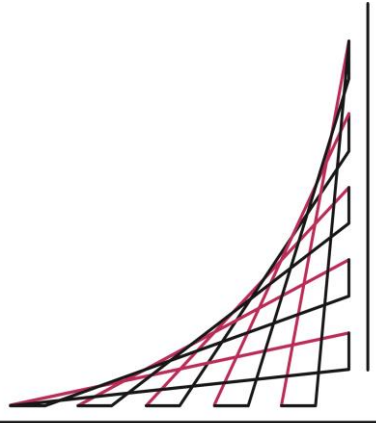


PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA APLICADOS EN EL TRATAMIENTO  
DE AGUAS DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO.

## PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA APLICADOS EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO.



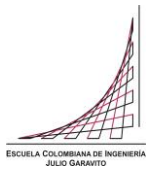
ESCUELA COLOMBIANA DE INGENIERÍA  
JULIO GARAVITO

**AMPARO CAROLINA CASTAÑEDA JIMÉNEZ**

**ESCUELA COLOMBIANA DE INGENIERÍA “JULIO GARAVITO”**

**ESPECIALIZACIÓN EN RECURSOS HIDRÁULICOS Y MEDIO AMBIENTE**

**2014**



**PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA APLICADOS EN EL TRATAMIENTO  
DE AGUAS DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO.**

**AMPARO CAROLINA CASTAÑEDA JIMÉNEZ**

Proyecto de grado para optar al título

Especialista en Recursos Hidráulicos y Medio Ambiente

Director de Proyecto

Jairo A. Romero Rojas

Ingeniero Civil, MEEE

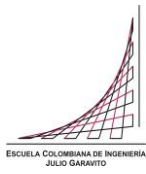
**ESCUELA COLOMBIANA DE INGENIERÍA “JULIO GARAVITO”**

**ESPECIALIZACIÓN EN RECURSOS HIDRÁULICOS Y MEDIO AMBIENTE**

2014

## TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	7
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.....	8
CAPÍTULO 3. AGUAS EN LA INDUSTRIA PETROLERA.....	9
3.1    Aguas de producción.....	9
3.2    Aguas Residuales.....	12
CAPÍTULO 4.PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	14
4.1    GENERALIDADES.....	14
4.2    PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS.....	17
4.2.1    Ozonización.....	17
4.2.2    Ozonización con $H_2O_2$ .....	20
4.2.3    Procesos Fenton ( $Fe^{2+} / H_2O_2$ ).....	21
4.2.3.1    Dosificación de Fenton ( $Fe^{2+} / H_2O_2$ ).....	22
4.2.4    Oxidación electroquímica.....	23
4.2.5    Radiólisis y tratamiento con haces de electrones.....	24
4.2.6    Plasma no térmico.....	25
4.2.7    Oxidación en agua subcrítica o Oxidación con aire húmedo.....	26
4.2.8    Oxidación con agua supercrítica o método OXAS.....	27
4.3    PROCESOS FOTOQUÍMICOS.....	28
4.3.1    Ultravioleta de vacío.....	29
4.3.2    UV/ $H_2O_2$ .....	31
4.3.3    UV/ $O_3$ .....	32
4.3.4    UV/ $H_2O_2/O_3$ .....	33
4.4    FOTOCATÁLISIS SOLAR.....	34



4.4.1	Fotocatálisis homogénea (Foto-Fenton).....	34
4.4.2	Mecanismo de fotocatalisis con $TiO_2$ .....	36
CAPÍTULO 5. CASOS DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA EN LA INDUSTRIA PETROLERA.....		38
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES .....		42
CAPÍTULO 7. REFERENCIAS .....		44

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. ESQUEMA AGUAS INYECTADAS .....	9
FIGURA 2. ESQUEMA DE UN GENERADOR DE OZONO.....	17
FIGURA 3. PROCESO GENERAL UTILIZADO EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS CON OZONO .....	19
FIGURA 4. PROCESO FENTON A NIVEL INDUSTRIAL .....	22
FIGURA 5. ESQUEMA AGUAS INYECTADAS .....	24
FIGURA 6. ESQUEMA OXIDACIÓN CON AIRE HÚMEDO.....	27
FIGURA 7 LÁMPARA UV.....	30
FIGURA 8. ESQUEMA DE LOS PROCESOS OXIDACIÓN-REDUCCIÓN EN LA INTERFASE SEMICONDUCTOR- ELECTROLITO. ....	37

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. ANÁLISIS DE LAS AGUAS DE PRODUCCIÓN .....	10
TABLA 2. COMPONENTES DE LAS AGUAS DE PRODUCCIÓN.....	11
TABLA 3. CARACTERÍSTICAS MEDIAS DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA PETROLERA .....	12
TABLA 4. CONCENTRACIONES MÁXIMAS PERMISIBLES PARA VERTER A UN CUERPO DE AGUA. ....	13
TABLA 5. TECNOLOGÍAS UTILIZADAS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA PETROLERA.....	13
TABLA 6. POTENCIAL DE OXIDACIÓN.....	15
TABLA 7. VALORES DE CT.....	20
TABLA 8. EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN PARA EVALUAR SU RENDIMIENTO.....	39
TABLA 9. EXPERIMENTOS FENTON Y FOTO-FENTON REALIZADOS EN DIFERENTES CONCENTRACIONES DE REACTIVOS - FENTON (30 MIN) Y RADIACIÓN UV (FOTO-FENTON) (60 MIN.).....	40
TABLA 10. CONDICIONES ÓPTIMAS PARA EL TRATAMIENTO FENTON .....	41

## **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**

La industria petrolera desarrolla una serie de actividades y operaciones que generan problemas de contaminación del agua de producción, derrames de crudo en agua dulce o salada, los cuales requieren tecnologías de tratamiento apropiado.

Este trabajo incluye una investigación sobre los sistemas de oxidación avanzada y su aplicabilidad en la industria petrolera. En el capítulo 2 se describe los objetivos del estudio; en el capítulo 3 se describen las características de las aguas residuales en la industria petrolera; en el capítulo 4 se exponen los métodos de oxidación avanzada en donde se describe la fundamentación de cada método; en el capítulo 5, se enumeran la casos de la industria petrolera que han utilizado oxidación avanzada para el tratamiento de aguas residuales o de producción; en el capítulo 6 se incluyen las conclusiones de la aplicabilidad de los métodos de oxidación avanzada a la industria del petróleo. Finalmente el capítulo 7 se presenta el listado de referencias bibliográficas utilizadas para la realización del presente trabajo.

## CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

- Conocer los procesos de oxidación avanzada. (POA)
- Enumerar casos de la industria petrolera que han utilizado procesos de oxidación avanzada para el tratamiento de aguas residuales o de producción.
- Analizar la aplicabilidad de los métodos de oxidación avanzada en la industria petrolera.



## CAPÍTULO 3. AGUAS EN LA INDUSTRIA PETROLERA

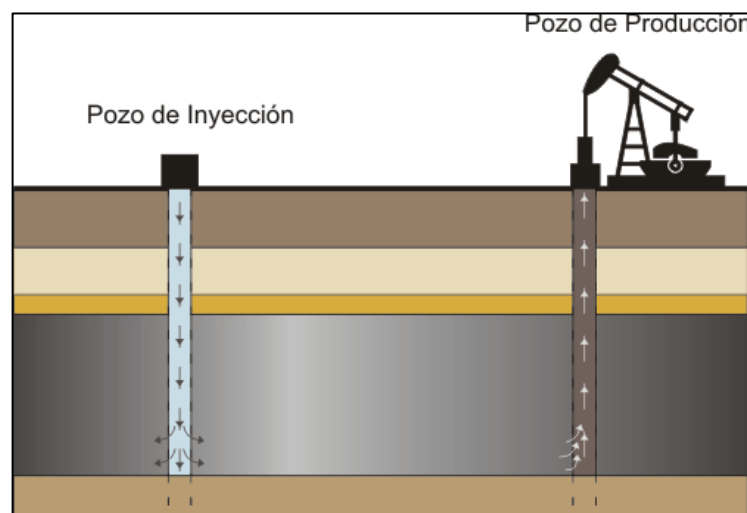
En un pozo productor de petróleo se pueden generar dos clases de aguas que requieren manejo apropiado, para permitir su vertimiento en un cuerpo de agua o directamente al suelo.

### 3.1 Aguas de producción

Las aguas de producción se componen de **aguas de formación**, que son aquellas que provienen de las formaciones geológicas y que se obtienen normalmente durante la extracción del petróleo (Ruiz, 2007) y **aguas inyectadas** las cuales son utilizadas para lograr una máxima recuperación de petróleo en los pozos. El agua de producción sale a la superficie junto con el petróleo. A medida que el pozo de petróleo se empobrece, la proporción de agua producida con el petróleo aumenta.

La industria petrolera genera aguas residuales provenientes del agua extraída de las formaciones geológicas y de los químicos usados durante la explotación, la perforación del pozo y la producción de petróleo y gas.

Figura 1. Esquema Aguas Inyectadas



Fuente: <http://acuifers20112.wikispaces.com>

Estas aguas son altamente contaminantes, por lo que representan un alto riesgo para la fauna, flora, suelos, fuentes de agua y el ser humano. Por ello existen restricciones para su manipulación y disposición.

Los principales análisis de las aguas de producción se incluyen en la tabla 1

Los principales componentes de las aguas de producción y sus impactos se muestran en la tabla 2.

**Tabla 1. Análisis de las aguas de producción**

Características	Determinación
pH	pH-metro
Turbidez	Nefelometría
Temperatura	Termómetro
Conductividad	Método Instrumental
Gravedad Específica	Hidrómetro
Población Bacteriana	Cultivos
Dióxido de Carbono Disuelto	Titulación
Sulfuro de Hidrógeno	Titulación
Oxígeno Disuelto	Titulación
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Reflujo Abierto
Demanda Bioquímica de Oxígeno	Método Biológico
Contenido de Sólidos Suspendidos (SST)	Filtración
Composición Química de Sólidos Suspendidos	Análisis Químico
Contenido de Aceites y Grasas	Infrarrojos, colorimetría

**Fuente:** (Universidad Industrial de Santander).

**Tabla 2. Componentes de las aguas de producción**

Principales componentes de las aguas de producción	Impactos
Sales	Las sales y metales presentes dependerán de los suelos y pozos de producción. Las de cianuro pueden producir muerte inmediata y, dependiendo de la concentración, dolores de cabeza intensos, sabor amargo y pérdida del olfato y el gusto, mareos y vómitos, dificultad respiratoria, angustia, convulsiones, pérdida de conocimiento. Otros derivados son muy irritantes de piel, ojos y vías respiratorias.
Gases	Disminuyen la posibilidad de vida de los peces en el agua, lo que aumentará la desnutrición de la población de la zona. Los principales gases son: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ), ácido sulfhídrico (SH <sub>2</sub> ).
Metales pesados	Se acumulan en peces y moluscos y pasan a la cadena alimenticia; al consumirlos se acumulan y pueden producir intoxicación crónica. Los principales metales pesados son: Bario, Mercurio, Arsénico, Selenio, Antimonio, Cromo, Cadmio, Cobalto, Plomo, Manganeso, Vanadio, Zinc.
Hidrocarburos Aromáticos	Son muy tóxicos, cancerígenos y productores de malformaciones. Los principales hidrocarburos aromáticos presente en las aguas residuales son: Benceno, Xileno, Tolueno.
Hidrocarburos policíclicos	Son fuertemente irritantes de la piel, pueden producir cáncer de piel, de testículos y de pulmones. Los hidrocarburos policíclicos son principalmente: Antraceno, Pireno, Fenantreno, Benzopirenos.

Fuente: (Ruiz, 2007)

### 3.2 Aguas Residuales

- **Aguas Residuales domésticas:** son el resultado de actividades cotidianas de las personas que operan en el campo petrolero.
- **Aguas Residuales Industriales:** Aguas residuales procedentes de las diferentes actividades del taladro de perforación.

Debido a las condiciones de la industria, las características de las aguas residuales de la industria petrolera, son similares a las características del agua de producción, sin embargo se recomienda tener en cuenta parámetros como fenoles, amoníaco, sulfuros, estas características pueden variar dependiendo de las características del pozo.

**Tabla 3. Características medias de las aguas residuales de la industria petrolera**

Parámetro	Rango o Media
DQO (mg/L)	850–1020
COD (mg/L)	300–440
DBO	570
Fenol (mg/L)	98–128
Amoniaco (mg/L)	5,1–21,1
pH	8,0–8,2
Turbidez (NTU)	22–52
Sulfuro (mg/L)	15–23
Tolueno (µg/L)	1,1
Etilbenceno (µg/L)	3,7
m, p-xileno (µg/L)	15,4
o-xileno (µg/L)	3,7
Aceites y grasas (mg/L)	12,7

**Fuente:**(Coelho, Castro, Dezotti, & Jr, 2006)

En general, para las aguas residuales de la industria petrolera se establecen límites de descarga para: DBO, DQO, Grasa y aceites, pH, Sólidos Sedimentables, Sólidos Suspendidos Totales y Temperatura. Los valores límites típicos de descarga se encuentran enunciados en la tabla 4.

**Tabla 4. Concentraciones máximas permisibles para verter a un cuerpo de agua.**

PARÁMETRO	EXPRESADA COMO	NORMA
DBO	(mg/L)	1000
DQO	(mg/L)	2000
Grasa y aceites	(mg/L)	100
pH	Unidades	5 - 9
Sólidos Sedimentables	SS (ml/L)	2
Sólidos Suspendidos Totales	SST (mg/L)	800
Temperatura	Grados centígrados (°C)	<30

**Fuente:** (Decreto 1594 de 1984)

Las principales tecnologías de tratamiento de aguas residuales usadas por la industria petrolera se incluyen en la tabla 5.

**Tabla 5. Tecnologías utilizadas para el tratamiento de aguas residuales de la industria petrolera**

Tecnologías para el tratamiento de aguas residuales	Numero de petroleras que reportaron el uso	
	Directamente (93 petroleras)	Indirectamente (18 petroleras)
Arrastre con vapor - Elimina el amoníaco y mercaptanos de aguas ácidas	30	6
Separador API	86	23
Flotación por aire disuelto - elimina los aceites y material particulado antes del tratamiento biológico.	66	17
Tratamiento biológico - la mayoría de las refinerías utilizan el tratamiento biológico aeróbico de aguas residuales para reducir la carga de carbono orgánico (DQO y DBO). El tratamiento biológico también puede eliminar los compuestos fenólicos	100	9
Sedimentación	78	13
Filtración - elimina las partículas finas	33	6
Carbón Activado-elimina la materia orgánica soluble y algunos metales	14	1

**Fuente:** TRIRelases 2000.

## CAPÍTULO 4. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.

### 4.1 GENERALIDADES

Los procesos de oxidación avanzada comúnmente llamados POA son aquellos tratamientos terciarios que están basados en la generación de especies fuertemente oxidantes, que tiene como objetivo principal la eliminación de compuestos solubles no biodegradables, presentes en las aguas residuales.

Dichos procesos usan oxidantes (químicos) para reducir los niveles DQO/DBO, y para separar los componentes orgánicos y los componentes inorgánicos oxidables. Los procesos pueden oxidar totalmente los materiales orgánicos como carbón,  $CO_2$ . (Lenntech BV, 1998-2013)

#### **En que consiste**

El proceso consiste en una oxidación química en condiciones suaves de presión y temperatura hasta la mineralización completa de contaminantes. El agente oxidante es una especie radical denominada hidroxilo ( $OH\cdot$ ) con una elevadísima capacidad oxidante y con tiempos de reacción muy cortos.

Debido a la altísima reactividad de estas especies es posible eliminar tanto compuestos orgánicos como inorgánicos logrando así una reducción de DQO, COT y toxicidad en las aguas residuales tratadas. Además la generación de radicales se realiza a partir de oxígeno, agua oxigenada y catalizadores soportados, por lo que los subproductos de reacción son únicamente agua y dióxido de carbono

La tabla 6 indica la capacidad de oxidación, medida a través del potencial de oxidación, de diferentes compuestos. Los de mayor potencial son los que intervienen en los POA.

**Tabla 6. Potencial de Oxidación.**

Especie	Potencial de oxidación (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxilo (OH)	2,8
Oxígeno atómico	2,4
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical Per hidroxilo	1,7
Permanganato	1,68
Ácido hipo bromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Ácido hipoiodoso	1,45
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

**Fuente:** (Clemente)

La versatilidad de los POAs se encuentra en el hecho de que ofrecen diferentes maneras de producir los radicales hidroxilos. Así, la generación de radicales hidroxilo se puede acelerar por la combinación de algunos agentes oxidantes como ozono ( $O_3$ ), peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), radiación UV, sales de hierro [Fe (II) y Fe (III)] y catalizadores como dióxido de titanio ( $TiO_2$ ). (Fernández, 2007)

Los POAs se pueden clasificar como procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos en función de la participación de la luz en el proceso. (Ripoll, 2008)

### Procesos no fotoquímicos

- Ozonización
- Ozonización con  $H_2O_2 / O_3$
- Procesos Fenton ( $Fe^{2+} / H_2O_2$ ) y relacionados
- Oxidación electroquímica
- Radiólisis y tratamiento con haces de electrones
- Plasma no térmico
- Oxidación en agua sub y supercrítica.

## Procesos fotoquímicos

- Ultravioleta de vacío.
- UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- UV/O<sub>3</sub>
- UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>

## Fotocatálisis solar

- Fotocatálisis homogénea. (Foto-Fenton)
- Mecanismo de fotocatálisis con TiO<sub>2</sub>

Algunas de las ventajas de estas nuevas tecnologías frente a los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales industriales son las siguientes: (Clemente)

- Los contaminantes se destruyen, no se concentran ni cambian de fase.
- Puede alcanzarse la mineralización total de los contaminantes orgánicos.
- Usualmente no generan lodos que requieren tratamiento y/o eliminación.
- Los reactivos utilizados como oxidantes son sustancias que se descomponen durante el proceso en productos inocuos.
- Son muy útiles para eliminar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico. Mejoran la biodegradabilidad del agua residual, permitiendo acoplar un tratamiento biológico posterior.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.
- Generalmente mejoran las características organolépticas de las aguas tratadas.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos.



## 4.2 PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS

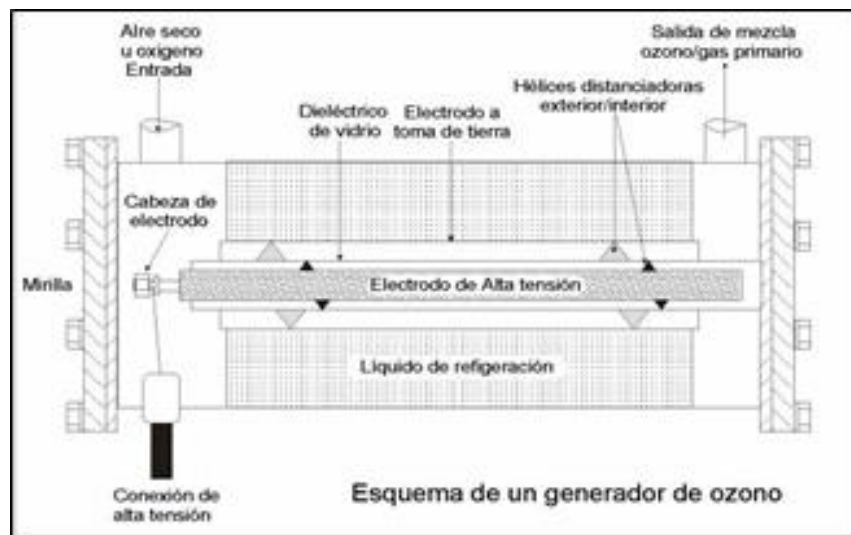
Los procesos de oxidación avanzada no fotoquímicos originan especies muy reactivas, principalmente el radical hidroxilo; a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía, a excepción de la irradiación luminosa. (Ripoll, 2008).

### 4.2.1 Ozonización

La ozonización se define como “procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio”.

El método más ampliamente utilizado para la generación de ozono para el tratamiento de aguas son las descargas en corona, o también conocido como “descargas eléctricas silenciosas” (Figura 2.). Consiste en pasar oxígeno en forma gaseosa a través de dos electrodos separados por un dieléctrico y un hueco de descargas. Se aplica un voltaje a los electrodos, causando que un electrón fluya a través del hueco de descargas. Esos electrones suministran la energía para disociar las moléculas de oxígeno, produciéndose así la formación de ozono. (Alonso, 2008)

Figura 2. Esquema de un generador de ozono.

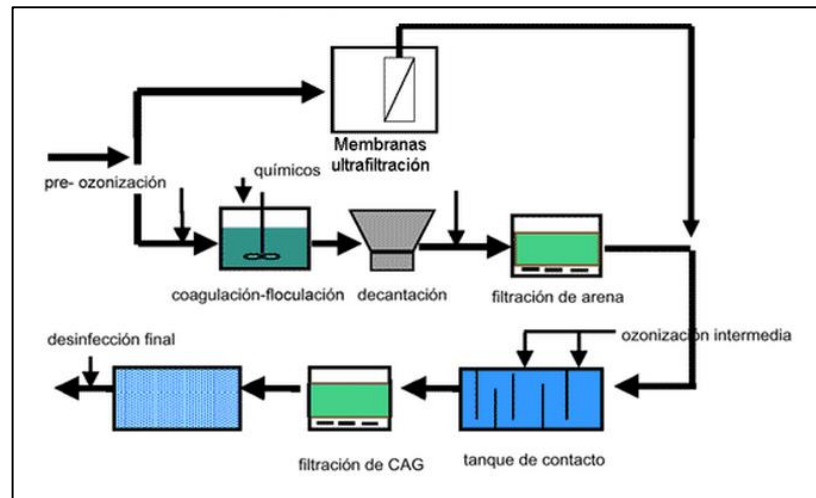


Fuente: (Alonso, 2008).

La técnica se basa, fundamentalmente, en lograr un tiempo de contacto adecuado del agua, con la cantidad adecuada de ozono. Concentraciones de entre 0,5 y 0,8 mg/l de ozono durante unos tres o cuatro minutos son suficientes para conseguir una calidad de agua excepcional y desinfectada. Tras el tratamiento, el ozono se descompone en oxígeno tras varios minutos no dejando ningún tipo de residual pero, por consiguiente, tampoco existirá ningún residual desinfectante que pudiera prevenir el crecimiento bacteriológico. En los casos en los que sea necesario asegurar que el agua de consumo ha sido recién tratada con ozono, el sistema de ozonización se realizará en un depósito con un caudal de recirculación, en donde mediante un inyector vénturi se añadirá la producción de ozono adecuada, esta cantidad de ozono y por tanto, la concentración de ozono residual en el depósito depende, en primer lugar, de las características de producción del equipo, y en segundo lugar, del tiempo de funcionamiento y parada del mismo. Es decir, mediante el temporizador, es posible aumentar y disminuir el tiempo de producción y de parada consiguiendo en estado estacionario una mayor o menor concentración de ozono. Para sistemas más complejos de regulación y control puede instalarse una sonda de medición de ozono residual en el agua que actúe directamente sobre la producción del equipo para alcanzar el valor de consigna preestablecido como el ideal de concentración de ozono en el agua. (Hidrotec, 2009)

En la figura 3 se observa el proceso general que se utiliza para el tratamiento de aguas con ayuda de ozono.

**Figura 3. Proceso general utilizado en el tratamiento de aguas con ozono**



**Fuente:** (xylem Let's Solve Water)

Los principales catalizadores que se utilizan en ozonización son:

- los óxidos de metales de transición (manganeso, titanio, aluminio),
- Metales u óxidos soportados (cobre u óxido de titanio sobre alúmina),
- Carbón activo (GAC)
- Sistemas mesoporosos, como los silicatos MCM o SBA.

La dosis de desinfectante aplicado al agua está relacionada con un factor llamado "CT" que es resultado de la multiplicación de la concentración residual del desinfectante en el agua (mg/l) por el tiempo de contacto (minutos). La práctica europea tiene contemplada la aplicación de 0,4 mg/l con un tiempo de contacto de 4 minutos, es decir, un  $CT = 1,6$ . Sin embargo, la EPA (Environmental Protection Agency) en EE.UU, señala que un  $CT = 0,72$  aplicados al agua a  $20^{\circ}C$  es suficiente para desactivar 99,9 % de los parásitos transmitidos por el agua muy difíciles de matar y el 99,9% de virus entérico. La diferencia entre la práctica europea de desinfección y la americana depende principalmente de la temperatura del agua. En la tabla 7 se muestran los CT recomendados por la EPA para distintas temperaturas de agua.

Tabla 7. Valores de CT

Temperatura del agua °C	CT
<1	2,9
5	1,9
10	1,4
15	0,95
20	0,72
>25	0,48

Fuente: (Santiago & Calderón Ancona, 2005)

La IBWA (International Bottled Water Associations) recomienda una dosis de 1 a 2 mg de ozono por litro de agua aplicados en un tiempo entre 4 y 10 minutos, manteniendo un título de ozono residual de 0,1 a 0,4 mg/l por un tiempo de contacto de 4 a 10 minutos. (Santiago & Calderón Ancona, 2005)

#### 4.2.2 Ozonización con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La ozonización se realiza en medio alcalino para aumentar la velocidad de descomposición del ozono, incrementando así la velocidad de generación de radicales hidroxilo. La generación de radicales hidroxilo puede ser aumentada con la adición de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ampliando la concentración de los mismos en el agua. Se logra una mejoría agregando agua oxigenada. (Alonso, 2008).

El uso de dos o más oxidantes combinados permite aprovechar los posibles efectos sinérgicos entre ellos, lo que produce una destrucción adicional de la carga orgánica. Sin embargo, como existe una gran dosis de empirismo en el uso de mezclas oxidantes, es difícil prever el rendimiento, que debe determinarse en ensayos de laboratorio. Entre las posibles mezclas de agentes oxidantes, la combinación peróxido de hidrógeno y ozono es sin duda la más usada. El proceso pretende combinar la oxidación directa del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales HO• con los compuestos orgánicos. (Domènech, Jardim, & Litter).

El tratamiento ha resultado efectivo para descomponer compuestos organoclorados como tricloroetileno, tetracloroetileno, etc. Por lo tanto, es excelente para el pos tratamiento de

aguas sometidas a tratamientos de desinfección con cloro o dióxido de cloro. Uno de los principales campos de aplicación es la degradación de plaguicidas presentes en aguas. También se ha usado en la decoloración de compuestos de aguas residuales de la industria papelera y otros procesos industriales. (Domènech, Jardim, & Litter).

El proceso es caro pero rápido, y puede tratar contaminantes orgánicos presentes en muy bajas concentraciones (ppb), a pH entre 7 y 8; la relación molar óptima  $O_3/H_2O_2$  es  $\cong 2:1$ .

#### 4.2.3 Procesos Fenton ( $Fe^{2+} / H_2O_2$ )

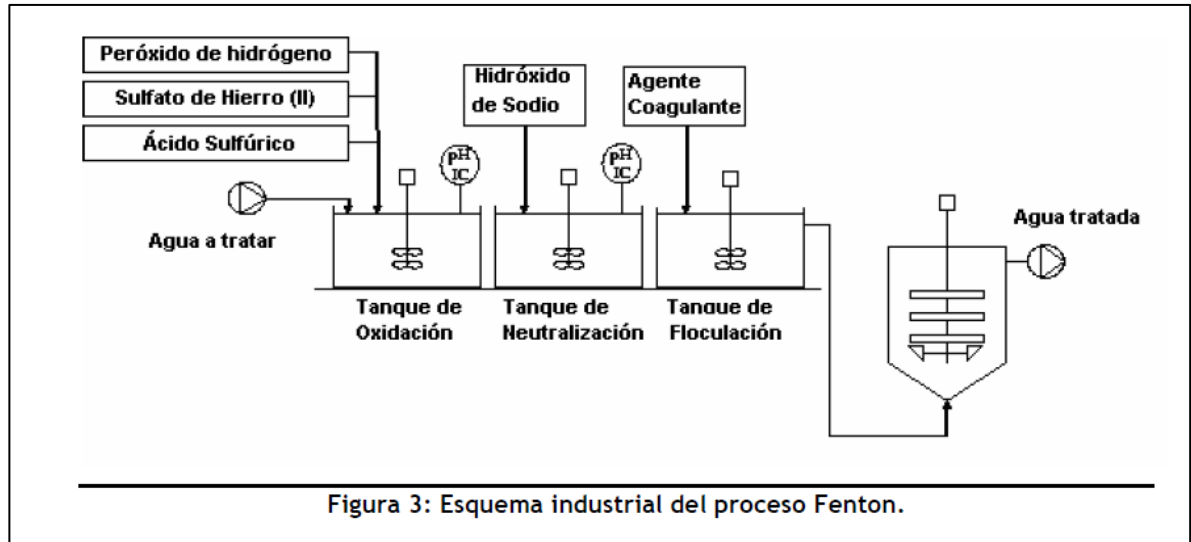
Entre los procesos de oxidación avanzada, uno de los más económicos y efectivos es el proceso Fenton, descrito por primera vez en 1894 por H. J. H. Fenton, que consiste en la adición de sales de  $Fe^{2+}$  en medio ácido para promover la descomposición catalítica del  $H_2O_2$  en radicales  $HO\cdot$  los cuales son capaces de oxidar la materia orgánica y compuestos inorgánicos, como sulfuros presentes en el agua residual (Aliaga Simorte, 2010).

En el proceso Fenton, a nivel industria, l ha de tenerse en consideración el equipamiento necesario para que pueda tener lugar la reacción (Figura 4). Generalmente, se parte de un reactor principal que es donde tiene lugar el proceso de Fenton en modo discontinuo. El reactor de cochada consiste en un depósito no presurizado, el cual mantiene las condiciones atmosféricas, y dispone de una serie de bombas externas para poder adicionar el agente para el ajuste de pH (ya sea ácido o base), y dosificar el sulfato de hierro (II) y el peróxido de hidrógeno (35-50%) en disolución.

La adición de los reactivos se lleva a cabo de la siguiente manera: el agua residual seguida del ácido o la base para ajustar el pH, el cual debe ser añadido muy poco a poco para no alterar la temperatura interna. A continuación se añade el reactivo Fenton, cantidad óptima necesaria para el proceso. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, y habiendo alcanzado el nivel de degradación oportuno, se pasa el agua residual a un tanque de neutralización para adicionar una base y, de esta manera, precipitar el hidróxido de hierro. Éste se hace coagular en un tanque de floculación mediante un

agente coagulante. Una vez separadas estas dos fases se obtendrá un efluente tratado (Blanco Jurado, 2009)

**Figura 4. Proceso Fenton a nivel industrial**



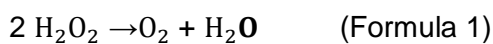
**Figura 3: Esquema industrial del proceso Fenton.**

**Fuente:** (Blanco Jurado, 2009)

#### 4.2.3.1 Dosificación de Fenton ( $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ )

La dosis de peróxido de hidrógeno influye fundamentalmente sobre la eficacia del proceso, mientras que la concentración de hierro afecta a la cinética. Tanto la eficacia como la velocidad de la reacción tienden a aumentar con la concentración de los reactivos. Sin embargo, un exceso de hierro da lugar a una disminución de la eficacia debido a la activación de reacciones secundarias no deseadas, como el caso de la formación de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  que puede precipitar. Un exceso de peróxido de hidrógeno daría lugar a la degradación del mismo por los radicales hidroxilos. (Aliaga Simorte, 2010)

Para averiguar la dosis óptima de los reactivos se parte de la concentración de DQO del afluente para poder obtener el peróxido de hidrógeno estequiométrico necesario para llevar a cabo la oxidación de la materia orgánica. (Formula 1)



Dicha fórmula establece una relación entre la DQO (oxígeno necesario para oxidar la muestra) y el agente oxidante. La relación es de 1g de DQO= 0,03125 mol  $O_2$  = 0,0625 mol  $H_2O_2$  (Blanco Jurado, 2009)

#### 4.2.4 Oxidación electroquímica

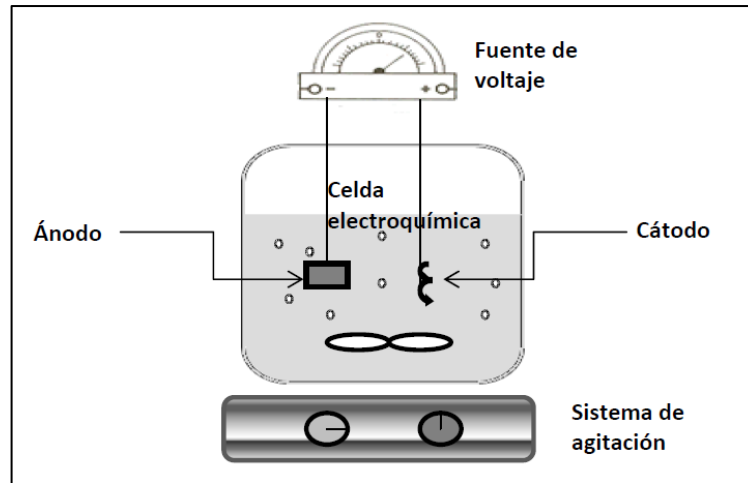
Se clasifica como proceso avanzado de oxidación porque los electrones se transfieren al compuesto orgánico mediante la intervención de radicales hidroxilo. La principal ventaja de este tipo de proceso es evitar la introducción de reactivos en disolución. En la oxidación anódica, los compuestos orgánicos se oxidan mediante los radicales hidroxilo generados en un ánodo a partir de la oxidación de moléculas de agua. En la oxidación electroquímica, los compuestos orgánicos reaccionan con oxidantes moleculares generados electroquímicamente, como es el caso del peróxido de hidrógeno que se produce en cátodos, de grafito, a partir del oxígeno disuelto en el medio:



La aplicación de la oxidación electroquímica al tratamiento de efluentes contaminados con compuestos orgánicos permite reducirlos, transformarlos o eliminarlos. Mediante la selección adecuada de los electrodos y del electrolito, se generan oxiradicales con un poder oxidante superior al de cualquier sustancia química oxidante convencional, los cuales dan lugar a la oxidación de la materia orgánica, dando como productos  $CO_2$  y  $H_2O$  (Patiño, Arroyave & Marín, 2011)

En la figura 5 se presenta el esquema de una celda con ánodo de BDD-Adamant, cátodo de zirconio, sistema de agitación y fuente de corriente BK Precisión

**Figura 5. Esquema Aguas Inyectadas**



**Fuente:** (Patiño, Arroyave, & Marín, 2011)

El proceso electroquímico posee las siguientes características básicas:

- Trabaja a presión atmosférica.
- Temperatura inferior a 100°C.
- La velocidad de la reacción está comandada por la densidad de corriente aplicada (A/m<sup>2</sup>).
- Sin intensidad la reacción o tratamiento se detiene.
- Tiene fáciles puestas en marcha y paradas del sistema.
- Es de fácil regulación de la capacidad de tratamiento (control desde intensidad máxima a cero).

#### 4.2.5 Radiólisis y tratamiento con haces de electrones

Este proceso de oxidación avanzada es ideal para el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y semivolátiles (SVOCs) en aguas subterráneas, residuales, potables y lixiviados. Ataca principalmente a compuestos, difícilmente oxidables y atacables por HO<sup>•</sup>. Los compuestos pueden ser mineralizados o bien degradados a



productos de menor peso molecular. El método no genera residuos, barros u otros desechos que necesiten tratamiento posterior, ni compuestos tóxicos como las dioxinas.

Una desventaja de este proceso es que si las dosis de radiación son bajas, se pueden formar aldehídos, ácidos orgánicos y SVOCs resistentes. El proceso requiere alto consumo eléctrico, por lo tanto no es efectivo económicamente para concentraciones altas de contaminantes. La combinación con ozono aumenta su eficiencia, debido a la rápida formación de especies reactivas adicionales. (Domènech, Jardim, & Litter).

#### 4.2.6 Plasma no térmico

El plasma no térmico constituye una tecnología emergente cuya eficacia ha sido documentada. Diferentes investigaciones han demostrado la aplicabilidad de la tecnología de plasma no térmico para la eliminación de diferentes tipos de compuestos entre los que destacan: compuestos orgánicos volátiles (COV's), olores, materiales orgánicos como clorofluorcarburos (CFC), y los gases de combustión (como óxido de nitrógeno (NOx) y óxidos de azufre (SOx)) y reducción de partículas.

Básicamente la técnica consiste en la creación de un medio ionizado mediante el establecimiento de un campo eléctrico impulsado a través de los gases que deben tratarse.

Un plasma no térmico es un gas parcialmente ionizado en el cual la energía de los electrones es considerablemente mayor que la de los iones y las moléculas del gas, de tal forma que el gas se encuentra a temperatura y presión ambiente.

Las técnicas utilizadas para la generación de plasmas no térmicos se pueden clasificar en haz de electrones o en descargas eléctricas. En el caso del haz de electrones la generación de electrones altamente energéticos se realiza fuera del gas a tratar mientras que en el caso de los sistemas de descargas pulsadas esta generación se realiza directamente en el interior del gas a tratar, lo que supone una clara ventaja en el diseño del equipo.

Una vez formados, los electrones son acelerados hacia mayores energías y pueden colisionar con las moléculas del medio, liberando más electrones en el proceso. Estas avalanchas de electrones son las denominadas descargas corona.

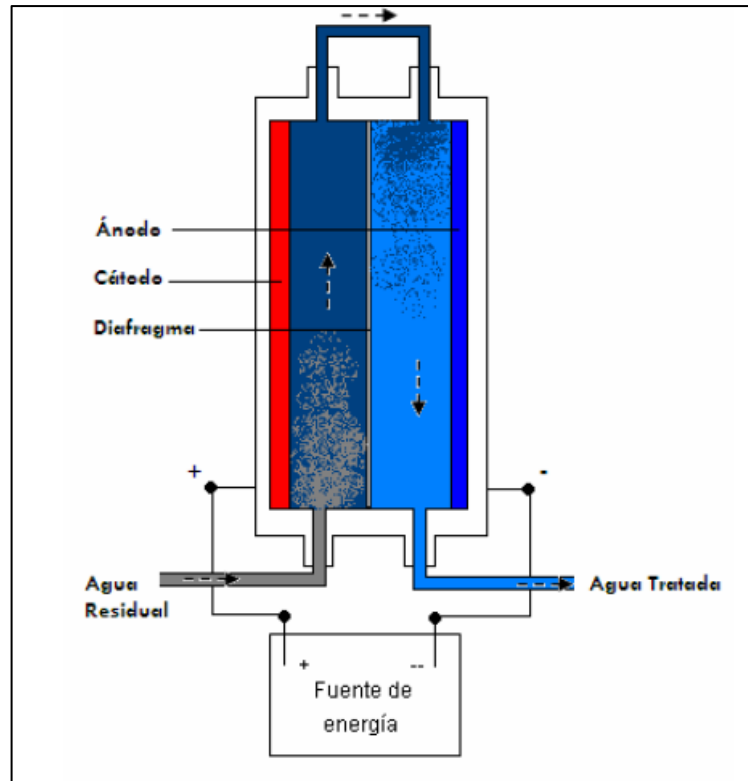
La técnica no genera subproductos tóxicos, como dioxinas o furanos, opera a presiones y temperaturas cercanas a la ambiente, no requiere combustible (minimiza residuos secundarios), y puede eliminar simultáneamente orgánicos peligrosos y emisiones del óxido de nitrógeno (NOx) y óxido de azufre (SOx). No requiere catalizadores. (Domènech, Jardim, & Litter).

#### 4.2.7 Oxidación en agua subcrítica o Oxidación con aire húmedo

El proceso de oxidación por aire húmedo (WAO por sus siglas en inglés) consiste en mezclar el agua residual con aire a presión y temperatura elevada para producir la degradación en la fase líquida. El proceso se puede también llevar a cabo en presencia de un catalizador sólido. En este último caso la temperatura normal utilizada entre 120 y 310 °C se reduce a entre 15 y 60°C, mientras la presión utilizada es siempre sobre la presión de saturación del agua. (Domènech, Jardim, & Litter).

Uno de los principales inconvenientes de la WAO es su incapacidad para lograr la mineralización completa de efluentes altamente contaminados, ya que algunos productos de oxidación poseen bajo de peso molecular (especialmente los ácidos acético y propiónico, así como metanol, etanol, y acetaldehído). Además, el material del reactor tiene que ser resistente a la corrosión y el agrietamiento cuando se cuenta con presencia los iones de cloruro y otros corrosivos en la corriente de desechos, lo que produce un aumento en los costos de dicho procesos. (Rao, Senthilkumar, Byrne, & Feroz, 2013).

Figura 6. Esquema oxidación con aire húmedo.



Fuente: (FundaciónChile).

#### 4.2.8 Oxidación con agua supercrítica o método OXAS

Este método se aprovecha de las propiedades únicas de agua y es aplicable por encima de su punto crítico, es decir,  $T_c = 374 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $P_c = 22,1 \text{ MPa}$ . Se tiene otras ventajas adicionales, tales como el tamaño compacto, costo competitivo, altas eficiencias de destrucción para los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y de azufre ( $\text{SO}_x$ ). (Tunay, Kabdasli, & Arslan-Alaton, 2010).

El OXAS posee características que lo llevan a ser un excepcional sistema de tratamiento, con una eficiencia de oxidación mayor que 99,99% en tiempos de contacto muy breves (5-60 segundos).

Debido a la alta solubilidad del  $O_2$  en el agua supercrítica, no existen problemas de transferencia de masa. Como además la tensión superficial es nula, el  $O_2$  penetra en los poros más pequeños y puede oxidar cualquier sustancia orgánica. Por otra parte, es posible remover los compuestos inorgánicos por precipitación. El proceso puede autoabastecerse en energía si se queman compuestos orgánicos de concentraciones superiores al 5%.

Este proceso presenta desventajas ya que requiere condiciones severas de operación; es además poco atractivo para aguas diluidas, y se pueden producir dibenzofuranos y dioxinas. Al igual que el WAO, necesita materiales de construcción especiales para alta temperatura y presiones, los cuales presentan un alto costo económico. (Domènech, Jardim, & Litter).

#### 4.3 PROCESOS FOTOQUÍMICOS

Estos procesos están basados en la acción de la radiación solar sobre un foto-catalizador (sistema sensible a los fotones) una vez que esta foto estimulado puede catalizar una reacción química, en este caso la degradación de sustancias contaminantes

Las principales ventajas de las tecnologías fotoquímicas según Domènech, Jardim, y Litter son:

- En algunos casos, es posible utilizar los procesos fotolíticos directos, sin el agregado de reactivo químico alguno. Este proceso es importante para compuestos que reaccionan lentamente con  $HO\cdot$ . La destrucción de compuestos orgánicos clorados tales como trihalometanos (THM), clorometanos, cloroetanos, aromáticos y fenoles mediante el uso de irradiación de 254 nm se halla bien documentada en la literatura
- Evita el uso de  $O_3$  o reduce su proporción, con la consiguiente reducción de costos, riesgos para la salud y preocupaciones ambientales.

- Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz. Esto evita el uso de tanques grandes y hace más compactos a los sistemas de tratamiento.
- Evita cambios de pH drásticos (por ejemplo, el  $O_3$  necesita pH altos, como ya se ha visto).
- Aumenta la flexibilidad del sistema ya que permite el uso de una variedad de oxidantes y condiciones de operabilidad.
- Reduce costos operativos debido a un menor consumo de potencia para generar  $HO\cdot$ . (Domènech, Jardim, & Litter)

#### 4.3.1 Ultravioleta de vacío.

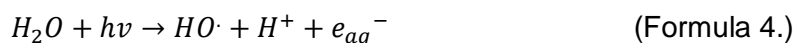
[http://www.elaguapotable.com/radiacion\\_ultravioleta.htm](http://www.elaguapotable.com/radiacion_ultravioleta.htm)

Este proceso aprovecha la irradiación a longitudes de onda por debajo de 190 nm., y usa habitualmente lámparas de Xe ( $\lambda = 172$  nm). La excitación electrónica en esta longitud de onda lleva, en la mayoría de los casos, a la ruptura homolítica de uniones químicas y puede producir la degradación de materia orgánica tanto en fase condensada como en gaseosa.

El uso más importante de la radiación UVV es la fotólisis del agua (Formula 3.) que produce radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno con rendimientos cuánticos dependientes de la longitud de onda de irradiación



También, se producen electrones acuosos, pero con bajos rendimientos cuánticos (Formula 4.):



A partir de los radicales primarios, su reacción con  $O_2$  genera rápidamente radicales perhidroxilo ( $HO_2\cdot$ ) y superóxido ( $O_2\cdot^-$ ) (Formulas 5 y 6).



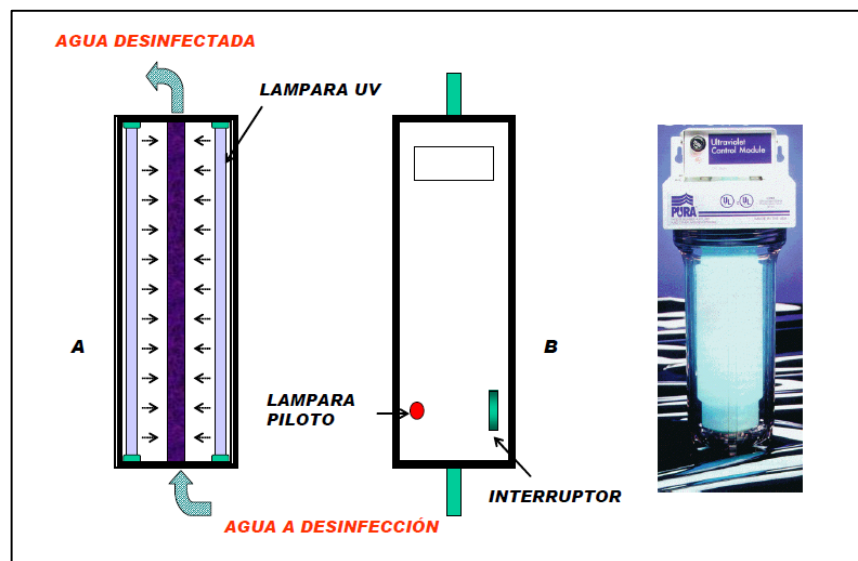
Los oxidantes ( $HO\cdot$ ,  $HO_2\cdot$ ,  $O_2\cdot^-$ ) y reductores ( $H\cdot$ ,  $e_{aq}^-$ ,  $HO_2\cdot$ ,  $O_2\cdot^-$ ) generados pueden producir simultáneamente reducciones y oxidaciones.

Esta técnica, aunque no está aún comercializada, se encuentra en plena etapa de desarrollo. Se utiliza para la degradación de contaminantes en aguas y en corriente de aire con alto contenido en humedad, para la obtención de agua ultra pura y para el tratamiento de compuestos difícilmente oxidables como los compuestos clorados y fluorados como  $CICH_3$ . (Ripoll, 2008).

El equipo de desinfección UV es sencillo en su diseño, operación y mantenimiento. Consiste de un bulbo o tubo de cuarzo que emite radiación UV. El agua infectada que se pone en contacto con este tipo de radiación, recibe una dosis de la misma y de esta manera los microorganismos son inactivados.

En su paso a desinfección, el agua circula a través de un compartimiento donde se encuentran una o más lámparas UV. El tubo por donde circula el agua es de nylon, PVC transparente, cuarzo o algún otro material transparente a la radiación y si se forma sarro en el mismo o se ensucia, debe limpiarse o reemplazarse ya que puede disminuir la efectividad. (Ingeniería de Tratamiento y Acondicionamiento de Aguas).

Figura 7 Lámpara UV



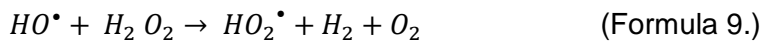
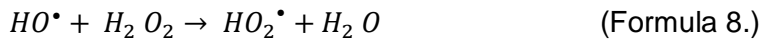
Fuente: (Ingeniería de Tratamiento y Acondicionamiento de Aguas).

#### 4.3.2 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Este proceso de oxidación avanzada implica la formación de radicales hidroxilo por fotólisis del peróxido de hidrógeno y sus consiguientes reacciones de propagación. El mecanismo más comúnmente aceptado para la fotólisis del peróxido de hidrógeno es la ruptura homolítica del enlace O-O debida a la acción ultravioleta para formar dos radicales hidroxilo.



A continuación, el radical HO• puede atacar al peróxido de hidrógeno dando lugar a la siguiente secuencia de reacciones:



Al mismo tiempo, al estar presentes en el medio los contaminantes orgánicos, se inician reacciones con los diferentes radicales formados.

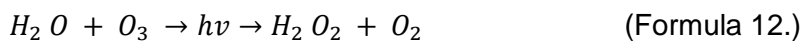
El uso de ultravioleta/peróxido ofrece grandes ventajas:

- El oxidante es comercialmente muy accesible, térmicamente estable y puede almacenarse en el lugar.
- Al poseer solubilidad infinita en el agua no hay problemas de transferencia de masa asociados a los gases, como ocurre en otros procesos como los tratamientos con ozono.

El método UV/  $H_2O_2$  es uno de los POA más antiguos y ha sido utilizado con éxito en la reducción de contaminantes presentes en aguas y efluentes industriales incluyendo organoclorados alifáticos, aromáticos, fenoles tanto clorados como sustituidos y plaguicidas. (Ripoll, 2008).

#### 4.3.3 UV/ $O_3$

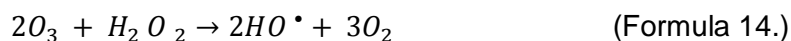
El ozono (un gas con carácter oxidante por sí mismo) ve potenciada su actividad en muchos casos por la aplicación de radiación UV, generalmente a 254 nm. Esto se debe a que la molécula de  $O_3$  se descompone a través de una secuencia de reacciones que le llevan a formar el radical hidroxilo.



El peróxido de hidrógeno así generado se fotoliza a su vez según la ecuación:



Y reacciona con el exceso de ozono, generando también radicales del siguiente modo:



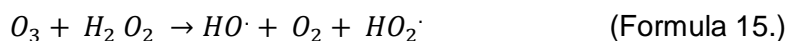
El método se ha aplicado en la potabilización de aguas, en el tratamiento de aguas residuales altamente contaminadas, aguas procedentes de la industria aceitunera, aguas residuales de la industria textil, aguas de la industria papelera y en el tratamiento de aguas que contienen plaguicidas.



El problema del empleo de ozono radica en que implica siempre elevados costos y requiere un equipamiento adicional para la destrucción del ozono remanente, además de los problemas de seguridad y salud. (Ripoll, 2008).

#### 4.3.4 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>

La combinación de los tres oxidantes produce una aceleración de la reacción que ya ocurre en ausencia de luz, especialmente la reacción entre O<sub>3</sub> y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Formula 15.):



La adición de luz al proceso H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> produce un aumento de la eficiencia. Por otro lado, los tres procesos UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, y UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> han mostrado ser muy efectivos. (Ripoll, 2008).

El método se ha aplicado a la potabilización de aguas, en el tratamiento de aguas residuales altamente contaminadas, en desinfección, en decoloración de aguas de la industria del papel, en la degradación de hidrocarburos alifáticos clorados (saturados e insaturados). Es el mejor método para el tratamiento de Bifenilo Policlorado (PCBs). Si la irradiación se produce a longitudes de onda menores que 310 nm, el método puede aprovechar la fotólisis de O<sub>3</sub>, que produce una cantidad adicional de HO• y otros oxidantes, con el consiguiente aumento de la eficiencia (Domènech, Jardim, & Litter).

El uso de ozono, implica siempre altos costos de capital y equipamiento adicional para la destrucción del ozono remanente, problemas de seguridad y salud, y limitaciones de transferencia de masa por la baja solubilidad del O<sub>3</sub> en agua, así como el peligro del escape a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles causado por el burbujeo del reactivo. (Domènech, Jardim, & Litter).

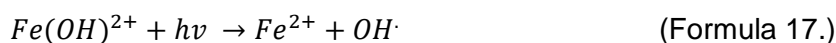
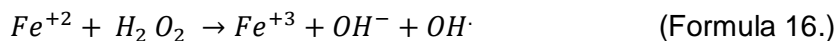
## 4.4 FOTOCATÁLISIS SOLAR

El proceso de fotocatalisis, como se esquematiza, permite aprovechar directamente la energía solar que llega a la superficie terrestre, provocando la aceleración de una reacción fotoquímica mediante la presencia de un catalizador (sensibilizador), que da lugar a la eliminación de materia orgánica y metales pesados disueltos en las aguas residual.

El contaminante por sí mismo no es capaz de capturar fotones, se requiere el sensibilizador como absorbedor de la energía radiante y catalizador de la reacción de oxidación del contaminante. La aplicación de radiación solar para la realización de procesos fotoquímicos, sólo es posible mediante catálisis homogénea o heterogénea, usando cationes hierro o dióxido de titanio respectivamente. Estos catalizadores absorben a longitudes de onda del espectro solar, mientras que el ozono y el peróxido de hidrógeno no absorben por encima de 300 nm. (Clemente).

### 4.4.1 Fotocatálisis homogénea (Foto-Fenton)

El proceso se basa en la reacción Fenton (Formula 16) a la que se aumenta su eficiencia mediante iluminación, que produce la fotólisis de hidroxocomplejos de  $Fe^{+3}$  (Formula 17). El  $Fe^{+2}$  fotogenerado produce radicales  $OH\cdot$  adicionales (Formula 17). El proceso es catalítico ya que el  $Fe^{+2}$  oxidado a  $Fe^{+3}$  en la reacción de Fenton, se reduce de nuevo a  $Fe^{+2}$  por acción de la radiación. Ambas reacciones generan radicales hidroxilo.



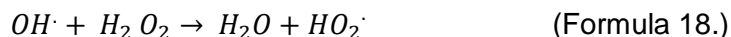
## Parámetros que influyen en el proceso Foto-Fenton

### **Efecto del pH**

Los procesos Fenton y foto-Fenton, tienen una actividad catalítica máxima a un pH de 2,8 aproximadamente. El pH influye en la generación de radicales hidroxilo y por ello, en la eficiencia de la oxidación. Para valores del pH por encima de 4, la degradación disminuye drásticamente, aparecen precipitados de hidróxido de hierro y disminuye la cantidad de  $Fe^{+2}$

### **Influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno**

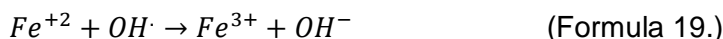
La velocidad de degradación aumenta con la cantidad de peróxido de hidrógeno, debido a la mayor producción de radicales hidroxilo. No obstante, a partir de una determinada cantidad de  $H_2O_2$ , la velocidad de la reacción puede verse negativamente afectada, debido posiblemente a la auto-descomposición del  $+H_2O_2$  en oxígeno y agua, por recombinación con radicales hidroxilo (formula 18).



La concentración de peróxido de hidrogeno óptima depende de la naturaleza y concentración del compuesto a tratar y de la concentración de hierro.

### **Efecto de la cantidad de sal de hierro**

Igual que en el caso del peróxido de hidrógeno, la velocidad de degradación aumenta con la cantidad de sal empleada, pero a partir de una determinada concentración de hierro disminuye la eficiencia de la reacción. Esto puede deberse al aumento de la turbidez de la disolución, que dificulta la absorción de luz necesaria para la realización del proceso foto-Fenton, o a la reacción del  $Fe^{+2}$  con radicales hidroxilo (ecuación 19)



Varios autores han propuesto una relación molar óptima,  $H_2O_2$ /hierro, entre 10 y 25.

#### 4.4.2 Mecanismo de fotocatalisis con $TiO_2$

El dióxido de titanio es un producto muy utilizado como pigmento, bloqueador solar, en cosmética, como relleno en comprimidos vitamínicos, etcétera. Se presenta en tres formas cristalinas: anastasa, rutilo y broquita, siendo las dos primeras las más comunes y la anastasa la más efectiva en el tratamiento de aguas residuales. La distancia energética entre bandas es de aproximadamente 3,2 eV para la anastasa y de 3,0 eV para el rutilo. La anastasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, pero su formación se ve cinéticamente favorecida a temperaturas más bajas (<600°C), lo que explica su mayor superficie activa y su mayor densidad de sitios activos para la adsorción de sustancias y la catálisis.

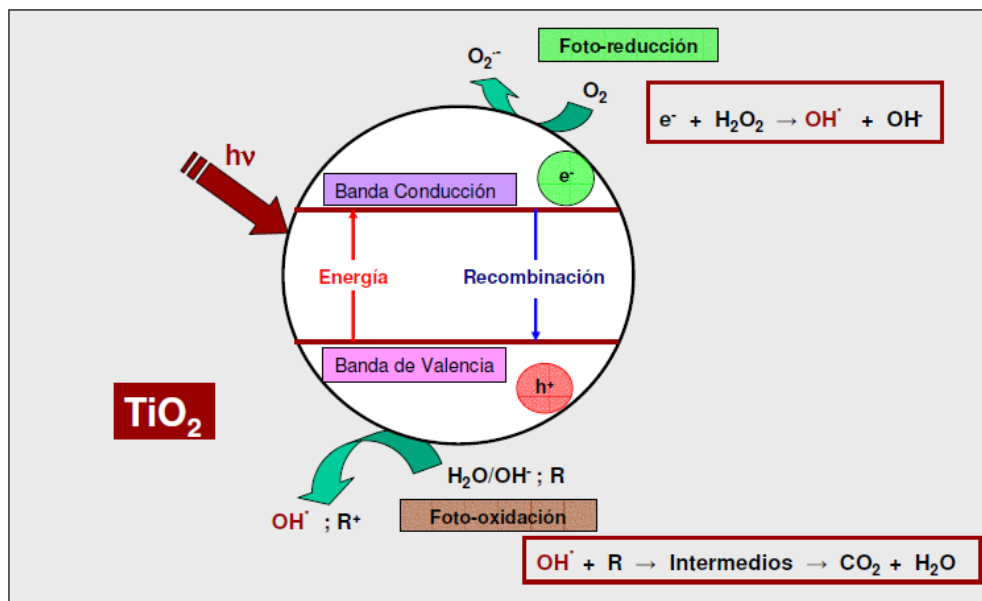
El dióxido de titanio Degussa P-25 es el estándar en aplicaciones medioambientales para fotocatalisis, tiene un área superficial específica de  $50 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y un diámetro medio de partícula de 21 nm. El 90% del material se encuentra formando agregados complejos de aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$  de diámetro. Los potenciales de banda de valencia y de conducción del Degussa P-25 se han calculado en +2,9 y -0,3 V, respectivamente, a pH=0.

El dióxido de titanio absorbe radiación en el UV cercano ( $\lambda < 380 \text{ nm}$ ) generando pares electrón/hueco, tal y como se indica en la fórmula 20 y en la figura 8.



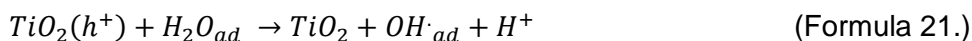
En presencia de especies redox adsorbidas en la partícula del semiconductor y bajo iluminación, se producen simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor; los huecos fotogenerados dan lugar a las reacciones de foto-oxidación, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar a las reacciones de foto-reducción, como se representa en la figura 8.

**Figura 8. Esquema de los procesos oxidación-reducción en la interfase semiconductor-electrolito.**

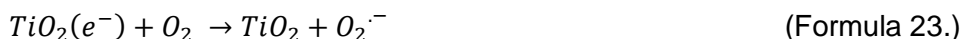


**Fuente:** (Clemente).

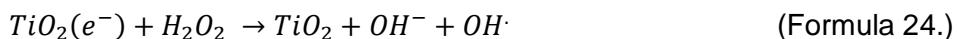
Los huecos, después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con agua (formula 21) o con iones  $OH^-$  (formula 22), generando radicales  $OH^\bullet$



En aplicaciones ambientales, los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo normalmente en ambientes aeróbicos, con lo cual el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de electrones (formula 23).



La adición de peróxido de hidrogeno aumenta considerablemente la velocidad de la fotodegradación, posiblemente debido a la generación de radicales  $OH^\bullet$  extra (formula 24). (Clemente)



## **CAPÍTULO 5. CASOS DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA EN LA INDUSTRIA PETROLERA.**

El agua de producción de la industria petrolera representa un flujo significativo, ya que por cada barril de petróleo producido se obtienen en promedio 10 barriles de agua equivalentes a 1.591 litros. (API, 1987). (Sullivan, Bowman, Katz, & Kinney, 2004)

Hoy en día se está buscando la forma de lograr reutilizar la mayor cantidad de agua proveniente de la explotación de crudo, pero debido a las características del agua producida en la industria petrolera no es fácil su tratamiento, por lo cual es necesario utilizar tratamientos de oxidación avanzada. (POA)

Algunos investigadores han desarrollado estudios alrededor de este tema. (Coelho, Castro, Dezotti, & Jr, 2006) realizaron un estudio sobre varios procesos de oxidación avanzada, donde evaluaron la capacidad de dichos procesos para remover los contaminantes que se encuentran en el agua de producción de la industria del petróleo. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 7.

Debido a que el experimento mostró que los procesos de Fenton y foto-Fenton fueron los más eficaces como se muestran en la tabla 7, se realizaron nuevos ensayos variando las concentraciones de los reactivos. Los resultados de estos nuevos ensayos se muestran en la tabla 8. (Coelho, Castro, Dezotti, & Jr, 2006).

**Tabla 8.** Experimentos de oxidación para evaluar su rendimiento

Proceso	Condiciones experimentales	Remoción del DQO (%)
UV	Reactor discontinuo de 100 ml, pH = 3, tiempo de reacción de 1 h, lámpara de vapor de Hg (250 W), flujo radiante = $5,5 J/m^2s$	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Reactor de 100 ml, pH = 6,2, tiempo de reacción de 1 h, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 6 g/L	8
UV+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Las mismas condiciones que anteriormente, con pH = 6,2	2.5
Ozonización	Reactor discontinuo de 1 L, pH = 8, la reacción se prolongó hasta que el consumo de ozono alcanzó 1 g L	35
Fotocatálisis	Reactor discontinuo de 100 ml, concentración de T <sub>i</sub> O <sub>2</sub> 0,2 g / L, el tiempo de reacción de 1 h, lámpara de Hg vapor (250 W), flujo radiante = $5,5 J/m^2s$	21
Fenton	Reactor discontinuo 100 ml, tiempo de reacción de 1 h, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 15,4 g/L, FeSO <sub>4</sub> = 1,1 g/L	55
Foto-Fenton	Reactor discontinuo de 100 ml, tiempo de reacción de 1 h, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 15,4 g/L, FeSO <sub>4</sub> = 1,1 g/L, lámpara de vapor de Hg (250 W), flujo radiante = $5,5 J/m^2s$	83

**Fuente:** (Coelho, Castro, Dezotti, & Jr, 2006)

**Tabla 9.** Experimentos Fenton y foto-Fenton realizados en diferentes concentraciones de reactivos - Fenton (30 min) y radiación UV (foto-Fenton) (60 min.)

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (g\L)	[FeSO <sub>4</sub> ] (g\L)	Remoción del DQO (%) Fenton	Remoción del DQO (%) Foto - Fenton
8	0.8	34%	82%
4	0.4	26%	76%
4	0.2	24%	79%
2	0.2	21%	68%
2	0.1	17%	62%
1	0.1	10%	64%
1	0.2	14%	64%

**Fuente:** (Coelho, Castro, Dezotti, & Jr, 2006)

No sólo se han desarrollado estudios para el tratamiento de aguas de producción, sino también se han presentado adelantos en el tratamiento de aguas residuales de la industria petrolera. Los autores Mota, Albuquerque, Beltrame, Chiavone-Filho, Machulek y Nascimento presentan un resumen de varios estudios de POA aplicados al tratamiento de aguas residuales del petróleo, concluyendo que la oxidación avanzada proporciona una alternativa eficaz para el tema en estudio, debido a que los resultados mostrados son prometedores. (Mota L. N., Albuquerque, Beltrame, Chiavone-Filho, Machulek Jr, & Nascimento)

Aunque se están realizando avances prometedores en el área, también es cierto que dichos procesos presentan costos elevados, por tal razón se está buscando la forma de disminuir dichos costos. Saber, Hasheminejad, Taebi, & Ghaffari, en el año 2013, realizaron un investigación que busca optimizar el tratamiento de oxidación avanzada Fenton en el tratamiento de agua residuales de refinería con chatarra de hierro.

Los resultados obtenidos confirman que el tratamiento de Fenton con chatarra de hierro es un método eficaz para el tratamiento previo de aguas residuales de la industria del petróleo que contienen alta concentraciones de compuestos recalcitrantes. Más del 83% de la DQO se eliminó dentro en 90 minutos a pH de 3. Las condiciones óptimas obtenidas del experimento se presentan en la tabla 9.



**Tabla 10. Condiciones óptimas para el tratamiento Fenton**

Remoción %	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /COD (g/g)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe(g/g)	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L)	fe (g/L)
83%	10,03	2,66	3	4,51	1,7

**Fuente:** (Saber, Hasheminejad, Taebi, & Ghaffari, 2013).

## CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

- Las aguas residuales de la industria petrolera exhibe concentración alta de materia orgánica, DQO alta, sustancias características de los hidrocarburos como el tolueno, etilbenceno, p-xileno, o-xileno, grasas y aceites.
- Las tecnologías más usadas en la industria de hidrocarburos para tratamiento de aguas residuales son arrastre con vapor, flotación por aire disuelto, tratamiento biológico, sedimentación, filtración, y carbón activado.
- Los procesos de oxidación avanzada son aquellos que están basados en la generación de especies fuertes de oxidantes, tienen como objetivo la eliminación de compuestos solubles no biodegradables, por lo tanto sirven para oxidar compuestos no oxidables por métodos convencionales.
- Los compuestos utilizados en los procesos de oxidación avanzada se caracterizan por tener alta capacidad de oxidación, es decir potencial de oxidación alto, como los son el ozono, potencial de oxidación de 2,04 y el radical hidroxilo ( $OH\cdot$ ) con un potencial de oxidación de 2,80.
- Los procesos de oxidación avanzada no fotoquímicos son: ozonización, procesos Fenton, oxidación electroquímica, radiólisis, plasma térmico y oxidación en agua subcrítica y supercrítica.
- Los procesos de oxidación avanzada fotoquímicos son: ultravioleta de vacío,  $UV/H_2O_2$ ,  $UV/O_3$ ,  $UV/H_2O_2/O_3$ .
- Los procesos de oxidación avanzada presentan las siguientes ventajas: los contaminantes se destruyen, no se concentran ni cambian de fase; usualmente no generan lodos; los reactivos utilizados como oxidantes son sustancias que se descomponen durante el proceso en productos inocuos; son útiles para eliminar contaminantes refractarios que resisten métodos de tratamiento biológico; reducen contaminantes a muy baja concentración; eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

- Las principales ventajas de las tecnologías fotoquímica son: evitar el uso de  $O_3$  con la consiguiente reducción de costos, de riesgos para la salud y de preocupaciones ambientales; aumentan la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz.
- Las principales desventajas de los métodos de oxidación avanzada son: requieren equipos especializados y tienen un costo alto para el tratamiento de aguas residuales.
- Los procesos de oxidación avanzada más eficaces para el tratamiento de aguas de la industria del petróleo han sido los procesos de Fenton y Foto – Fenton con remoción de DQO de 55 y 83% respectivamente.

## CAPÍTULO 7. REFERENCIAS

- Advanced Innovation Center . (s.f.). *Advanced Innovation Center* . Recuperado el abril de 2014, de Advanced Innovation Center : <http://aicchile.com/portfolio/>
- Aliaga Simorte, S. (2010). *Aplicación del proceso fenton y coagulación - floculación para la regeneración de aguas depuradas*. Zaragoza: Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Zaragoza.
- Alonso, J. A. (16 de Enero de 2008). *MIOD. Un lugar para la ciencia y la tecnología*. Recuperado el 10 de Febrero de 2014, de MIOD. Un lugar para la ciencia y la tecnología.: <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2008/01/16/82477>
- API. (1987). American Petroleum Institute.
- Asociación de ingenieros sanitarios de Antioquia. (s.f.). *Características y pretratamiento de las aguas residuales*. Medellín: AINSO 1986.
- Blanco Jurado, J. (2009). *Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton*. Catalunya: Universitat Politècnica de Catalunya.
- Brito, N., Betancourt, P., & Rodríguez, D. (2010). Ozonación de fenol en soluciones acuosas empleando magnetita como catalizador en sistemas ozono y ozono-radiación ultravioleta. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*.
- Catalogodiseño Visibilidad Creativa. (s.f.). *Catalogodiseño Visibilidad Creativa*. Obtenido de Catalogodiseño Visibilidad Creativa: <http://www.catalogodiseno.com/2013/10/29/plasma-water-sanitation-system-por-aic-chile/>

- Clemente, J. P. (s.f.). *Ampliación de procesos de oxidación avanzada (Fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia.
- Coelho, A., Castro, A. V., Dezotti, M., & Jr, G. S. (2006). Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. 178-184.
- Coss, G. E. (s.f.). *Investigación técnica y económica sobre desinfección de aguas residuales por sistemas de oxidación*. CONAYT.
- Cuido el agua.org. (2009). *Cuidoelagua.org empápate de informacion*. Recuperado el 21 de Febrero de 2014, de Cuidoelagua.org empápate de informacion:  
<http://www.cuidoelagua.org>
- Decreto 1594 de 1984. (s.f.). *Departamento administrativo del Medio Ambiente* .
- Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (s.f.). *PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES*.
- EDDY, & METCALF. (s.f.). *Ingeniería de aguas residuales, tratamiento, vertido y reutilización*. Editorial Mc Graw Hill.
- Fernández, N. R. (2007). *Ampliación del Análisis del Ciclo de Vida en el estudio ambiental de diferentes Procesos Avanzados de Oxidación* . Barcelona : Universitat Autònoma de Barcelona.
- Fernández-Alba, A. R., García, P. L., García, R. R., Valiño, M. D., Fernández, S. V., & García, J. M. (2006). *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*. Madrid: CEIM. Dirección General de Universidades e Investigación.
- FundaciónChile. (s.f.). *FundaciónChile*. Obtenido de Gobierno de Chile:  
[http://www.sinia.cl/1292/articles-49990\\_21.pdf](http://www.sinia.cl/1292/articles-49990_21.pdf)
- Hidrotec. (2009). *hidrotec*. Recuperado el 22 de Marzo de 2014, de hidrotec:  
<http://www.hidritec.com/hidritec/tratamiento-de-agua-potable-con-ozono>
- Ingeniería de Tratamiento y Acondicionamiento de Aguas*. (s.f.).

- Lenntech BV. (1998-2013). *Water Treatment Solutions Lenntech*. Recuperado el 23 de Octubre de 2013, de Water Treatment Solutions Lenntech:  
<http://www.lenntech.es/oxidacion-avanzada.htm>
- Mota, A., Albuquerque, L., Beltrame, L., Chiavone-Filho, O., Jr., A. M., & Nascimento, C. (2008). ADVANCED OXIDATION PROCESSES AND THEIR APPLICATION IN THE PETROLEUM INDUSTRY: A REVIEW. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 122-142.
- Mota, L. N., Albuquerque, L. F., Beltrame, L. T., Chiavone-Filho, O., Machulek Jr, A., & Nascimento, C. A. (s.f.). *Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review*.
- Patiño, Arroyave & Marín. (2011). *Oxidación Electroquímica y Ozonización Aplicadas a ITratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel*. Medellín: Iniversidad de Antioquia.
- Patiño, K., Arroyave, S., & Marín, J. (2011). *Oxidación Electroquímica y Ozonización Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel*. Medellín: Universidad de Antioquia.
- Quesada, I. (2009). *Métodos no convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas con productos farmacéuticos*. Toulouse: Université de Toulouse.
- Rao, D., Senthilkumar, R., Byrne, J. A., & Feroz, S. (2013). *Wastewater Treatment: Advanced Processes and Technologies*. IWA publishing.
- Ripoll, A. G. (2008). *Aumento de biodegradabilidad y eliminación de plaguicidas en efluentes acuosos mediante métodos de oxidación avanzada*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia.
- Ruiz, J. E. (2007). *Caracterización Ambiental de la Industria Petrolera: Tecnologías Disponibles para la Prevención y Mitigación de Impactos Ambientales*. Medellín: Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

- Saber, A., Hasheminejad, H., Taebi, A., & Ghaffari, G. (2013). Optimization of Fenton-based treatment of petroleum refinery wastewater with scrap iron using response surface methodology. *Appl Water Sci*.
- Santiago, E. B., & Calderón Ancona, J. M. (2005). *Diseño y construcción de un generador de ozono para aplicaciones de purificación de agua*. México: Centro nacional de investigación y desarrollo tecnológico "CENIDET".
- Stepnowski, Siedlecka, E.M., Behrend, & Jastorff. (2002). Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. *Water Research*, 2167-2172.
- Sullivan, E., Bowman, R., Katz, L., & Kinney, K. (2004). Water treatment technology for oil and gas produced water: Identifying Technologies to Improve Regional Water Stewardship: North-Middle Rio Grande Corridor.
- Tunay, O., Kabdasli, I., & Arslan-Alaton, I. (2010). *Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters*. IWA publishing.
- Universidad del Valle. (26 de Agosto de 2011). *Universidad del Valle*. Recuperado el Octubre de 2013, de Universidad del Valle:  
[http://gaox.univalle.edu.co/paginas/que\\_son\\_los\\_PAOs.html](http://gaox.univalle.edu.co/paginas/que_son_los_PAOs.html)
- Universidad Industrial de Santander. (s.f.). *Laboratorio de Fluidos - Análisis del agua de producción*.
- Wikipedia. La enciclopedia libre. (29 de Septiembre de 2013). *Reacción de Fenton*. Recuperado el 13 de Diciembre de 2013, de Wikipedia. La enciclopedia libre:  
[http://es.wikipedia.org/wiki/Reacción\\_de\\_Fenton](http://es.wikipedia.org/wiki/Reacción_de_Fenton)
- Wright, H. B., & Cairns, W. L. (s.f.). *Luz Ultravioleta*. London, Canada : Trojan Technologies Inc.
- xylem Let's Solve Water. (s.f.). *xylem Let's Solve Water*. Recuperado el 22 de Marzo de 2014, de xylem Let's Solve Water:  
<http://www.xylemwatersolutions.com/scs/spain/es-es/aplicaciones/tratamientoagua/Ozono/Paginas/default.aspx>