeno se le denomina reactivo Fenton (Taco & Mayorga LL, 2013). La reacción 3 se evidencia como se generan los radicales hidroxilos.

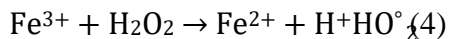
Este proceso es efectivo para degradar contaminantes presentes en las aguas residuales de la industria petroquímica.

Ecuación 3. Generación e radicales hidroxilos



En la reacción 4 se generan radicales perhidroxido los cuales atacan los compuestos orgánicos para promover su oxidación.

Ecuación 4. Radicales perhidroxilo



Muñoz, de Pedro, Casas, & Rodriguez, (2015) Establecieron que estos procesos se pueden agrupar en reacciones de iniciación, propagación y terminación.

Por otro lado, Pontes, Moraes, Machulek Jr, & Pinto, (2010), mostraron que en gran medida el proceso Fenton tiene mayor rendimiento cuando se toman en consideraciones factores como la concentración del agente oxidante y concentración del catalizador, la temperatura, el pH, y el tiempo de reacción. De igual forma a la hora de demostrar la eficacia de este proceso se deben tener en cuenta varios aspectos, entre ellos se deben considerar, la naturaleza del contaminante a degradar y determinar si en el efluente a tratar, se evidencia la existencia de otros compuestos orgánicos e inorgánicos.

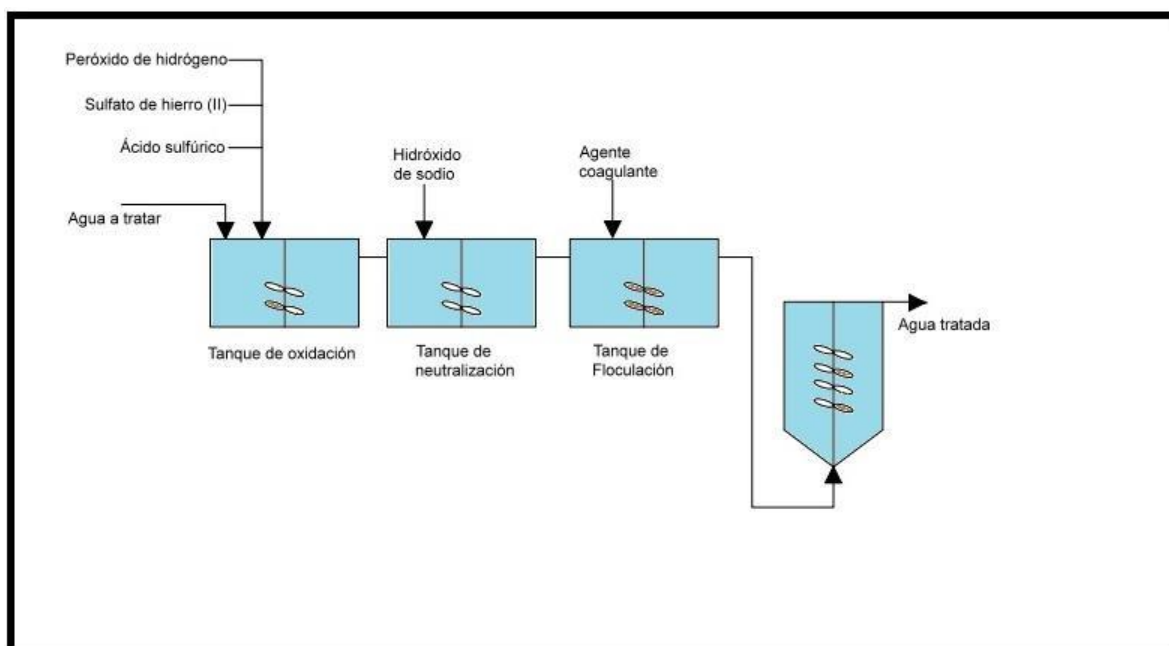
Por consiguiente, Taco & Mayorga LL, (2013) demostraron que el proceso Fenton es eficaz para tratar las aguas residuales de la industria térmica, debido a que disminuye la DQO, en un tiempo de 30 minutos con un rango de remoción del 89.6%. Otro aspecto importante es que en la reacción Fenton la reacción que se da entre iones ferrosos y H₂O₂, genera radicales hidroxilos.

De igual manera, Mandal, Maity, Dasgupta, & Datta, (2010), establecieron que, si se combina con radiación ultravioleta o con radiación solar hay un aumento en la eficiencia del proceso,

debido a que hay un favorecimiento en la regeneración de Fe^{2+} y un aumento en el número de radicales que se generan.

Por otro lado algunos autores entre los que se destacan, Pontes, Moraes, Machulek Jr, & Pinto, (2010) indican que entre los factores que influyen en el rendimiento del proceso Fenton los cuales deben tomar en consideración a la hora de implementar este proceso avanzado de oxidación están: la temperatura, la concentración del agente oxidante y catalítico y el tiempo de reacción, La figura 3, muestra el esquema industrial del proceso Fenton.

Figura 2. Esquema industrial del proceso Fenton



Muñoz, de Pedro, Casas, & Rodríguez (2015) Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales [Figura] Recuperado de http://www.cytod.org/sites/default/files/manual_sobre_oxidaciones_avanzadas_0.pdf

En la tabla 5, se relaciona las ventajas y desventajas del proceso Fenton:

Tabla 5. Ventajas y desventajas del proceso Fenton.

Ventajas	Desventajas
<p>✓ Las reacciones se dan en fase homogénea lo que permite que no haya limitaciones en la transferencia de energía</p>	<p>✓ No realiza una mineralización completa de todos los contaminantes orgánicos, pero si un incremento de la biodegradabilidad. Algunos de los compuestos identificados como resistentes a la reacción Fenton son: <u>ácidos orgánicos de cadena corta (acético, oxálico, fórmico, maleico,</u></p>

	fumárico), algunos aldehídos, cloroformo y acetona
✓ La abundancia del hierro y no presenta toxicidad	✓ Se requiere una etapa de neutralización al terminar el proceso, para separar el hierro, lo que genera lodos que se deben tratar adecuadamente
✓ Una de las características más importante que presenta este método es que se realiza a presión y temperatura ambiente	✓ Se debe tener un buen control del pH
✓ Bajos costos de operación	

Fuente Autor.

1.3.6.1 Limitaciones

Estos procesos presentan algunas limitaciones que posiblemente puedan presentar algunos inconvenientes a la hora de ser aplicados industrialmente.

Como lo indican, Usman, Hanna, & Haderlein, (2016) los cuales proponen que este proceso se debe trabajar con un pH bajo, que la necesidad de trabajar con unas condiciones acidas pueden dificultar la puesta en marcha de la oxidación de Fenton, el pH de la disolución puede afectar la oxidación Fenton el cual debe mantenerse en cierto rango acido con lo cual se evita la precipitación de Fe^{3+} en hidróxido de hierro.

De igual manera, Barros, Steter, Lanza, & Tavares, (2016) determinaron que cuando se trabaja con un pH alto se presentan ciertas reacciones de complejación y precipitación de óxidos de hierro lo cual permite la producción de lodos.

Del mismo modo, Amorim, Leao, Moreira, Fabris, & Heriques, (2013) indican que el alto consumo de productos químicos, la neutralización de las aguas tratadas, la optimización de las concentraciones de los reactivos son otros de los inconvenientes que presenta la oxidación Fenton.

1.3.7 Proceso Foto- Fenton

El proceso Foto Fenton fue descrito por primera vez por Henry J. Fenton, el cual demostró que el peróxido de hidrogeno se podía activar en presencia de los iones Fe^{2+} para oxidar ácidos tartáricos.

Por lo anterior, Vedrenne, Vásquez-Medrano, Prato-Garcia, Frontana-Uribe, & Ibañez, (2012) establecen que el proceso Foto- Fenton es considerado una de las alternativas que permiten tratar una amplia gama de contaminantes de una forma más eficiente, con el propósito de mejorar la

biodegradabilidad de las aguas residuales.

Para, Arévalo (2012) están considerado como los procesos avanzados de oxidación más utilizados en el tratamiento de las aguas residuales de origen industrial, ya que tienen la facilidad de eliminar contaminantes en aguas residuales de diferentes procedencias.

Diferentes autores, entre los que se destacan da Silva et al. (2012) y (Da Silva, Chiavone-Filho, De Barros, & Nascimento, (2012) establecen que el proceso Foto-Fenton tiene la capacidad de tratar muy eficazmente los efluentes residuales de la industria petroquímica con altos grados de carga contaminante

Este proceso ha venido siendo utilizados cada vez más por su alta eficiencia, la absorción de luz ultravioleta a través del ferro hidroxilos solubles y los espectros visibles. Es muy utilizado cuando se requiere reducir en grandes cantidades la demanda bioquímica de oxígeno.

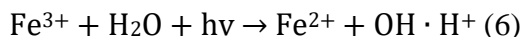
Los autores, Babuponnusami & Muthukumar, (2014) establecen que este proceso abarca una serie de reacciones cíclicas que producen especies reactivas de oxígenos para la oxidación de contaminantes orgánicos. Las reacciones para la producción de radicales OH^{\cdot} en el proceso Foto-Fenton se muestran en las ecuaciones 5,6, y 7 (Teran, 2016).

Ecuación 5. Producción de radicales HO^{\cdot}



En la ecuación 5 el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} en el cual se descompone el peróxido de hidrogeno y se forman radicales hidroxilos.

Ecuación 6. Producción de radicales HO^{\cdot}



La ecuación 6 muestra un incremento de la oxidación por efecto de la foto reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} por efecto de la radiación UV lo que produce más radicales hidroxilos.

Ecuación 7. Producción de radicales HO^{\cdot}



Posteriormente la ecuación 7 indica la producción de radicales hidroxilos con el cual se presenta la oxidación de los compuestos orgánicos a través de un ciclo del reactivo Fenton.

Por otro lado, Arévalo (2012) establece que el éxito del proceso Foto-Fenton está fundamentado en el tratamiento de compuestos plaguicidas, herbicidas, fenoles, entre otros compuestos, Los sistemas de oxidación Foto-Fenton han sido probados de una manera eficiente en la conversión de una amplia gama de compuestos orgánicos tóxicos y persistentes, entre los que podemos encontrar los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

2 Factores Que Condicionan La Eficiencia De Los Procesos Fenton Y Foto-Fenton

Existen numerosos estudios que demuestran que los procesos de Fenton y Foto-Fenton tienen su mayor rendimiento cuando se tienen en cuenta ciertos parámetros que influyen directamente en el rendimiento de estos procesos, entre esos factores están: la concentración del agente oxidante y el catalizador (Pontes, Moraes, Machulek Jr, & Pinto, 2010) la influencia de la temperatura, (Ghosh, N., & Ray, 2010). El pH y el tiempo de reacción son otros factores a tener en cuenta.

Concentración de peróxido de hidrogeno y sales de hierro: La concentración del oxidante y del catalizador dependen en gran medida del tipo de contaminante que se va a remover.

En la investigación realizada por Homem V, (2009) determinaron que al aumentar la concentración del peróxido de hidrogeno no favorecía una mayor degradación de venzo(a) pireno (10 µg/L), se dieron cuenta que al utilizar una concentración inicial de peróxido de hidrogeno de 50 mg/L con un tiempo de 90 min en la reacción se consiguió degradar un 90% del contaminante. Por otro lado, al utilizar una concentración de 150 mg/L se logró eliminar el 80% del contaminante.

Dado lo anterior, es importante tener en cuenta el tipo de contaminante presente en las aguas a tratar para así hacer una determinación de las condiciones óptimas de la cantidad de oxidante y de catalizador a utilizar.

Por otro lado, también se han realizados estudios en otros tipos de efluentes como lo hizo Ramos, (2018), cuando demostró la degradación de un desecho con altas concentraciones de contaminantes a través del proceso Foto-Fenton en el cual utilizó un óxido mixto M_gFe_A , estableciendo una condición óptima de peróxido de hidrogeno de 90 g/L de H_2O_2 y 8 g/L de catalizador en 4 h de reacción. Con estas condiciones óptimas se logró un porcentaje de remoción de DQO en un 86%.

Samet, Hmani, & Abdelhédi, (2012), encontraron que la eliminación de DQO aumenta al aumentar la velocidad de dosificación del peróxido de hidrogeno 30 mg-min⁻¹ a 180 mg-min⁻¹. De igual manera, Samet, Hmani, & Abdelhédi, (2012), evidenciaron un aumento en la eliminación de DQO al aumentar la cantidad de sales de hierro observando un aumento en el efecto catalizador.

Temperatura: La temperatura es otro factor importante a la hora de optimizar su dosis, ya que un aumento de temperatura disminuye la estabilidad del H_2O_2 , una elevada temperatura favorece la velocidad de degradación del peróxido de hidrogeno a O_2 y H_2O . (Malíková, Hajduková, & Nezvalová, 2009).

Estudios como el realizado por Homem V, (2009) demostraron la viabilidad de establecer temperaturas por encima de 70°C con la cual consiguieron remover un 100% del venzo(a) pireno.

pH: Teniendo en cuenta que el pH es uno de los factores más relevantes en este proceso, es importante que se realicen reacciones a pH ácido para que se puedan generar los radicales OH° y obtener las velocidades de reacciones elevadas, numerosos autores han establecido que para que este sea efectivo debe oscilar en un rango de pH 2.5 – pH 4.

Durán-Moreno, García-González, Gutiérrez-Lara, Rigas, & Ramírez-Zamora, (2011) indican que el valor óptimo de este debe estar en 2.8 para que se puedan formar radicales de OH cuando se da la descomposición del H_2O_2 estando presente las sales de hierro. Por otro lado, una elevada acidez o alcalinidad permite que disminuya la degradación del contaminante a tratar.

Un estudio realizado por Ghosh, N., & Ray, (2010) establecieron los efectos del pH en el tratamiento de efluentes petroquímicos con 11,500 mg/L de DQO, indicando unas condiciones óptimas de temperatura de 30°C, de H₂O₂ (3M), Fe²⁺ (0.06 M) con un tiempo de reacción de 100 min obteniendo resultados favorables. Los resultados obtenidos para la conversión de DQO fue de 85, 97.5 y 65% a pH 2, 3 y 5, respectivamente.

De igual manera, Samet, Hmani, & Abdelhédi, (2012) Establecieron unas condiciones óptimas de pH de 3, evidenciando que al alcanzar el pH valores superiores a 3.5 disminuía la degradación, ya que cuando esto sucede el hierro se precipita como hidróxido.

Tiempo de reacción: Para este parámetro, autores como Ghosh, N., & Ray, (2010) establece que económicamente no resulta positivo mantener la residencia, ya que está demostrado que las reacciones con bajos periodos de tiempo tienen unos altos grados de degradación.

Influencia del tipo de contaminante: Los autores Bianco, De Michelis, & Vegliò, (2011) indican que dentro de los parámetros que se deben tener en cuenta a la hora de tratar las aguas de la industria petroquímica están la DQO y el COT, los cuales son parámetros esenciales en la eficiencia del proceso Fenton y fundamentan su teoría cuando establecen que si existen altos grados del contaminante se percibe un aumento en la colisiones entre ellos y el catalizador y los radicales OH[°], ya que estos permite que haya un aumento en la degradación de los compuestos. Del mismo modo se debe tener en cuenta que grandes cantidades de contaminantes en el agua reduce las colisiones lo que conlleva a que se minimice el proceso de reacción. Como lo indica Ghosh, N., & Ray, (2010) al realizar un estudio con dos efluentes petroquímicos los cuales tenían distintos niveles de DQO (3,100 mg/L (k=0.064/min) y 5,950 mg/L (k=0.055/min)), con este establecieron que existió una disminución en la constante de velocidad de la reacción en un 14%.

Influencia de la presencia de aniones: Este parámetro es muy importante a la hora de implementar el proceso de Fenton, ya que se deben tener en cuenta los tipos de aniones orgánicos e inorgánicos que participan en la formación de los complejos de hierro, ya que estos poseen gran influencia en la formación de estos.

Malíková, Hajduková, & Nezvalová, (2009) establece que para que estos compuestos pueden formarse dependen en gran medida de pH, lo que influye directamente en la cantidad de iones férricos y ferrosos libres en el agua, restringiendo el ciclo catalítico del proceso Fenton.

3 EVALUACIÓN DE COSTOS.

Sánchez, Román, Carra, Cabrera, & Malato, (2013) muestran que los costos de inversión y explotación de los procesos Fenton tienden hacer específicos de las instalaciones concretas como lo son las aguas residuales que tratan.

Monge, Silva, & Bengoa, (2014) menciona que en el coste global deben estar incluidos el capital de inversión, la explotación y el mantenimiento. Además, relaciona que cuando se realiza este proceso a escala industrial este se ve afectado significativamente por el caudal a tratar, la configuración del sistema, la concentración del efluente y el alcance del tratamiento.

Para Ibarra-Taquez, Dobrosz-Gómez, & Ángel Gómez, (2018), el proceso Fenton resulta tener menor costo operativo cuando se combina con otros procesos avanzados de oxidación.

En la tabla 6. Se muestra una evaluación del costo anual de la implementación de la reacción fotocatalisis para tratar las aguas residuales del sector textil en Bogotá, realizada por (Valera,

2013)

Tabla 6. Costo anual equivalente para implementar la técnica fotocatalisis

Costo Anual Equivalente Técnica de Oxidación Avanzada				
ítem	unidad	\$/unidad	Nº de unidades/año	Total \$
Inversión	\$	43.000.000	1	43.000.000
Costos de administración	\$/mes	2.000.000	12	24.000.000
Mano de obra	\$/mes	589.500	12	7.074.000
mantenimiento	\$/año	600.000	12	7.200.000
Gastos energéticos	Kwh	250	2036,70	509.175
Total				\$ 81.783.175

Fuente: Valera, (2013) Evaluación de la viabilidad técnica y de costos de la aplicación de un proceso avanzado de oxidación foto catalítico en el tratamiento de aguas residuales del sector textil de Bogotá. Recuperado de. <http://bdigital.unal.edu.co/45620/1/53154918.2013.pdf>

4 Combinación De Los Procesos Fenton y Foto-Fenton Tratamientos Convencionales

Las POAs, pueden ser combinadas con tratamientos biológicos con el propósito de aumentar la capacidad de rendimiento del proceso de tratamiento, de igual manera se logra minimizar los costos de funcionamiento de las plantas de tratamiento en las plantas petroquímicas. (Barhi, Mahdavi, Mirzaei, Mansouri, & Haghghat, 2018)

Autores como, Karimi et al (2013) establecen que teniendo en cuenta que los procesos de oxidación Fenton y Foto- Fenton resultan ser apropiados para la degradación de contaminantes orgánicos de los efluentes petroquímicos, existen ciertas condiciones operativas que los hacen muy costosos, lo cual compromete la viabilidad de ser aplicados como único método de tratamiento.

Por consiguiente, Oller, Malato, & Sánchez-Pérez, (2011) proponen la integración de estos procesos con tratamientos biológicos. Los procesos de oxidación tienden a convertir los compuestos refractarios en los residuos y compuestos químicos con pesos moleculares más bajos los cuales los hace más susceptible a la degradación biológica, por lo tanto, se hace más fácil la descomposición de estos en las plantas de tratamiento biológico.

Estudios como el realizado por, Durán-Moreno, García-González, Gutiérrez-Laraa, Rigas, & Ramírez-Zamora, (2011) en donde indicaron de una eliminación de DQO más alta cuando aplicaron el proceso Fenton como pretratamiento con el propósito de mejorar la biodegradabilidad de un efluente de endulzamiento de gas de refinería de petróleo en comparación con la ozonización.

De igual manera, (Diya'uddeen, y otros, (2015) optimizaron los parámetros que controlan la

reacción de Fenton como un pretratamiento de los efluentes de refinería de petróleo los cuales eliminaron 96%, 76,5% y 45% de fenol, DQO y TOC respectivamente, y mejorar relación de biodegradabilidad ($[DBO_5] / [DQO]$) 0,14-0,37 así como la eliminación total de aceite y grasa.

Por otro lado, Aliaga, (2010), trataron las aguas depuradas mediante la combinación del proceso Fenton y un tratamiento fisicoquímico (coagulación – floculación), con el objetivo de disminuir la materia orgánica, demostrando que los mejores resultados se dieron en la combinación de tratamiento de coagulación – floculación utilizando cloruro férrico como coagulante, seguido de un proceso Fenton 57% de remoción, frente a un 35% del proceso coagulación –floculación.

Al igual que, Méndez, Castillo E, & Sauri M, (2013), cuando evidenciaron porcentajes de remoción de materia orgánica medida como DQO en lixiviados, de un 77%, 78%, 78% las dosis de coagulante de 400, 600 y 800 mg de $FeCl_3/l$ respectivamente utilizando el proceso Fenton seguido de coagulación – floculación, del mismo modo y utilizando las mismas concentraciones del coagulante las eficiencias alcanzadas medidas como COT fueron: 87%, 86% y 86%.

5 Antecedentes de aplicación de los procesos Fenton y Foto-Fenton en la remoción de contaminantes de la industria petroquímica

En la literatura existente se han registrado numerosos estudios que comprueban la viabilidad de la aplicación del proceso Fenton para degradar compuestos orgánicos.

Como el reportado por, Homem V, (2009) cuando comprobaron la viabilidad del proceso Fenton para degradar el benzo(a) pireno. El trabajo consistió en un Estudio preliminar de viabilidad de la degradación oxidativa del benzo (a) pireno mediante el tratamiento con Fenton.

Materiales: el experimento se realizó en un reactor termostático cubierto con papel aluminio, 100 ml de solución de BaP, ácido sulfúrico con el cual se ajustó el pH.

Resultados: En este estudio se verificaron los factores que inciden en el proceso, la temperatura, se realizaron cuatro temperaturas diferentes en donde se demostró que el aumento de temperatura de 30 a 70°, mejoro la eficiencia de remoción de 90 a 100%. La concentración de peróxido de hidrogeno, se evidencio que en todos los experimentos se consiguió una máxima degradación después de dos minutos, en donde el aumento de la concentración de peróxido de hidrogeno de 20 a 50 mg L⁻¹ aumenta la eficiencia de eliminación, por otro lado, cuando hay una mayor concentración hay una menor tasa de degradación. Al momento de evaluar la concentración de iones ferrosos, se evidencio un aumento de la eficiencia de 2.75 a 5.50 mg L⁻¹ se aumento la eliminación de 78% a 100%. Para el peróxido de hidrogeno, se notó que de 20 a 50 mg L⁻¹ hay un aumento en la eficiencia de eliminación, y en concentraciones más altas la degradación es más baja. Por lo cual concluyeron que el reactivo Fenton es un proceso viable para la degradación de benzo (a) pireno.

A si como también existen registros de estudios realizados donde se comprueba la aplicación de los procesos Fenton y Foto-Fenton combinados con otros procesos avanzados de oxidación.

Durán-Moreno, García-González, Gutiérrez-Lara, Rigas, & Ramírez-Zamora, (2011), realizaron un estudio sobre la evaluación de la eficacia de tres procesos de oxidación química, Fenton, ionización y peróxido de hidrogeno de ozono, con el propósito de aumentar la biodegradabilidad

de las soluciones acuosas de ditalonamina para luego ser usadas como pretratamiento antes de un proceso biológico en una refinería mexicana.

Para el desarrollo del experimento se llevaron a cabo mediante los siguientes métodos: 1. Caracterización de las aminas gastadas: se recolectaron 80L de la muestra para luego ser almacenada a 4°C. 2. Prueba de oxidación: en esta prueba con el reactivo Fenton se llevó a cabo con la metodología de prueba de jarra, con dos litros de agua y un pH que vario entre 2,05 y 5,70, una concentración de hierro ferroso de 1000 mg/ L y una variación de peróxido de hidrogeno de 600 y 1200 mg/L, luego se añadió hidróxido de sodio se dejó reposar por 30 minutos con el objetivo de sedimentar los lodos, con un tiempo de reacción de 5 horas. 3 prueba de biodegradabilidad se llevó a cabo mediante la medida de eliminación de carbono orgánico disuelto (DOC) en un periodo de 28 días, con concentraciones de DQO para las aguas crudas y aguas residuales con ozono, el reactivo Fenton fue de 51.90 mg/L, 32.54 mg/L y 36.81 mg/L respectivamente. Resultados, para el reactivo Fenton se obtuvieron valores de eliminación de COD de 70% y para la ozonización de 60%. La influencia de los procesos en la biodegradabilidad estuvo marcada por los efluentes tratados con ozono, y el reactivo Fenton obtuvo una mayor capacidad de hidrolisis de los subproductos por lo cual concluyeron que no siempre es esencial realizar un tratamiento biológico posterior.

Por otro lado, Saber, Hasheminejad, Taebi, & Ghaffari, (2014) realizaron un estudio donde buscaban optimizar el reactivo de Fenton para tratar los efluentes de refinería con chatarra de hierro, en este estudio se tomó como indicador la eliminación de DQO

Materiales: tomaron como muestra el efluente de una de una planta en Isfahan Oil Refining Co. En Iran; con alto contenido de bio-refractario con las siguientes características que se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Características de los efluentes de la planta Isfahan Oil Refining Co

Parámetro	valor
DQO (mg / L)	450
DBO (mg / L)	174
TOC (mg / L)	119
Aceite y grasa (mg / L)	870
TSS (mg / L)	150
pH	6.7

Fuente: Saber, Hasheminejad, Taebi, & Ghaffari, (2013). Optimization of Fenton-based treatment of petroleum refinery wastewater with scrap iron using response surface methodology. *Applied Water Science Volume 4, Issue 3*, pp 283–290 <https://link.springer.com/article/10.1007/s13201-013-0144-8>.

Métodos: Para el desarrollo del experimento, los investigadores establecieron 30 series de experimentos durante un tiempo de reacción de 90 min. Para la realización de los diseños experimentales se llevó a cabo a través de un diseño óptimo de IV cúbicos RSM.

En la tabla 8 se presentan las condiciones óptimas que se obtuvieron durante el desarrollo del experimento.

Tabla 8. Condiciones óptimas del proceso Fenton en el experimento.

Eliminación de DQO prevista (%)	H ₂ O ₂ / DQO (g / g)	H ₂ O ₂ / Fe (g / g)	pH	H ₂ O ₂ (g / L)	Fe (g / L)
83.1	10.03	2,66	3.0	4.51	1.7

Fuente: Saber, Hasheminejad, Taebi, & Ghaffari, (2013). Optimization of Fenton-based treatment of petroleum refinery wastewater with scrap iron using response surface methodology. *Applied Water Science Volume 4, Issue 3*, pp 283–290 <https://link.springer.com/article/10.1007/s13201-013-0144-8>.

Resultados: De acuerdo con los resultados obtenidos confirmaron que el reactivo Fenton con chatarra de hierro resulto ser un método eficaz, como pretratamiento de las aguas residuales de refinería de petróleo con altas concentraciones de compuestos recalcitrantes. Se obtuvieron resultados de eliminación de DQO de un 83.1% en un tiempo de 90 minutos, a un pH de 3,0.

- De igual manera, los procesos Fenton y Foto- Fenton también han sido utilizados para tratar otro tipo de efluentes.

Gonzalez C. , (2013), Demostró la eficacia de eliminación del grupo CEs a nivel de nanogramos por litros en un efluente de EDAR, utilizando el proceso Foto- Fenton con luz UV, obteniendo unos resultados de degradación de más del 85% en 5 minutos de irradiación.

Méndez, Castillo E, & Sauri M, (2013), estudiaron el tratamiento de lixiviados por oxidación con Fenton donde se obtuvieron porcentajes de remoción de materia orgánica medida como DQOs, fue de 77%, y medida como COT, del 72%., la investigación consistió en tratar la carga contaminante con una combinación de H₂O₂ y FeSO₄ en condiciones acidas, con un tiempo de contacto de 20min, un pH 4 y concentraciones de H₂O₂ de 600 mg/l y Fe²⁺ de 1,000 mg/l.

Salas, (2010), trató las aguas residuales de una industria textil después de un tratamiento físico mediante el proceso Fenton, con lo cual se disminuyó la demanda química de oxígeno en 97% en un tiempo estimado de 40 min, los efluentes estudiados presentaban contenido de DQO 170 mg/L pH 3, Fe²⁺200 mg/L, H₂O₂ 3612 mg/L.

Valderrama, Montero, & Cruz, (2016), estudiaron la optimización del proceso Fenton en el tratamiento de los lixiviados del relleno sanitario “Aguas de las Vírgenes”, Huancayo-Perú, obteniendo resultados de remoción de DQO cercana al 42%.

Hansson, Kaczala, Marquez, & Hogland, (2012) estudiaron los proceso Fenton y Foto- Fenton en el tratamiento de los efluentes de una industria de pisos de maderas, las aguas residuales contenían porcentajes de DQO y TOC de 4956 mg / L y 2730 mg / L respectivamente, después de la aplicación de los procesos evidenciaron que la mayor remoción de DQO y TOC fueron de 80% y 60% correspondientemente.

Samet, Hmani, & Abdelhédi, (2012), investigaron la degradación del insecticida clorpirifos en aguas residuales mediante los procesos Fenton y Foto- Fenton solar, con el cual lograron una mayor eliminación 90% de la DQO inicial con el proceso Foto- Fenton, en condiciones óptimas de pH 3, DQO 1330 mg/L y una temperatura de 35°C en el proceso Fenton.

En la tabla 9 se relacionan diferentes estudios de procesos avanzados de oxidación aplicados al tratamiento de diferentes tipos de contaminantes.

Tabla 9. Procesos Avanzados de Oxidación aplicados al tratamiento de efluentes petroquímicos.

Proceso Avanzado De Oxidación	Contaminante	Carga Inicial	Condición De Reacción	% De Degradación	Referencias
Fotocatálisis asistida	Fenol	DQO de 1050 mg / L	pH=4, catalizador 250 g / L, lámpara UV=254nm	93,4%	(He, 2019)
Fenton	2,4-dinitrofenol (DNP)	30 mg L ⁻¹	T=30 ° C, pH =2.5, 1.0 g L ⁻¹ [Fe (III) -ssal] - Al ₂ O ₃ carga de catalizador, 2.5 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂ dosis t=70 min	99,72%	(Wang, . Liang, Zhang, & Jiang, 2010)
foto-Fenton (UV / Fe +2 / H ₂ O ₂)	El clorpirifos, lambda-cihalotrina), diazinón	45 (mg / l 200 (mg / l) 11 (mg / l)	solar UV constante de 30 W / m ² pH=2.3 H ₂ SO ₄ y 11.6 NaOH .t=4.0 y 120min H ₂ O ₂ =0.5 a 2 g / l	80,65% para lambda-cihalotrina. 78,05% para clorpirifos 50,9% para diazinón 90,7% para DQO	(Alalm, Tawfik, & Ookawara, 2015)
Fenton	Fenol	553 mg/L (DQO)	H ₂ O ₂ =900mg/L, Fe ²⁺ =125 mg/L, pH=3, min= 210	81.7 mg/L (DQO)	(Guimarães, Gasparini, Maniero, & Mendes, 2012)

Fuente: Autor.

6 Discusión

Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran la viabilidad que presentan los procesos Fenton y Foto- Fenton para ser aplicados en los tratamientos de los efluentes petroquímicos, estos procesos han demostrado una alta eficiencia para tratar efluentes fenólicos, entre otros. Se evidenciaron porcentajes de remoción entre un 90 y 97% en remoción de fenoles, y entre un 80 y 90% en otros compuestos, lo que indica que son viables frente a otros sistemas de tratamientos, como la coagulación-floculación, osmosis inversa, etc.

Dado la anterior, se puede establecer que la baja eficiencia de los procesos convencionales para tratar efluentes fenólicos se debe a que estos presentan altas concentraciones de compuestos recalcitrantes que son difícilmente biodegradables ya que poseen una estructura compleja y a la variabilidad que presentan los efluentes petroquímicos.

Hoy en día, existe una concientización sobre las falencias que presentan los tratamientos fisicoquímicos y biológicos que se emplean para degradar los contaminantes de los efluentes industriales y en caso particular de la industria petroquímica, así como también, se sabe de las regulaciones que existen para el vertimiento de dichos efluentes.

Las deficiencias de estos procesos tienen diferentes causas: los costos de implementación, la falta de conocimiento de los contaminantes presentes, la inadecuada selección de los procesos unitarios para procesar las aguas residuales provenientes de la industria petroquímica obteniendo una baja de gradación y eliminación de contaminantes.

Dado la anterior, una de las alternativas que se puede implementar, es la de combinar los procesos convencionales con los procesos Fenton y Foto- Fenton, ya sea como pretratamiento o como postratamiento, lo que incrementa el porcentaje de remoción a un 92% de la DQO obteniendo unos mejores resultados.

7 Conclusiones y Recomendaciones

7.1 Conclusiones

- Los procesos Fenton y Foto Fenton se consideran tratamientos eficaces para tratar los efluentes de la petroquímica ya que se evidenciaron reportes de porcentajes de eliminación altos, entre un 90 y 97% de remoción.
- Se concluye que los valores óptimos de los parámetros que condiciona la eficiencia de los procesos Fenton y Foto-Fenton deben estar en los siguientes rangos. Temperatura sobre 70°C, pH 2.8, concentraciones de peróxido de hidrogeno y Fe^{2+} 50 mg/L , el tiempo de reacción mayor a 70 min, el contenido y naturaleza de los contaminantes es variable.
- Uno de los inconvenientes que se presenta a la hora de implementar la reacción de Fenton en el tratamiento de los efluentes procedentes de la industria petroquímica es el alto uso de reactivos, y altas cantidades hierro, además de la generación de grandes cantidades de fango.
- Todas las investigaciones consultadas establecen que las POAs son más efectivas cuando se emplean como método de pretratamiento

7.2 Recomendaciones

- Para la optimización de los valores que permitan la operación y puesta en funcionamiento de estos procesos a escala industrial, primeramente, se deben realizar estudios previos a escala piloto y de laboratorio, debido a la variabilidad que presentan las aguas residuales de la industria petroquímica.
- Los costos de los reactivos son otros de los inconvenientes que se presentan a la hora de implementar estos procesos, debido a lo anterior, es importante que se utilicen como pre tratamiento con el propósito que oxiden los compuestos para ser biodegradados posteriormente por los tratamientos convencionales, ya que estos no solo reducen la toxicidad de los efluentes sino que además juegan un papel importante en la eliminación de contaminantes refractarios que son resistentes a los tratamientos biológicos y físico-químicos.
- Se recomienda realizar pruebas de toxicidad del efluente después del proceso Fenton y Foto- Fenton para eliminar el peróxido de hidrogeno residual, ya que la obiedad de este puede presentar problemas en el proceso biológico.
- Cuando se considere la implementación de los procesos Fenton y Foto-Fenton y en aras de obtener unos menores costos operativos, se hace necesario complementarlos con otros procesos de tratamientos.

Referencias

- Alalm, M., Tawfik, A., & Ookawara, S. (2015). Comparación de TiO solar2 fotocatalisis y foto-Fenton solar para el tratamiento de aguas residuales de la industria de pesticidas: condiciones operativas, cinética y costos. *Journal of Water Process Engineering* Volume 8,, 55-63. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.09.007>
- Ibarra-Taquez, H., Dobrosz-Gómez, I., & Ángel Gómez, M. (2018). Optimización Multiobjetivo del Proceso Fenton en el Tratamiento de Aguas Residuales provenientes de la Producción de Café Soluble . *Informacion Tecnologica Vol. 29(5)*. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642018000500111> .
- Aliaga, S. *APLICACIÓN DEL PROCESO FENTON Y COAGULACIÓN - FLOCULACIÓN PARA LA REGENERACIÓN DE AGUAS DEPURADAS(tesis de gradol)*. Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Zaragoza, Zaragoza- España.
- Amorim, C., Leao, M., Moreira, R., Fabris, J., & Heriques, A. (2013). Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-Fenton-like processes. *Chemical Engineering Journal*, 59-66 doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.053.
- ANH, A. N. (2019). *Produccion mensual de petroleo*. Bogota: Minenergia.
- Arango, R. (2013). Crisis Mundial del Agua. *Producción más limpia vol.8 no.2* , 1.
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, k. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering Volume 2, Issue 1*, p 557-572. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
- Barhi, M., Mahdavi, A., Mirzaei, a., Mansouri, A., & Haghghat, F. (2018). Integrated oxidation process and biological treatment for highly concentrated petrochemical effluents: A review. *sciencedirect*, p 183-196 doi.org/10.1016/j.cep.2018.02.002.
- Barros, W., Steter, J., Lanza, M., & Tavares, A. (2016). Catalytic activity of Fe₃-xCu_xO₄ (0 ≤ x ≤ 0.25) nanoparticles for the degradation of Amaranth food dye by heterogeneous electro-Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental Volume 180*, p 434-441. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.048>
- Basini, L. S. (2012). Olefins via catalytic partial oxidation of light alkanes over Pt/LaMnO₃ monoliths. *Chemical Engineering Journal*, 473-480.
- Bianco, B., De Michelis, I., & Vegliò, F. (2011). Fenton treatment of complex industrial wastewater: optimization of process conditions by surface response method. *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2-3), p 1733-1738. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.054>
- Blanco, J. J. Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton. *Máster Ingeniería Ambiental*. Universidad Politécnica de Cataluña, Madrid.
- Caballero, A., & Pérez, P. (2014). El metano como materia prima: un reto vigente. *An. Quím*, 131-139.
- Casero, D. (2015). *Gestión de Aguas Residuales y Reutilización*. Madrid, España: Creative Commons Reconocimiento, NoComercial, Compartirigual, (by-ncsa). EOI Escuela de Organización Industrial .
- Castañeda, A. (2014). *PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA APLICADOS EN EL TRATAMIENTO AGUAS DE LA INDUSTRIA DEL PETROLEO(Tesis de Pregrado)*. Bogotá: ESCUELA COLOMBIANA DE INGENIERÍA "JULIO GARAVITO".
- Cruz-González, G., Julcour, C., & Jáuregui-Haza, U. (2016). El Estado actual y perspectivas de la degradación de pesticidas por. *Rev. Cubana Quím Vol. 29, no.3*, 495.

- Da Silva, S. S., Chiavone-Filho, O., De Barros, E. L., & Nascimento, C. A. (2012). Integration of processes induced air flotation and photo-Fenton for treatment of residual waters contaminated with xylene. *Journal of Hazardous Materials Volumes 199–200*, p 151-157. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.070>
- Dewil, R., Mantzavinos, D., Poullos, I., & Rodrigo, M. A. (s.f.).
- Diya'uddeen, B., Pouran, S. R., Abdul Aziz, b. ..., Nashwan, S., Daud, W. M., & Shaaban, M. (2015). Hybrid of Fenton and sequencing batch reactor for petroleum refinery wastewater treatment. *sciencedirect*, 186-191 doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.033.
- Dopar, M., Kusic, H., & Koprivanac, N. (2011). Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process. Part I: The optimization of process parameters using design of experiments (DOE. *Revista de Ingeniería Química Volumen 173, Número 2*, p 267-279. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.070>
- Durán-Moreno, A., García-González, S., Gutiérrez-Laraa, M., Rigas, F., & Ramírez-Zamora, M. (2011). Assessment of Fenton's reagent and ozonation as pre-treatments for increasing the biodegradability of aqueous diethanolamine solutions from an oil refinery gas sweetening process. *sciencedirect*, p1652-1659 doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.043.
- Ecopetrol. (2018). *Reporte Integrado de Gestión Sostenible*. Bogotá-Colombia: Ecopetrol.
- Florez, R. *Obtención de gas de síntesis a partir de la gasificación de cuesco de palma de aceite pelletizado (Tesis doctoral)*. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá Colombia.
- Fonteinis, S., Monteagudo, J., Duran, A., & Chatzisyneon, E. (2018). Environmental sustainability of the solar photo-Fenton process for wastewater treatment and pharmaceuticals mineralization at semi-industrial scale. *Science of The Total Environment*, p 605-61215 doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.277.
- Ghosh, P., N., S. A., & Ray, S. (2010). COD reduction of petrochemical industry wastewater using Fenton's oxidation. *THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING*, p 1021-1026doi.org/10.1002/cjce.20353 Volume88, Issue6.
- Gil Pavas, E., Casas, D., & Rojas, V. (2011). Procesos avanzados de oxidación para el tratamiento de residuos líquidos peligrosos procedentes de los laboratorios de Ingeniería de Procesos. *Revista Académica Universidad EAFIT*. Recuperado de <http://publicaciones.eafit.edu.co/index.php/cuadernos-investigacion/article/view/1348>.
- González, A. (2012). Contaminación ambiental de la industria petrolera. *Revista de Arquitectura EntreRayas*. Recuperado de <https://entrerayas.com/2012/03/contaminacion-ambiental-de-la-industria-petrolera/>
- Gonzalez, C. *Estudio de la eliminacion de contaminantes emergentes en aguas mediante procesos de oxidacion avanzados (tesis doctoral)*. Universitat de Barcelona, Barcelona.
- Guimarães, J., Gasparini, M., Maniero, M., & Mendes, C. (2012). Stripped sour water treatment by advanced oxidation processes vol.23 no.9. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 1680 - 1687 doi.org/10.1590/S0103-50532012005000031 .
- Hansson, H., Kaczala, F., Marquez, M., & Hogland, W. (2012). Photo-Fenton and Fenton Oxidation of Recalcitrant Industrial Wastewater Using Nanoscale Zero-Valent Iron. *International Journal of Photoenergy*, Volume 2012, Article ID 531076, P 11. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1155/2012/531076>.
- Hasan, D., Aziz, A., & Daud, W. (2012). Oxidative mineralisation of petroleum refinery effluent using Fenton-like process. *Chemical Engineering Research and Design*, 90 (2), 298-307, 298-307.

- He, Q. (2019). Refractory petrochemical wastewater treatment by K₂S₂O₈ assisted photocatalysis. *Saudi Journal of Biological Sciences Volume 26, Issue 4*, Pp 849-853. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2017.07.009>
- Hernández-Salazar, A., Moreno-Seceña, J., L, C., & Sandoval-Herazo. (2017). Tratamiento de aguas residuales industriales en México: Una aproximación a su situación. *RINDERESU vol. 2 (1-2)*, 75-88 file:///C:/Users/user/Downloads/27-138-1-PB.pdf.
- Homem V, D. Z. (2009). Preliminary feasibility study of benzo(a)pyrene oxidative degradation by Fenton treatment. *ncbi.nlm.nih.gov*, doi: 10.1155/2009/149034.
- Larriba, M. *Extracción de hidrocarburos aromáticos de naftas y gasolinas de reformado y pirólisis empleando una mezcla binaria de líquidos iónicos como disolvente(Tesis Doctoral)*. UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, Madrid.
- Litter, M., & Quici, N. (2010). Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. *Recent Patents on Engineering Volume 4 , Issue 3*, p 217 - 241 10.2174/187221210794578574.
- Malíková, P., Hajduková, J., & Nezvalová, L. (2009). Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons by fenton reaction. *GeoScience Engineering, 55*, 23-28. [Recuperado de http://dspace5.vsb.cz/bitstream/handle/10084/84273/GeoSciEng-2009-55-4-23-malikova.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://dspace5.vsb.cz/bitstream/handle/10084/84273/GeoSciEng-2009-55-4-23-malikova.pdf?sequence=1&isAllowed=y).
- Mandal, T., Maity, S., Dasgupta, D., & Datta, S. (2010). Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment. *Desalination Volume 250, Issue 1*, p 87-94.
- Martinez, B. S., & Romero, C. J. (2018). EXAMEN ACTUAL DEL ESTADO DE LA INDUSTRIA DE TANNERIES EN SUS PROCESOS Y PRODUCTOS: UN ANÁLISIS DE COMPETITIVIDAD. *Revista Facultad de Ciencias Económicas: Investigación y Reflexión*, pp.113-124.
- Méndez, R. R., Castillo E, R., & Sauri M, R. (2013). Tratamiento de lixiviados por oxidación Fenton. *INGENIERÍA E INVESTIGACIÓN VOL. 30 No. 1*, 80-85. Recuperado de http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0120-56092010000100014&lng=en&nrm=iso&tlng=es.
- Mesa, S., Orjuela, J., Ortega, R., & Sandoval, J. (2018). Revisión del panorama actual del manejo de agua de producción en la industria petrolera colombiana. *Gest. Ambient., Volumen 21, Número 1*, p. 87-98 <https://doi.org/10.15446/ga.v21n1.69792>.
- MINAMBIENTE. (2015). *Resolución 0631* . Bogotá-Colombia.
- Monge, S., Silva, A., & Bengoa, C. (2014). Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales. *cyted*, 10-12.
- Muñoz, M., de Pedro, Z., Casas, J., & Rodriguez, J. (2015). Preparación de catalizadores basados en magnetita y su aplicación en la oxidación heterogénea de Fenton: una revisión. *Catálisis Aplicada B: Ambiental Volúmenes 176–177*, p 249-265. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.003>
- Núñez, J. (2013). Introducción a los procesos petroquímicos. En J. Núñez, *Tema 0 Introducción A Los Procesos Petroquímicos* (págs. 1-100). Caracas.
- Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. (2011). Combinación de procesos de oxidación avanzada y tratamientos biológicos para la descontaminación de aguas residuales: una revisión. *sciencedirect*, p 4141-4166 doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061.

- Teran, S. Estudio de la aplicación de oxidación avanzadas a aguas contaminadas (Tesis de Pregrado en Ingeniería Química). *Estudio de la aplicación de oxidación avanzadas a aguas contaminadas*. Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona.
- Urkiaga, G., & Gómez R, L. G. (2012). *Aplicación de procesos de oxidación Avanzadas al tratamiento de efluentes de diferentes sectores industriales*. zamudio: Gaiker.
- Usman, M., Hanna, K., & Haderlein, S. (2016). Fenton oxidation to remediate PAHs in contaminated soils: A critical review of major limitations and counter-strategies. *Science of The Total Environment Volumes 569–570*, p 179-190. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.135>
- Valderrama, M., Montero, E., & Cruz, L. (2016). OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FENTON EN EL TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE RELLENOS SANITARIOS. *Sociedad Química del Perú, vol. 82, núm. 4*, pp.454-466. Recuperado de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=371950010007>.
- Valera, R. *EVALUACIÓN DE LA VIABILIDAD TÉCNICA Y DE COSTOS DE LA APLICACIÓN DE UN PROCESO AVANZADO DE OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICO EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DEL SECTOR TEXTIL DE BOGOTÁ (Tesis de Maestría)*. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
- Vedrenne, M., Vásquez-Medrano, R., Prato-García, D., Frontana-Urbe, B., & Ibañez, J. (2012). Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation–flocculation/photo Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials Volumes 205–206*, p 208-215. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.060>
- Wang, H.-L., Liang, W.-Z., Zhang, Q., & Jiang, W.-F. (2010). Fenton oxidación asistida por luz solar de 2,4-dinitrofenol (DNP) usando Al₂O₃-compatible con Fe (III) -5-ácido sulfosalicílico complejo (ssal) como catalizador. *Chemical Engineering Journal Volume 164, Issue 1*, 115-120. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.038>
- Zhu, B., Bradford, L., Huang, S., Szalay, A., Leix, C., Weissbach, M., & Lueders, T. (2017). Unexpected Diversity and High Abundance of Putative Nitric Oxide Dismutase (Nod) Genes in Contaminated Aquifers and Wastewater Treatment Systems. *Applied and Environmental Microbiology*, 83(4) [dx.doi.org/10.1128/AEM.02750-16](https://doi.org/10.1128/AEM.02750-16).
- Zurita-Martínez, F., Castellanos-Hernández, O., & Rodríguez-Sahagún, A. (2011). El tratamiento de las aguas residuales municipales en las comunidades rurales de México. *Revista mexicana de ciencias agrícolas*, 136-150.

8 ANEXOS

Anexo 1 Ficha de seguridad del peróxido de hidrogeno.

PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN SOLUCIÓN >60%		ICSC: 0164
DATOS IMPORTANTES		
<p>ESTADO FÍSICO; ASPECTO Líquido incoloro.</p> <p>PELIGROS QUÍMICOS La sustancia se descompone al calentarla suavemente o bajo la influencia de la luz, produciendo oxígeno, que aumenta el peligro de incendio. La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona violentamente con materiales combustibles y reductores causando peligro de incendio o explosión particularmente en presencia de metales. Ataca a muchas sustancias orgánicas, ej. textiles y papel.</p> <p>LÍMITES DE EXPOSICIÓN TLV: 1 ppm (como TWA), A3 (ACGIH 2004). MAK: 0.5 ppm, 7.1 mg/m³. Categoría de limitación de pico: I(1). Cancerígeno: categoría 4, Riesgo para el embarazo: grupo C (DFG 2005).</p>	<p>VÍAS DE EXPOSICIÓN La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor y por ingestión.</p> <p>RIESGO DE INHALACIÓN Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración nociva en el aire.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN La sustancia es corrosiva para los ojos y la piel. El vapor irrita el tracto respiratorio. La ingestión de esta sustancia puede producir burbujas de oxígeno (embolia) en la sangre, dando lugar a shock.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA Los pulmones pueden resultar afectados por la inhalación de concentraciones altas. La sustancia puede afectar al cabello, dando lugar a decoloración.</p>	
PROPIEDADES FÍSICAS		
<p>Punto de ebullición: 141°C (90%), 125°C (70%) Punto de fusión: -11°C (90%), -39°C (70%) Densidad relativa (agua = 1): 1.4 (90%), 1.3 (70%) Solubilidad en agua: miscible Presión de vapor, kPa a 20°C: 0.2 (90%), 0.1 (70%) Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1</p>	<p>Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1.0 Coeficiente de reparto octano/agua como log Pow: -1.36</p>	
DATOS AMBIENTALES		
La sustancia es tóxica para los organismos acuáticos.		
NOTAS		
Enjuagar la ropa contaminada con agua abundante (peligro de incendio). RTECS MX900000 se refiere a solución >90%; MX0887000 se refiere a solución >30%. Otros números NU: 2014 (disolución acuosa al 20-60% de peróxido de hidrógeno): clase de peligro 5.1, riesgo subsidiario 8, grupo de envasado II; 2984 (disolución acuosa al 8-20% de peróxido de hidrógeno): clase de peligro 5.1, grupo de envasado III. Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en octubre de 2005: ver Límites de exposición, Clasificación UE, Respuesta de Emergencia.		
INFORMACIÓN ADICIONAL		
Límites de exposición profesional (INSHT 2011): VLA-ED: 1 ppm; 1,4 mg/m ³		
NOTA LEGAL	Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.	
© IPCS, CE 2005		

Anexo 2 Ficha de seguridad del metanol.

METANOL**ICSC: 0057**

DATOS IMPORTANTES	
<p>ESTADO FÍSICO; ASPECTO: Líquido incoloro, de olor característico.</p> <p>PELIGROS FÍSICOS: El vapor se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas.</p> <p>PELIGROS QUÍMICOS: Reacciona violentamente con oxidantes, originando peligro de incendio y explosión.</p> <p>LÍMITES DE EXPOSICIÓN: TLV: 200 ppm como TWA, 250 ppm como STEL; (piel); BEI establecido (ACGIH 2004). MAK: Riesgo para el embarazo: grupo (DFG 2004). LEP UE: 200 ppm; 260 mg/m³ como TWA (piel) como TWA (UE 2006).</p>	<p>VÍAS DE EXPOSICIÓN: La sustancia se puede absorber por inhalación, a través de la piel y por ingestión.</p> <p>RIESGO DE INHALACIÓN: Por evaporación de esta sustancia a 20 °C se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración nociva en el aire.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN: La sustancia irrita los ojos la piel y el tracto respiratorio. La sustancia puede afectar al sistema nervioso central, dando lugar a pérdida del conocimiento. La exposición puede producir ceguera y muerte. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA: El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. La sustancia puede afectar sistema nervioso central, dando lugar a dolores de cabeza persistentes y alteraciones de la visión.</p>
PROPIEDADES FÍSICAS	
<p>Punto de ebullición: 65 °C Punto de fusión: -98 °C Densidad relativa (agua = 1): 0.79 Solubilidad en agua: miscible Presión de vapor, kPa a 20 °C: 12.3 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1.1</p>	<p>Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20 °C (aire = 1): 1.01 Punto de inflamación: 12 °C c.c. Temperatura de autoignición: 464 °C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 5.5-44 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: -0.82/-0.66</p>
DATOS AMBIENTALES	
NOTAS	
Arde con llama azulada. Está indicado examen médico periódico dependiendo del grado de exposición. Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en octubre de 2006: ver Límites de exposición.	
INFORMACIÓN ADICIONAL	
<p>Límites de exposición profesional (INSHT 2011):</p> <p>VLA-ED: 200 ppm; 266 mg/m³</p> <p>Notas: vía dérmica.</p> <p>VLB: 15 mg/L en orina. Notas F, I.</p>	
Nota legal	Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.
© IPCS, CE 2000	

Anexo 3 Ficha de seguridad del etanol.

ETANOL (ANHIDRO)		ICSC: 0044
DATOS IMPORTANTES		
<p>ESTADO FÍSICO; ASPECTO: Líquido incoloro, de olor característico.</p> <p>PELIGROS FÍSICOS: El vapor se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas.</p> <p>PELIGROS QUÍMICOS: Reacciona lentamente con hipoclorito cálcico, óxido de plata y amoníaco originando peligro de incendio y explosión. Reacciona violentamente con oxidantes fuertes tales como ácido nítrico, nitrato de plata, nitrato de mercurio o perclorato magnésico, originando peligro de incendio y explosión.</p> <p>LÍMITES DE EXPOSICIÓN: TLV: 1000 ppm (como TWA), A4 (no clasificable como cancerígeno humano) (ACGIH 2004). MAK: 500 ppm; 960 mg/m³; Categoría de limitación de pico: II(2), Cancerígeno: categoría 5, Mutágeno: categoría 5, Riesgo para el embarazo: grupo C (DFG 2004).</p>	<p>VÍAS DE EXPOSICIÓN: La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor y por ingestión.</p> <p>RIESGO DE INHALACIÓN: Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante lentamente una concentración nociva en el aire.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN: La sustancia irrita los ojos. La inhalación de altas concentraciones del vapor puede originar irritación de los ojos y del tracto respiratorio. La sustancia puede afectar al sistema nervioso central.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA: El líquido desengrasa la piel. La sustancia puede afectar al tracto respiratorio superior y al sistema nervioso central, dando lugar a irritación, dolor de cabeza, fatiga y falta de concentración. Ver Notas.</p>	
PROPIEDADES FÍSICAS		
<p>Punto de ebullición: 79 °C Punto de fusión: -117 °C Densidad relativa (agua = 1): 0,8 Solubilidad en agua: miscible Presión de vapor, kPa a 20 °C: 5,8 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1,6</p>	<p>Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20 °C (aire = 1): 1,03 Punto de inflamación: 13 °C c.c. Temperatura de autoignición: 363 °C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 3.3-19 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: -0.32</p>	
DATOS AMBIENTALES		
NOTAS		
<p>El consumo de etanol durante el embarazo puede afectar al feto. La ingesta crónica de etanol puede causar cirrosis hepática. El punto de inflamación de la disolución acuosa al 50% es 24 °C. Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en abril de 2005: ver Límites de exposición.</p>		
INFORMACIÓN ADICIONAL		
<p>Límites de exposición profesional (INSHT 2013): VLA-EC: 1000 ppm; 1910 mg/m³</p> <p>Notas: Esta sustancia tiene prohibida total o parcialmente su comercialización y uso como fitosanitario y/o biocida.</p>		
Nota legal	<p>Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.</p>	
© IPCS, CE 2005		