

INTRODUCCIÓN

La Amazonía ecuatoriana a más de su enorme biodiversidad, posee una gran cantidad de recursos no renovables, como es el caso de los yacimientos hidrocarburíferos, que han sido explotados desde la década de los setenta. La explotación de los hidrocarburos está regulada por la ley de hidrocarburos, que dispone que el Estado explorará y explotará estos recursos en forma directa, a través de la Corporación Estatal Petrolera Ecuatoriana "CEPE" (actualmente PETROECUADOR) y sus filiales. El petróleo ha sido desde hace décadas el soporte del presupuesto del estado ecuatoriano; sin embargo, dicha explotación ha generado un sinnúmero de problemas ambientales y sociales en la región Amazónica.

La construcción del Complejo Industrial Shushufindi, se propuso en 1977 como una solución a la creciente demanda de derivados de petróleo en el país. Dicho complejo consta hoy en día con dos refinerías: Amazonas 1 y Amazonas 2, que procesan diariamente 10.000 barriles de petróleo cada una, generando derivados como la gasolina, diesel y una gran cantidad de residuos líquidos y gaseosos.

Las aguas residuales generadas en el proceso de refinación del crudo contienen diferentes tipos de contaminantes que ocasionan problemas graves al ambiente, tanto por su toxicidad para las personas como por sus efectos sobre suelos, aguas, plantas y animales. Dichas aguas se descargan al entorno con especies contaminantes que alcanzan valores superiores a los establecidos por la Dirección Nacional de Protección Ambiental (DINAPA) y el Reglamento de Operaciones Hidrocarburíferas. Para evitar esto, el Complejo Industrial Shushufindi, "C.I.S", promueve el control y conservación ambiental a través de diferentes proyectos que buscan solucionar los problemas de contaminación que puedan generar los procesos de refinación del petróleo.

1.1 EL PROBLEMA

En el Complejo Industrial Shushufindi, la producción de derivados se realiza mediante un conjunto de operaciones que incluyen el calentamiento previo del hidrocarburo, seguido del desalado, calentamiento en el horno de crudo, inyección de vapor de agua, rectificación, enfriamiento y almacenaje de los derivados.

Estos procesos operativos de refinación de crudo generan una cantidad de aguas residuales que actualmente son sometidas a tratamientos primarios destinados a eliminar principalmente hidrocarburos. En relación a la presencia de fenoles en el agua residual, se encuentran en un promedio de 1.57 mg/l, valor que sobrepasa al límite máximo de 0.15 mg/l, establecido en el Reglamento Ambiental para Operaciones Hidrocarburíferas (RAOH).

El manejo de aguas residuales que se realiza en el complejo no disminuye de una manera eficaz la concentración de fenoles, lo que se puede convertir en una amenaza para los ecosistemas que se desarrollan en el entorno, con potenciales efectos tóxicos y severas lesiones al sistema respiratorio, nervioso central, etc.

En este contexto se define el problema a ser abordado en esta investigación, mismo que puede formularse en la siguiente forma: el tratamiento que actualmente se da a las aguas residuales producidas en el Complejo Industrial Shushufindi no consigue eliminar o disminuir la concentración de fenoles a límites permisibles, por lo que es necesario establecer la concentración de fenoles en las aguas producidas en cada etapa del proceso y, a partir de esta información, diseñar un proceso de tratamiento para minimizar la concentración de fenoles en las aguas que la refinería descarga en el entorno.

1.2 JUSTIFICACIÓN

El Complejo Industrial Shushufindi en sus procesos operativos genera aguas residuales con alto contenido de fenoles en un promedio de 1.57 mg/l. y que pueden ocasionar daños a los ecosistemas que se desarrollan en el entorno.

Ante esta situación se hace necesario investigar procesos desarrollados para disminuir o eliminar los fenoles en las aguas residuales y afinar un tratamiento técnico que pueda formar parte de la actual planta de tratamiento.

Con el Diseño del Proceso de Tratamiento de Fenoles en las aguas residuales se pretende disminuir los efectos negativos que producen estas aguas residuales al entorno biótico y abiótico y ajustarse a los parámetros permisibles <0.15 mg/l, establecidos en las leyes Ambientales.

La presente investigación permitirá generar y aplicar procesos técnicos: como oxigenación con aire; oxidación con peróxido de hidrógeno y oxidación catalítica con el uso de arcillas que facilitarán y mejorarán el manejo de aguas residuales de refinería y aportarán al mejor manejo de los recursos y a la conservación del medio ambiente.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 GENERAL

- Proponer un proceso de tratamiento de fenoles en las aguas residuales de la Refinería de Shushufindi "CIS".

1.3.2 ESPECÍFICOS

- Obtener información sobre el proceso de refinación seguido en el CIS, identificar las operaciones y establecer la composición físico-química de las aguas residuales que se producen.
- Diseñar un plan de muestreo para establecer los caudales y la composición físico-química de estas aguas, tomando en cuenta las operaciones y los efluentes.
- Identificar y seleccionar técnicas de tratamiento de fenoles y realizar pruebas de pretratabilidad.
- Diseñar un modelo de una planta piloto para aplicar los tratamientos seleccionados.
- Realizar pruebas de tratamiento de las aguas residuales producidas en el Tambor de Reflujo CV-005 de la Refinería Amazonas 2.

1.4 HIPÓTESIS

¿Es posible disminuir el contenido de fenoles en las aguas residuales provenientes de la refinería Amazonas a valores por debajo de los máximos permisibles en el Reglamento de Operaciones Hidrocarburíferas y Leyes Ambientales vigentes?

En este capítulo se hace una revisión del conjunto de procesos y operaciones de refinación que llevan a la obtención de una gama de combustibles ligeros y medios (gasolina, kerosén, diesel) y que generan aguas residuales con especies contaminantes. También se describen las características físico-químicas y efectos tóxicos que poseen los fenoles, así como los métodos destructivos y no destructivos usados para el tratamiento de efluentes fenólicos industriales, dándose énfasis a los que usan a las arcillas modificadas como material de tratamiento: intercambiadores iónicos, adsorbentes para remover a contaminantes tales como metales pesados, hidrocarburos o microorganismos, de aguas residuales.

2.1 PROCESO DE REFINACIÓN DE PETRÓLEO

Las refinerías son muy distintas unas de otras, según las tecnologías y los esquemas de proceso que se utilicen, así como su capacidad. Las hay para procesar petróleos suaves, petróleos pesados o mezclas de ambos. Por consiguiente, los productos que se obtienen varían de una a otra. (Ceron, K. kateceron@hotmail.com)

Los procesos de refinación pueden clasificarse en dos grandes grupos:

2.1.1 Separación.- Consiste en separar el crudo en diferentes fracciones de petróleo, de acuerdo con su punto de ebullición. Para ello emplea procesos físicos como:

- **Destilación atmosférica.-** En las torres de destilación atmosférica, el crudo desalinizado se precalienta utilizando calor recuperado del proceso. Después pasa a un calentador de carga de crudo de caldeo directo, y desde allí a la columna de destilación vertical, justo por encima del fondo, a presiones ligeramente superiores a la atmosférica y a temperaturas comprendidas entre 343 °C y 371 °C, para evitar el craqueo térmico que se

produciría a temperaturas superiores y producir gas de refinería, gas licuado de petróleo (LPG), nafta, queroseno (kerosene), gasóleo, y un residuo que corresponde a los compuestos más pesados que no llegaron a evaporarse.

- **Destilación al vacío.-** La función principal de este proceso es proporcionar la presión reducida necesaria para evitar el craqueo térmico al destilar el residuo, o crudo reducido, que llega de la torre atmosférica a mayores temperaturas.

2.1.2 Conversión.- Este proceso tiene como objetivo modificar las moléculas complejas para obtener otras de peso molecular menor y por consiguiente, más sencillas. La conversión se logra en un principio por la acción del calor (craqueo térmico). Otra manera de lograr un mejor resultado es adicionando al crudo reducido sustancias especiales llamadas catalizadores. Un catalizador es un agente acelerador de una reacción química sin tomar parte en la reacción misma. Las ventajas del procedimiento de desintegración catalítica sobre el proceso térmico son su mayor rendimiento en gasolina, obteniéndose productos en cantidad y calidad acorde con los requisitos del mercado.

Generalmente, bajo condiciones óptimas de trabajo, un barril de crudo (42 galones de petróleo) produce 79,5 litros de gasolina, 11,5 litros de combustible para reactores, 34 litros de gasóleo y destilados, 15 litros de lubricantes y 11,5 litros de residuos más pesados. (Castro, 1999) (UOP, 1978).

2.2 LA REFINERÍA AMAZONAS

La refinería Amazonas está constituida por dos unidades, denominadas Amazonas 1 y Amazonas 2, en las que se procesa el crudo por destilación atmosférica

(topping). Cada una de ellas procesa 10.000 barriles por día, dando un total de 20.000 BPD.

Las dos unidades son similares y pueden manejar un crudo de 31 °API, teniendo la flexibilidad de poder operar hasta el 60% de su capacidad establecida de carga de crudo.

El rendimiento de estas dos unidades comprende dos tipos de producción:

- “Corte Kero”: producción de gasolina (22 % del material procesado), destilado/jet (3.6 %), diesel 2 (29.5 %) y residuo (44 %).
- “Corte Jet/Fuel”: producción de gasolina (22 %), destilado/jet (5.5 %), diesel 2 (28 %) y de residuo (44 %). (Protección Ambiental, 2006.).

El proceso de refinación seguido en las dos refinerías consta de las siguientes Unidades Operativas, como se indica en la Figura 2.1:

2.2.1 Unidad de Crudo

Ubicada fuera del área de refinación, consiste de cuatro tanques denominados Y-T801 A/B/C/D. En ellos se almacena el crudo que la Refinería Amazonas recibe desde la Estación Central de PETROPRODUCCIÓN. Aquí se mide los volúmenes de ingreso mediante contadores y se decanta para eliminar cualquier residuo de agua de formación que venga con el petróleo. (Abrus Cía. Ltda. 2004)

A su vez la figura 2.1, muestra el proceso seguido desde el almacenaje del crudo hasta la obtención de derivados.

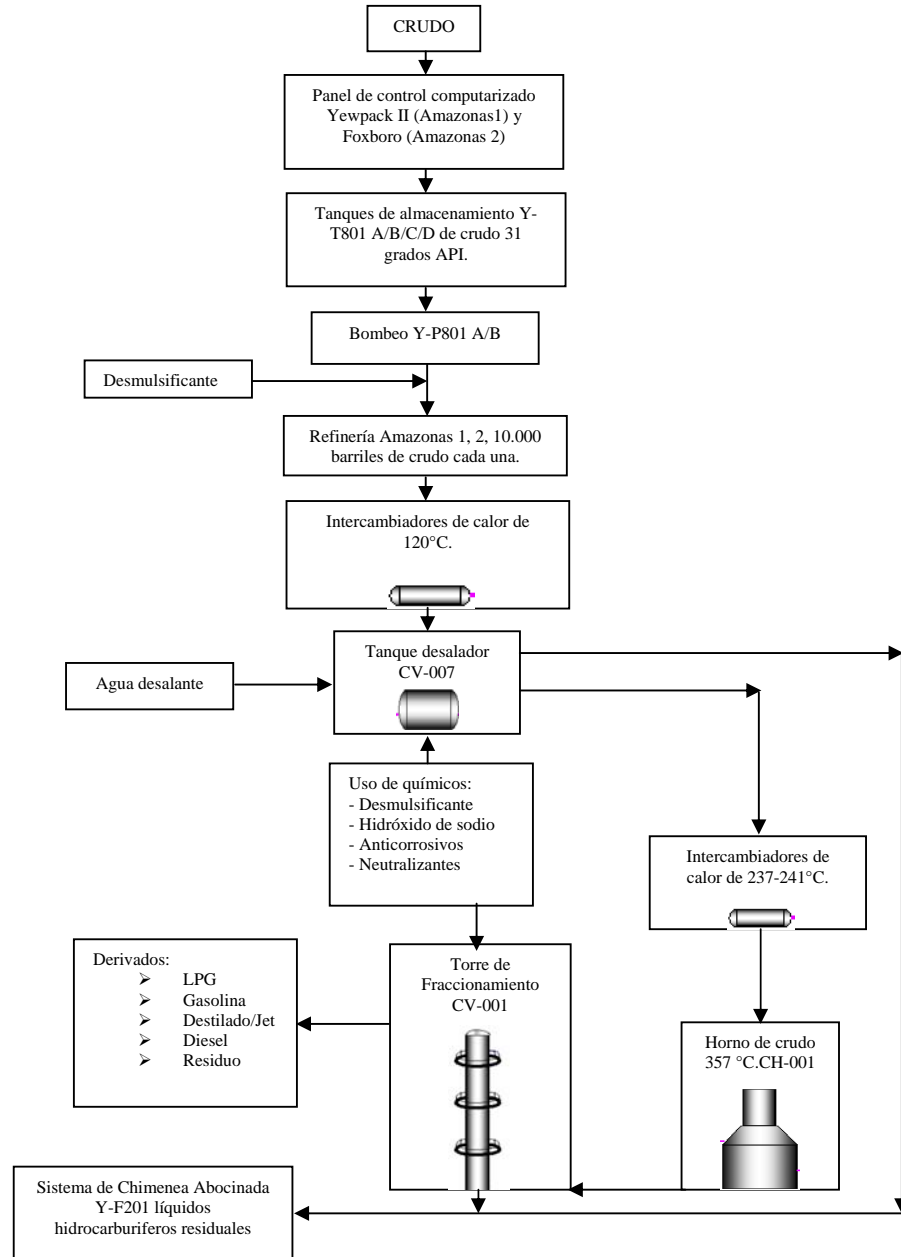


FIGURA 2.1. Diagrama del proceso general de refinación

Elaboración: El Autor

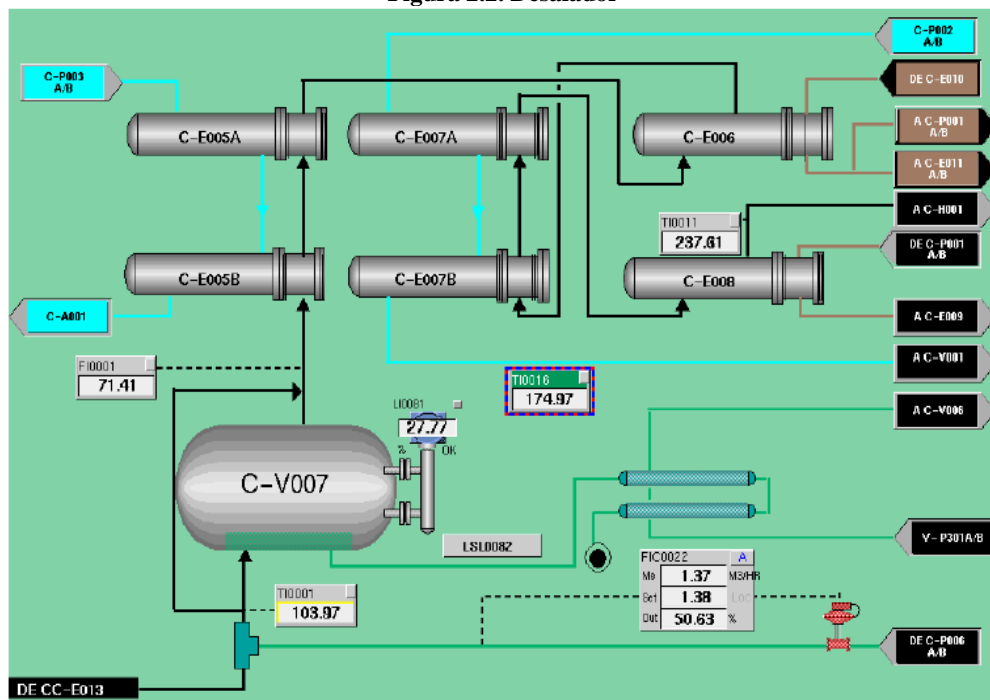
El crudo es enviado a través de intercambiadores que lo van calentando gradualmente hasta llegar a 120°C antes de su ingreso al desalador C-V007. Aquí son removidas las sales que contiene el crudo y así se evita corrosiones posteriores en los equipos.

El desalador (Figura 2.2) es un recipiente horizontal en cuyo interior se alojan dos rejillas que reciben electricidad de un transformador, para ayudar a separar electrostáticamente las gotas de agua emulsionadas con el petróleo y en las que se encuentran disueltas las sales.

El desalador recibe una corriente de agua caliente para ayudar al desalado, igualmente se inyecta demulsificante con el mismo propósito. La corriente de agua con sales que sale del desalador es enfriada en el intercambiador C-E012, para luego ser enviada al separador de aceites "CPI".

A continuación se eleva su temperatura del crudo desalado y libre de agua hasta 241°C en los intercambiadores, que usan como combustible a los residuos secundarios y primarios. Con esta temperatura ingresa al horno de carga C-H001 donde llega a 357°C, lo que se conoce como temperatura operativa (Abrus Cía. Ltda. 2004)

Figura 2.2. Desalador



Fuente: CIS, 2004

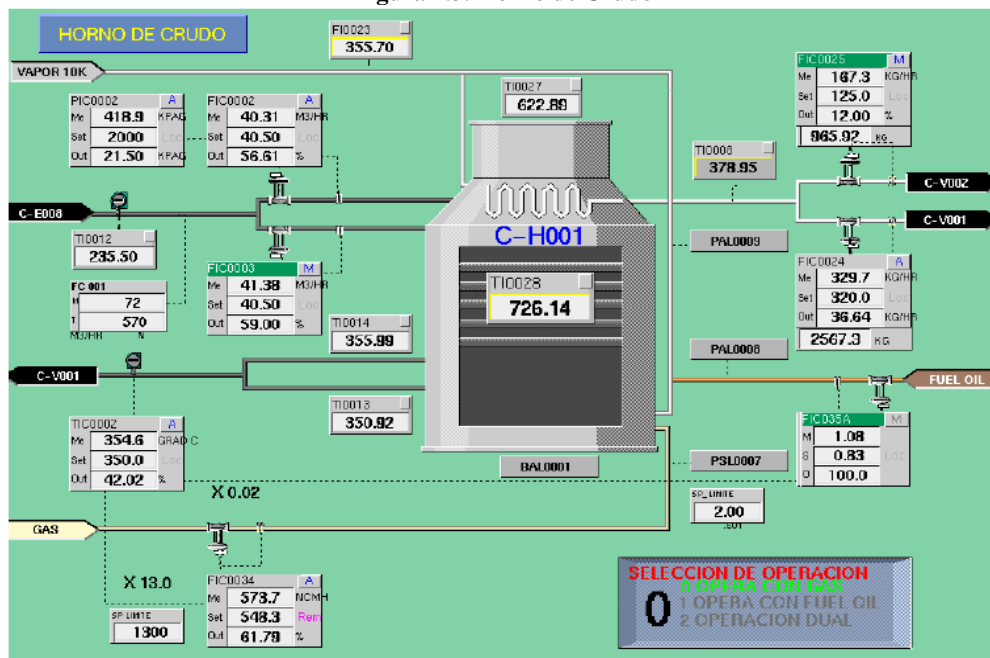
2.2.2 El horno de carga C-H001

Es del tipo cabina, siendo más largo que alto (Figura 2.3). Sus quemadores son laterales y los tubos de la zona de radiación están colocados horizontalmente (tubos de pared). Estos descansan sobre soportes que permiten dilataciones por efecto de la acción térmica. La pared está forrada por lana refractaria. (Abrus Cía. Ltda. 2004)

En el centro del hogar hay una pared de radiación de ladrillo refractario, la misma que se calienta e irradia calor a los tubos. El horno de crudo opera con gas combustible proporcionado por la Planta de Gas, o con el residuo atmosférico de la misma refinería, el mismo que es atomizado con vapor en bayonetas de los quemadores.

El vapor saturado se sobrecalienta en la zona de convección del horno y sirve como fuente de calor para ayudar en el despojamiento del crudo en la parte inferior de la torre de fraccionamiento C-V001 y del despojador de diesel C-V002.

Figura 2.3. Horno de Crudo



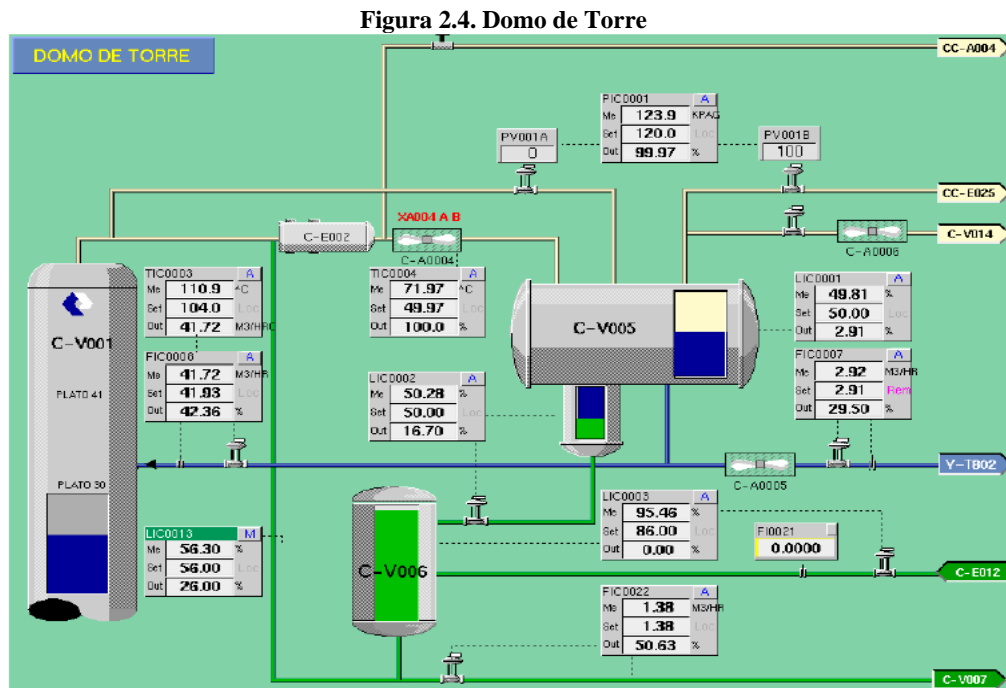
Fuente: CIS, 2004

2.2.3 Torre de destilación atmosférica C-V001

Tiene un diámetro de 2,3 m. e incluye 41 bandejas con válvulas de burbujeo. (Figura 2.4) Posee un revestimiento de monel o acero al carbono, recubierto con hormigón refractario en la parte superior y de acero inoxidable en la zona de alimentación. Cada plato tiene un registro de funcionamiento y mantenimiento, por lo que está diseñado para permitir el ingreso de una persona. (Abrus Cía. Ltda. 2004)

Los gases de cabeza se enfrían a 100°C, en un intercambiador contra un flujo de crudo C-E002, y baja su temperatura a 65°C en un ventilador C-A004. El condensado se almacena en el tambor de reflujo CV005, para ser realimentado en el plato # 41, con las bombas C-P007 A/B.

El condensado sobrante se combina con los flujos de gasolina natural de la planta de gas y a la corriente de nafta pesada del despojador C-V004. La corriente combinada se almacena en los tanques T-T802.



Fuente: CIS, 2004

Los gases no condensados son comprimidos en compresores de tornillo Vilter de la Dresser Rand, que cuentan con un microprocesador de control y luego son enviados como GLP a la planta de gas.

La nafta pesada se extrae por el plato #30 y va al despojador C-V004; el keroseno/jet fuel se extrae por el plato # 20 y va al despojador C-V003, aquí se lo purifica y se lo enfría a 111°C en el intercambiador C-E004 y luego a 38°C en el ventilador C-A002, para ser almacenado en los tanques.

Si se está en corrida jet-fuel, este derivado antes de almacenarlo se lo envía a los filtros de arena C-V008 y arcilla C-V009, para retirar la humedad.

El diesel se extrae por el plato #10, se lo despoja de contaminantes en el C-V002. El diesel circulante se refluja mediante las bombas C-P002 A/B y fluye luego al intercambiador con crudo C-E007 A/B, con una temperatura de 195°C se lo devuelve a la torre.

A la salida del despojador y mediante las bombas C-P003 A/B se envía el diesel al intercambiador de crudo C-E005 A/B, donde se enfría a 130°C, y posteriormente a 46°C en el ventilador C-A002. En estas condiciones y bajo control de nivel se envía a almacenamiento.

El residuo de la destilación atmosférica, es extraído por las bombas de fondos C-P001 A/B, y se ingresa a los intercambiadores de residuos primarios/crudo C-E008, donde se enfría a 270°C, pasa al rehervidor del despojador de keroseno C-E009, y se enfría a 257°C, en el despojador de nafta C-E010 se enfría a 251°C; en el intercambiador de residuos secundarios con crudo C-E006 se enfría a 208°C, prosigue por la caldereta C-E011 para enfriarse a 180°C, continúa por el intercambiador de residuos terciarios con crudo C-E013 para enfriarse a 153°C y por último en el intercambiador crudo/residuo C-E001 donde se enfría a 93°C, para fluir a la Estación Central de PETROPRODUCCIÓN o a los tanques de almacenamiento. (Abrus Cía. Ltda. 2004)

2.2.4 Control

El control de la operación se realiza mediante un sistema computarizado Yewpack II (R1) y Foxboro (R2). Para cada unidad existen dos monitores conectados en serie mientras uno opera el otro está como equipo alternante, están conectadas a impresoras que imprimen automáticamente las variables del proceso, pudiendo hacerlo también en forma manual. Esto es necesario para realizar los balances de carga y productos. Existe un cuarto de control de motores eléctricos MCC aldaño al anterior.

Adicionalmente existen paneles de control locales para calderos, aire de instrumentos, tratamiento de agua, desmineralización de agua, sistema de la red contra incendios.

2.3 DERIVADOS DEL PROCESO DE REFINACIÓN

Gasolina

Se obtiene al mezclar gasolina natural proveniente de la planta de gas con nafta de la unidad de crudo, para la comercialización se la mezcla con gasolina de alto octanaje y se reúne en los tres tanques de almacenamiento de techo flotante Y-T802 A/B/C, con una capacidad de 15.000 barriles (2.385 m³) cada uno.

Combustible de propulsión

El combustible de propulsión que se ha tratado con el filtro de arena para combustible de propulsión C-V008 y el filtro de arcilla C-V009, se almacena en el tanque de techo flotante Y-T804 con una capacidad de 2.500 barriles (395 m³).

Kerosén

El kerosene se almacena en dos tanques de techo fijo: Y-T803 A/B. con una capacidad de 4.000 barriles (636 m³) cada uno. Cuando se circula el kerosene por medio de la línea de circulación de kerosene, se le inyecta colorantes.

Igualmente cuenta con el sistema HTG para medición de nivel, así como el tubo de aforo para medición con cinta. Están protegidos por hidrantes de agua contra incendio y línea de espuma.

Diesel

Existen tres tanques para almacenar el producto diesel: Y-T805 A/B/C, de techo flotante y con una capacidad de 20.000 barriles (3.180 m³) cada uno.

Estos tanques están provistos de un sistema de medición HTG y para medición con cinta por un tubo de aforo. Al igual que los demás tanques de almacenamiento de derivados cuentan para su protección con hidrantes de agua contra incendio y sistema de espuma.

Slop

Los limos y el petróleo recuperado de la unidad de crudo y de las instalaciones extralocativas, se reúnen y se almacenan en el tanque de slop Y-T807. Los limos y el petróleo recuperado se transfieren al tanque de crudo Y-T801 A con agitador, mediante la bomba de slop Y-P808.

Los derivados fuera de especificaciones, el crudo recogido en el CPI y otros aceites, se almacenan en estos tanques para su posterior reprocesamiento. Existen dos tanques: Y-T807 A/B tienen una capacidad de 2.200 barriles (358 m³) cada uno.

Residuo

Existen tres tanques para almacenar el residuo: YT-806 A/B/C con una capacidad de 25.000 barriles (3.975 m³) cada uno. Los tanques están revestidos de una camisa de vapor con la finalidad de mantener el residuo fluido a una temperatura de alrededor de 80°C. Adicionalmente cada tanque está equipado con un agitador. Cada tanque tiene conexión para recibir el residuo del fondo de la fraccionadoras, enviados por las bombas de fondos ; y, a su vez una salida hacia los filtros Y-V802 A/B y bombas de residuo Y-P806 A/B/C hacia la estación Central de PETROPRODUCCIÓN, en donde se han instalado dos medidores de desplazamiento positivo.

2.3.1 Sistema de chimenea

Este sistema tiene la capacidad para manejar el volumen de hidrocarburos que proviene de los productos expulsados por las válvulas de seguridad de artefactos como el receptor de gas combustible Y-V501, los filtros de arena para combustible de propulsión C-V008 y de arcilla C-V009, tanque de desfogue para líquidos de evaporación atmosférica C-V014, torre atmosférica C-V001 y el desalador de crudo C-V007.

La chimenea abocinada Y-F201, es libre de humo en un 10% y está provista de boquillas inyectoras de vapor. El tambor abocinado Y-V201 viene con una bomba cilíndrica que se utiliza para enviar líquidos hidrocarburiíferos residuales al tanque de slop.

2.4 USOS DEL AGUA Y GENERACIÓN DE AGUAS RESIDUALES

El agua cruda se la capta desde el río cercano a la población de Shushufindi (Toma de agua de PETROPRODUCCIÓN) y por medio de bombas se la dirige hacia la planta de gas, donde existen tres tanques de almacenamiento y luego a la

refinería, donde se la almacena en dos tanques de agua contra incendios Y-T601 A/B, con capacidad de 500m³.

Luego, se alimenta el agua a la unidad clorinadora/filtro de agua Y-U301, donde se efectúa el tratamiento de coagulación y filtración continuo de 13,2 m³/hora por cada refinería, a fin de retirar los sólidos en suspensión.

El agua filtrada a través de la unidad clorinadora/filtradora, se utiliza para agua de servicio y se alimenta al filtro activo de carbón Y-V301, a fin de eliminar materias orgánicas en un volumen de 1,9 m³/hora por cada refinería.

El agua de servicio se utiliza principalmente en las estaciones de mangueras, para enfriar las bombas y como agua desalante.

El agua tratada en el filtro activo de carbón Y-V301, se utiliza para:

- Agua potable, luego del tratamiento de clorinación.

- Agua de alimentación para la caldera, luego de tratarla en la unidad de desmineralización de agua Y-U701 y en el desairificador Y-V701.

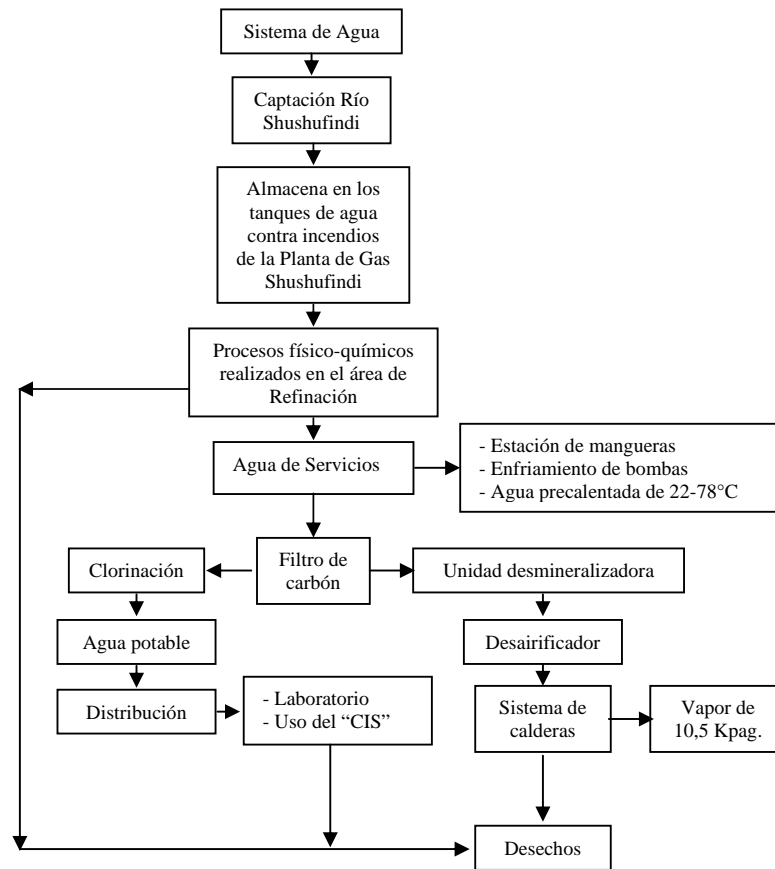
El sistema de abastecimiento de agua potable es de 15 m³/hora, consta de una unidad inyectora de cloro, un tanque de agua potable Y-T302, un tanque presurizador Y-V302 y una tubería de distribución para el "CIS".

En la tabla 2.1, se presentan los valores de calidad de tratamiento de agua para los procesos de refinación de la Refinería Amazonas del "CIS".

Tabla 2.1 Parámetros de control de calidad de agua cruda

PARÁMETROS	Unidades	Agua Cruda	Agua de Servicio	Agua Potable
Alcalinidad F.	ppm CO ₃ Ca		0,00	0,00
Alcalinidad M.	ppm CO ₃ Ca		26,00	55,40
Alcalinidad (2F-M)	ppm CO ₃ Ca		0,00	0,00
Cloro Residual	ppm Cl ₂			0.5 - 1.5 0,01
Cloruros	ppm Cl	max - 20	5,90	19,50
Conductividad	us/cm.		29,50	347,00
Dureza Cálcica	ppm CO ₃ Ca	max - 20		
Dureza Magnésica	ppm CO ₃ Ca	max - 18		
Dureza Total	ppm CO ₃ Ca	max - 35	15,00	40,00
Hierro	ppm Fe ²⁺	max - 0.3		0,12
P. Hidrógeno		7.0 - 8.0	5,66	6,9
S.T.D.	ppm		15,80	185,00
Turbidez	FTU	max - 14	18,00	2,00
				max - 1.0 1,00

El agua cruda es tomada del Río Shushufindi por bombas de Petro-Producción y enviada a Petro-Industrial, recibiendo en los tanques de la Planta de Gas y enviada al área de Refinería donde recibirá el respectivo tratamiento físico-químico como coagulación-floculación eliminando sólidos suspendidos y generando agua de servicio que se almacenara en dos tanques y esta será distribuida a la estación de mangueras, enfriamiento de bombas, agua precalentada y filtro de carbón, agua que será utilizada para generara agua potable y agua desmineralizada para generar vapor en las calderas.



Kpag = Medida de presión manométrica expresada en kilo pascales.

FIGURA 2.5. Diagrama del proceso del uso de agua

Elaboración: El Autor

2.4.1 Tratamiento de Efluentes

La refinería Amazonas, cuenta con una unidad para el tratamiento de aguas residuales, a las que llegan:

- Agua de lluvia (agua oleosa del área de procesamiento, habiendo pasado por el estanque protector, si lo hubiere)
- Agua de desecho para procesamiento
- Agua de desecho de uso general
- Agua oleosa de tanque y drenaje de equipos
- Agua de desecho de laboratorio

La planta de tratamiento consta de:

- Separador CPI
 - Unidad de flotación
 - Unidad de aireación
-
- A esta planta se envía mediante bombas y en forma periódica agua de los fondos de los tanques de slop, del laboratorio, del sistema de desmineralización y del área de despacho de producto. Todas estas aguas ingresan primero al separador de aceites "CPI". El separador CPI, Y-U401 A/B consiste en dos cámaras que funciona al 100% de su capacidad, se retira casi todo el petróleo y luego se bombea el agua tratada.
 - La unidad de flotación de aire Y-U402. En esta unidad el petróleo remanente en el agua tratada se retira con aire y floculantes.
 - La unidad de aireación Y-U403 A/B, es un tanque con un agitador, en donde los residuos son oxidados con el oxígeno del aire.

Por gravedad los lodos de residuo que se producen en el separador CPI se evacúan a la fosa de lodos. Dicha fosa tiene una mezcladora y una bomba con los cuales se envía el lodo a dos piscinas de tierra de 4 x 8 x 0,5 m para evaporar el agua.

El laboratorio del CIS realiza un monitoreo del proceso de tratamiento del agua, para controlar si se cumple con lo establecido en el Reglamento Ambiental para Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador.

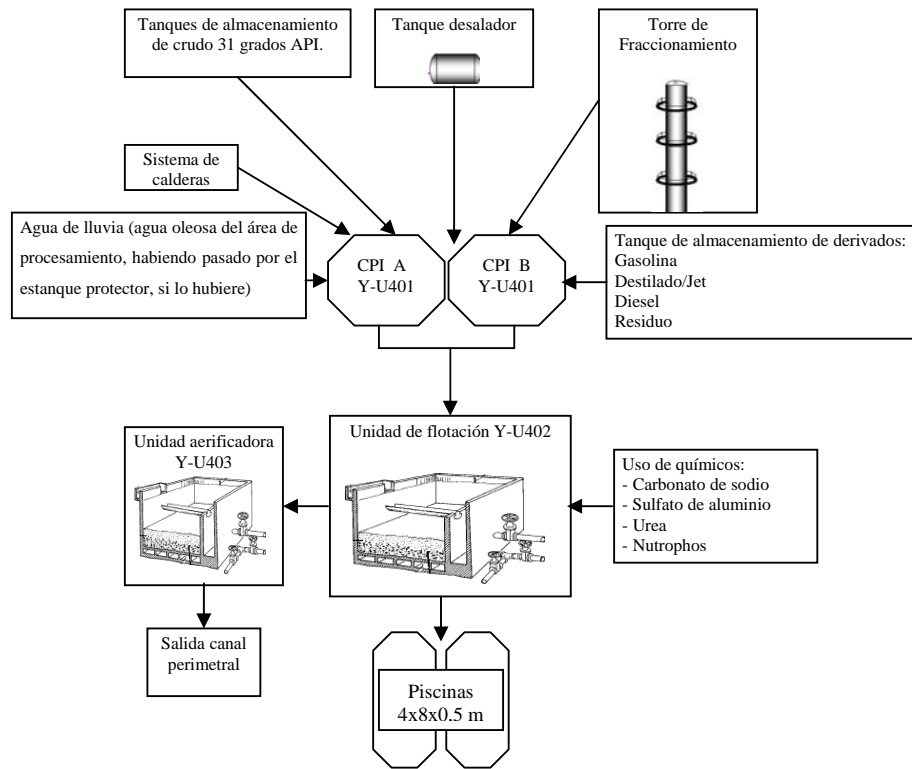


FIGURA 2.6. Diagrama de producción de aguas residuales
Elaboración: El Autor

2.4.1.1 Calidad del agua de entrada al tratamiento:

La composición media del agua que ingresa y sale de la planta de tratamiento es la siguiente. (Kobelco, 1987).

Tabla.2.2 Composición media del agua residual en la planta de tratamiento.

Parámetros	Entrada	Salida	Unidades
pH	6,0 - 7,0	6,0 - 8,5	
Grasas y aceites	125,80	5,00	ppm
DBO	187,45	6,0 - 40,00	ppm
DQO	96,25	20,00	ppm
Sólidos suspendidos	649,16	50,00	ppm
NH4 Cl	56,60	---	ppm
Cloruros	887,50	1,50	ppm
Temperatura	40,00	30,00	°C
Fenoles	Sin análisis	Sin análisis	

Se observa que en el proceso se ha removido aceites, sólidos suspendidos y demandas de oxígeno; sin embargo, no es posible determinar que en esta remoción están incluidos los fenoles, puesto que no se realiza el control de este contaminante.

- a) **pH.**- El pH es una medida de la concentración de iones de hidrógeno en el agua. Aguas fuera del rango normal que va de 6 a 9 unidades pueden ser dañinas para la vida acuática (por debajo de 7 son ácidas y por encima de 7 son alcalinas). Estos niveles de pH pueden causar perturbaciones celulares y la eventual destrucción de la flora y fauna acuática. Las aguas residuales de la industria petrolera, particularmente aquéllas de las operaciones de refinación, pueden ser muy ácidas o alcalinas por el uso de productos químicos en varios procesos de refinación.([http://www. protocolidaagua. pdf](http://www.protocolidaagua.pdf))

- b) **Grasas y aceites.**- El aceite o petróleo en las salmueras es perjudicial para la vida acuática porque forma películas sobre la superficie del agua, reduce la aeración y disminuye la penetración de la luz solar necesaria para la fotosíntesis (producción primaria) de las plantas acuáticas. El aceite o petróleo en el agua de mar también puede formar "bolas de alquitrán" en las playas y riberas de los ríos que pueden afectar plantas y animales. Otro problema que puede causar el petróleo es la eclosión de los huevos de tortugas en los ríos de la selva amazónica. También se ha observado problemas en el desarrollo de cangrejos carreteros, muy-muy y otros organismos que habitan en playas arenosas de la costa.

- c) **Demanda Bioquímica de Oxígeno.**- La demanda bioquímica de oxígeno (DBO) es la cantidad de oxígeno usado por las bacterias bajo condiciones aeróbicas en la oxidación de materia orgánica para obtener CO₂ y H₂O. Esta prueba proporciona una medida de la contaminación orgánica del agua, especialmente de la materia orgánica biodegradable.

- d) **Demanda Química de Oxígeno.-** La Demanda Química de Oxígeno (DQO) es una medida del equivalente en oxígeno del contenido de materia orgánica en una muestra que es oxidable utilizando un oxidante fuerte. Es importante obtener una medida de la DQO en aguas residuales de refinería pues estos residuos, con frecuencia, contienen contaminantes orgánicos no biodegradables. (<http://www.protocolidaagua.pdf>)

- e) **Sólidos Totales Disueltos.-** Los Sólidos Totales Disueltos (STD) constituyen una medida de la parte de sólidos en una muestra de agua que pasa a través de un poro nominal de 2,0 μm (o menos) en condiciones específicas. Esta medida proporciona otra indicación (como la conductividad) de la salinidad en las descargas de la industria petrolera.

- f) **Cloruros.-** Los cloruros (Cl^-) son los principales aniones inorgánicos en el agua. A diferencia de los indicadores más generales de la salinidad (la conductividad y los STD), la concentración de cloruros es una medida específica de la salinidad de las descargas de la industria petrolera. Los cloruros son los principales componentes de las salmueras de petróleo. El incremento de cloruro en el agua ocasiona el aumento de la corrosividad del agua. El alto contenido de cloruros impide que el agua sea utilizada para el consumo humano o el ganado. Altos porcentajes de cloruros en los cuerpos de agua también pueden matar a la vegetación circundante.

- g) **Temperatura.-** Las descargas de agua a altas temperaturas pueden causar daños a la flora y fauna de las aguas receptoras al interferir con la reproducción de las especies, incrementar el crecimiento de bacterias y otros organismos, acelerar las reacciones químicas, reducir los niveles de oxígeno y acelerar la eutrofización.

- h) **Conductividad Eléctrica.-** La conductividad de una muestra de agua es una medida de la capacidad que tiene la solución para transmitir corriente eléctrica. Esta capacidad depende de la presencia, movilidad, valencia y

concentración de iones, así como de la temperatura del agua. En el caso de salmueras de campos petroleros y efluentes de refinería, es simplemente un indicador de la salinidad del agua. (<http://www.protocolidaagua.pdf>)

- i) **Fenoles.**- Esta medición suministra una indicación de la concentración de la mayoría de compuestos fenólicos (hidróxidos derivados de bencenos y sus núcleos condensados). Los fenoles frecuentemente están presentes en altas concentraciones en las aguas residuales de la industria petrolera. En niveles altos pueden manchar la piel de peces y afectar negativamente la flora, fauna y seres humanos. En niveles relativamente bajos estimulan la producción de olores fuertes y desagradables cuando se presentan en combinación con altas concentraciones de cloruros.

2.5 FENOLES

Los fenoles son compuestos orgánicos de fórmula general ArOH o C₆H₅OH (ver figura 2.7). Son una especie recalcitrante y de toxicidad considerable, siendo el pentaclorofenol el compuesto más tóxico. La presencia del grupo hidroxilo le confiere a estos compuestos propiedades físicas y químicas particulares: (Carey, F.)

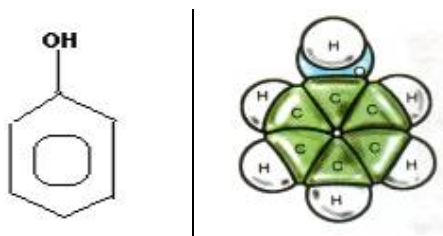


FIGURA 2.7. Estructura del fenol

La formación de puentes de hidrógeno entre moléculas de fenoles afecta directamente a su solubilidad, estado físico, punto de fusión y punto de ebullición. (Morrison, 1990).

En lo químico, el carácter polar del grupo hidroxilo les confiere acidez relativa y posibilita reacciones con ruptura del enlace O–H, y otras con ruptura del enlace C–O. (Gómez, 1998).

2.5.1 Toxicidad

La palabra “fenol” se utiliza para identificar al fenol y a fenoles sustituidos, los cuales son pobremente biodegradables. Tienen un tiempo de vida media de descomposición entre 2 y 72 días, son extremadamente tóxicos a la vida acuática. Además, presentan un fuerte y desagradable olor; son irritantes para los ojos, las membranas mucosas y la piel; por simple absorción causan convulsiones, afectan el hígado y los riñones. La absorción por la piel de estos compuestos puede en algunos casos conducir a la muerte.

Puesto que existe una gran variedad de compuestos fenólicos, sus efectos en organismos vivos varían según la especie. De forma genérica, los fenoles son sustancias muy tóxicas, alcanzando una calificación de toxicidad HR 3 cuando están en estado puro. (Hazard, 1989). En la Tabla 2.3 se presenta la evaluación de toxicidad de compuestos fenólicos realizada por la EPA:

Tabla.2.3 Compuestos fenólicos, clasificados por la EPA dentro de las 275 sustancias tóxicas.

Puesto	Nombre del Compuesto	Puntaje Total
31	Pentaclorofenol	1028
85	Fenol	804
94	2,4,6-triclorofenol	780
115	2,4,5-triclorofenol	754
121	2,4-dinitrofenol	735
130	2,4-dimetilfenol	708
143	Tetraclorofenol	662
243	2,4-diclorofenol	507
245	2-clorofenol	493

Fuente: DREISBACH, 1980

A su vez, en la Tabla 2.4, se presenta la relación entre la concentración y los efectos tóxicos de los fenoles:

Tabla.2.4 Toxicidad del fenol en función de su concentración

Concentración	Toxicidad
1.5 g	Dosis oral letal para un adulto
> 200 ppm.	Inhibe la actividad biológica del suelo (AMORNPRASERTSOOK & POLPRASERT, 1996) y se torna bactericida (KOLACZKOWSKI <i>et al.</i> , 1997)
5 – 25 ppm.	Dosis letal para la vida acuática (AMORNPRASERTSOOK & POLPRASERT, 1996; POLPRASERT & SOOKHANICH, 1995).
2 – 2.5 ppm.	Le da al agua de beber sabor y olor característico cuando combinado con cloro(POLPRASERT & SOOKHANICH, 1995; ABDO <i>et al.</i> , 1997)

Fuente: NANOTI, 1997

2.6 TRATAMIENTO DE FENOLES EN AGUAS RESIDUALES

Entre los procesos desarrollados para el tratamiento de contaminantes fenólicos en aguas residuales se han aplicado procesos biológicos, de incineración, de hidrogenación, fotocatalíticos, de ozonización y de oxidación por vía seca o húmeda (Pintar, A.; Levec, J. 1992). El proceso biológico ha resultado poco efectivo mientras que los demás o son muy costosos, o generan problemas colaterales. La degradación con peróxido de hidrógeno y con oxígeno del aire, utilizando catalizadores homogéneos o heterogéneos, es el principal proceso empleado en la oxidación por vía húmeda. Los catalizadores homogéneos son muy eficaces bajo condiciones moderadas de temperatura y presión; sin embargo, su uso es desventajoso puesto que implica el problema adicional de su separación del medio, exigiendo una etapa suplementaria para la eliminación de este nuevo contaminante.

La catálisis heterogénea ha sido proclamada como una de las alternativas más promisorias para la solución integral a muchos de los problemas ambientales transformando o generando procesos cada vez más limpios (Molina, R.; Moreno, S.; Poncelet, G. 1997). Sin embargo, el desarrollo llevado a cabo por la catálisis

heterogénea para el tratamiento específico de la materia orgánica en fase acuosa diluida ofrece alternativas aun incompletas, toda vez que los sistemas propuestos involucran altas presiones y/o temperaturas y, en muchos casos, solubilización de la fase activa (Luck, F. 1999).

Las arcillas modificadas vía intercalación-pilarización, se constituyen hoy día en una de las vías más prometedoras para solucionar el problema planteado. Entre los métodos mas empleados actualmente para el tratamiento de fenoles y fenoles sustituidos, se encuentran los siguientes:

Extracción

La extracción de fenoles con solventes es el método más económico y eficaz en la recuperación de los mismos, cuando la concentración es elevada. Sin embargo, las pérdidas de solvente pueden ser significativas, creando así un problema adicional de contaminación. Después de la extracción con solventes y la etapa de agotamiento, los fenoles están todavía presentes en niveles de cientos de mg/l. La oxidación biológica usualmente debe acompañar la operación de agotamiento. Es evidente que el tratamiento del efluente de aguas residuales por este método es complejo y costoso.

Adsorción

La adsorción es la transferencia de masa del contaminante desde la fase acuosa hacia una superficie sólida (adsorbente), el nivel de adsorción depende en general del tipo de adsorbente, del contaminante y de la temperatura. Los compuestos fenólicos se pueden adsorber sobre una serie de materiales como carbón activado, resinas poliméricas sintéticas y biopolímeros (Alzate, S. Botero, M. 2000). Una vez el contaminante se encuentre adsorbido se debe realizar algún tipo de tratamiento para reutilizar el adsorbente y obtener el fenol a mayor concentración. (Hoyos B. 2003).

Sus principales desventajas son los costos derivados de la regeneración o disposición final, la tendencia a formar obstrucciones hidráulicas y la necesidad de adicionar material para compensar las pérdidas. Los adsorbentes poliméricos sintéticos, poseen una alta selectividad y mayor resistencia mecánica pero tienen un costo muy elevado. (García J., Diez F.1989).

Intercambio Iónico

Se emplea para la remoción de fenoles en estado ionizado y se justifica la utilización de este proceso cuando la concentración de fenol es superior a 1000mg/l (Alzate, S. Botero, M. 2000). El fundamento de este proceso es el intercambio de un ión en la estructura del material de intercambio, por un ión en solución; posteriormente el material de intercambio debe regenerarse y el fenol se obtiene a mayor concentración. Presenta como principal desventaja su alto costo.

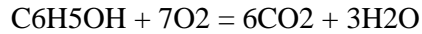
Oligomerización enzimática

En este campo se aprovecha la posibilidad de ciertas sustancias (óxidos de magnesio y de hierro y manganeso) y enzimas (polimerizas) para sustraer del medio oxígeno elemental y llevar a cabo una oxidación secuencial que da como resultado la formación de enlaces C – O – C entre anillos fenólicos, generando compuestos de mayor peso molecular. Su principal desventaja se presenta en el crítico control de los procesos, siendo necesario garantizar temperaturas inferiores a 40° C, pH entre 6.5 y 7.5 y concentración del alimento no superior a 200 ppm., para evitar una disminución irreversible en la actividad enzimática, que tiene carácter irreversible (Alzate, S. Botero, M. 2000).

Incineración

La incineración es una técnica usada para la destrucción de fenoles y de compuestos aromáticos clorados. El fenol se destruye transformándose en dióxido

de carbono que va a la atmósfera y se convierte en contaminante atmosférico y agua:



La EPA exige 1600°C como temperatura de operación para este proceso (Alzate, S. Botero, M. 2000). Esto es costoso y además se producen algunos subproductos por la combustión incompleta. El aspecto fundamental en la economía de la incineración de residuos fenólicos es el combustible auxiliar, necesario para mantener la combustión. La incineración catalítica puede llevarse a cabo a temperaturas más bajas, pero los átomos de cloro producto de la combustión envenenan la mayoría de los catalizadores, o al menos reducen su actividad.

Oxidación con agua supercrítica

Por encima de su punto crítico el agua se transforma en un medio único de reacción donde los hidrocarburos y el oxígeno molecular tienen una solubilidad infinita. Con estas propiedades, el agua en condiciones supercríticas es atractiva para la oxidación de fenoles, clorofenoles y bifenilos policlorados.

Los principales productos de oxidación son: ácido acético, alcoholes, óxidos de carbón y residuos orgánicos. Para lograr una oxidación completa se han utilizado catalizadores en este sistema. Una ventaja del sistema de oxidación catalítica con agua supercrítica es la ausencia de formación de coque y de envenenamiento del catalizador. Las principales desventajas de este sistema son los requerimientos de altas temperaturas (450-500°C), altas presiones (240-300 atm) y oxígeno molecular puro, así como también problemas de corrosión. Todos estos hechos hacen que esta tecnología sea costosa. Algunas plantas piloto con este sistema están operando en Estados Unidos y Alemania. (Juan J. Bravo S., Sonia A., Aristóbulo C., Edgar P.)

Oxidación con aire húmedo

Los compuestos orgánicos también pueden ser oxidados por oxígeno del aire a temperaturas y presiones más bajas que la temperatura y presión crítica del agua. Este proceso se conoce como oxidación con aire húmedo. La ventaja comparada con la oxidación con agua supercrítica es el menor costo, pero la oxidación no es completa y debe estar asociada con un proceso de biodegradación. (Juan J. Bravo S., Sonia A., Aristóbulo C., Edgar P.)

Tratamiento electroquímico

El tratamiento electroquímico es llevado a cabo aplicando una corriente o una diferencia de potencial entre dos metales llamados electrodos. En uno de ellos ocurre una reacción de oxidación (ánodo) mientras que en el otro tiene lugar una reacción de reducción (cátodo). Presenta como desventajas el alto costo y consumo de energía. (Monterroza R., Álvaro D. 2000).

Proceso H₂O₂/pH

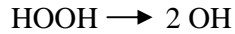
El peróxido de hidrógeno es un oxidante muy interesante dentro de los oxidantes convencionales más utilizados y es cada vez más utilizado debido a que no produce productos clorados, su uso no genera precipitados y se descompone en agua y oxígeno que aumenta la biodegradabilidad del efluente. Además, el peróxido de hidrógeno no es biocida, por lo que no afecta a un tratamiento biológico posterior.

Dependiendo de las condiciones de reacción y de las especies presentes en el medio, el peróxido de hidrógeno puede reaccionar de forma directa o tras haberse disociado en radicales libres. Esta generación de radicales puede producirse por dos mecanismos:

Ruptura del enlace O-H, con una entalpía de 90 kcal/mol:



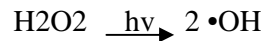
Ruptura del enlace O-O, con una entalpía de 50 kcal/mol



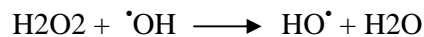
El peróxido de hidrógeno presenta una gran selectividad de oxidación, particularmente, bajo las condiciones adecuadas de concentración, pH y temperatura. (G.R. Peyton y W.H. Glaze, 1986) demostraron que si se utiliza un exceso de peróxido de hidrógeno, los radicales hidroxilos producen radicales hidroperóxidos (HO₂·), que son mucho menos reactivos que los hidroxilos y, por lo tanto, reducen la eficiencia.

Degradación de contaminantes por H₂O₂/UV

Entre los distintos procesos de aplicación para el tratamiento de aguas la combinación de la radiación ultravioleta y el peróxido de hidrógeno parece ser muy interesante cuando se desea un agua con un alto grado de pureza. Este POA implica la formación de radicales hidroxilo por fotólisis del peróxido de hidrógeno y consiguientes reacciones de propagación. El mecanismo más comúnmente aceptado para la fotólisis del peróxido de hidrógeno es la ruptura del enlace O-O por la acción de la radiación ultravioleta para formar dos radicales hidroxilo (Legrini et al., 1993)



A continuación el radical ·OH puede atacar al peróxido de hidrógeno dando lugar a la siguiente secuencia de reacciones:





Al estar presentes en el medio los contaminantes orgánicos más peróxido de hidrógeno y la radiación UV, se inician las reacciones ya comentadas de esto con los diferentes radicales formados.

En los últimos años se han realizado gran número de investigaciones acerca de la capacidad de este sistema para degradar sustancias contaminantes disueltas en agua, especialmente trihalometanos y sus precursores.

Sundstrom et al. 1986 investigaron la eficacia del sistema con una gran variedad de compuestos alifáticos y aromáticos encontrando una gran dependencia entre la estructura del compuesto y su reactividad. Estos autores observaron que la secuencia de reactividad era tricloroetileno, cloroformo, diclorometano, tetracloroetano, tetracloruro de carbono para compuestos alifáticos y triclorofenol, tolueno, benceno, diclorofenol, fenol, clorobenceno, clorofenol para compuestos aromáticos.

El sistema de oxidación avanzada UV/H₂O₂ ha sido utilizado no sólo para la degradación de determinados compuestos individuales sino que su aplicación práctica se basa en su capacidad para el tratamiento de aguas con gran diversidad en la carga contaminante.

Degradación de contaminantes por O₃/UV

El pentaclorofenol (ampliamente usado como pesticida y preservativo de la madera) y el lindano son eficientemente degradados por O₃/UV en bajas concentraciones (50-60 µg/l) por irradiación con una lámpara de mercurio durante 1 hora. Un método industrial más promisorio es la combinación de O₃/H₂O₂ con irradiación ultravioleta. (Juan J. Bravo S., Sonia A., Aristóbulo C., Edgar P.).

Degradación de contaminantes por TiO₂/UV

En las últimas dos décadas, la aplicación de la fotocatalisis de semiconductores a la degradación de contaminantes orgánicos ha sido ampliamente desarrollada. Los principales inconvenientes del proceso TiO₂/UV son: el relativo bajo rendimiento cuántico (<0.05); además la recuperación de las micropartículas de TiO₂ del agua tratada no es un proceso fácil, lo cual hace necesario la búsqueda de nuevos métodos para la inmovilización del catalizador. (Juan J. Bravo S., Sonia A., Aristóbulo C., Edgar P.).

Degradación de contaminantes por sonoquímica

Por medio de ultrasonido el agua se descompone mediante una ruptura homolítica, dando como resultado radicales hidróxilos y átomos hidrógeno. Estas dos especies producen una mezcla reactiva de naturaleza química oxidativa y reductiva. Este método ha sido usado para oxidar solventes clorados como el pentaclorofenol. En la actualidad ya hay reactores a gran escala comercialmente disponibles. (Juan J. Bravo S., Sonia A., Aristóbulo C., Edgar P.).

Degradación biológica de contaminantes

El tratamiento biológico directo en muchas corrientes de aguas residuales que contienen contaminantes orgánicos tóxicos poco biodegradables como el fenol y los compuestos fenolsustituidos no es factible. En estos casos se hace necesario el uso de técnicas menos convencionales para lograr su oxidación. Sin embargo, estas técnicas pueden ser demasiado costosas cuando se intenta obtener una oxidación completa hasta dióxido de carbono de todos los compuestos orgánicos presentes. Como una alternativa, la oxidación parcial de los compuestos orgánicos se puede utilizar como un paso preliminar a su eliminación definitiva a través de procesos biológicos naturales. (Juan J. Bravo S., Sonia A., Aristóbulo C., Edgar P.).

Oxidación catalítica

La oxidación de soluciones acuosas diluidas de contaminantes orgánicos usando agentes oxidantes como el oxígeno molecular y el peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador se presenta como una alternativa para purificar aguas residuales. En este proceso los compuestos orgánicos son oxidados a dióxido de carbono y/o compuestos orgánicos más fácilmente biodegradables a temperaturas y presiones mucho más bajas que los procesos térmicos no catalizados. (Kulkarni U., Dixit S, 1991) propusieron un mecanismo de oxidación del fenol con un catalizador de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ siendo el agente oxidante sulfito-oxígeno disuelto ($\text{SO}_3^{2-}-\text{O}_2$). Se obtienen productos de ruptura, acoplamiento y de oxidación total. Los productos de ruptura son los ácidos maléico, acético, fórmico, oxálico, glioxálico, succínico, mucónico, fumárico, y acrílico; en los de acoplamiento se tienen hidroquinonas, catecol, orto y para-benzoquinonas; y de oxidación total son el dióxido de carbono y el agua.

Arcillas modificadas vía intercalación-pilarización

Las arcillas modificadas vía intercalación-pilarización, se constituyen hoy día en una de las vías más prometedoras para solucionar el problema planteado. En tal sentido, existen trabajos recientes que señalan la posibilidad de eliminar los compuestos fenólicos, altamente refractarios a la degradación, a temperatura ambiente y presión atmosférica, empleando peróxido de hidrógeno como agente oxidante y cuya activación es catalizada por Fe o Cu presente en una matriz arcillosa (Barrault, J.; Abdellaoui, M.; Bouchelle, C.; Majeté, A.; Tatibouet, J.M.; Louloudi, A.; Papayannakos, N.; Gangas, N. 2000 y Daza, C. 2003).

2.7 LAS ARCILLAS

Las arcillas son materiales naturales que por sus características fisicoquímicas son utilizadas ampliamente por el hombre. En la actualidad existen diferentes industrias que utilizan arcillas como adsorbentes para quitar olores, colores, etc.

2.7.1 Formación

Las arcillas constituyen la clase más importante de los minerales secundarios del suelo, debido a que se obtienen como productos directos de la transformación de otros minerales primarios como los feldespatos, las micas, etc. Estos minerales primarios llegan a transformarse en arcillas debido a los procesos de inestabilidad de los materiales silicatados, así como también de los procesos de recristalización, (este último se da a altas temperaturas y altas presiones), un tercer proceso es el de precipitación pero es menos frecuente. En muchos de estos procesos interviene el agua, el cual genera una disolución parcial de las rocas (minerales) dejando sin solubilizar a las arcillas. Por lo general estos procesos se dan a altas temperaturas.

2.7.2 Definición y Composición

(Souza P. 1975) define una arcilla, en forma general, como un material terroso, de baja granulometría y que presenta plasticidad cuando es mezclado con cierta cantidad de agua. Están constituidas por partículas cristalinas extremadamente pequeñas (<2 um.) denominadas "minerales de arcilla", de naturaleza inorgánica, compuesta principalmente por Si^{4+} , Al^{3+} , H_2O y frecuentemente Fe^{3+} y metales alcalinos y alcalino-térreos en pocas cantidades, así como materia orgánica y otros compuestos amorfos.

La estructura cristalina de las arcillas está formada por dos grupos:

- Grupos tetraédricos: Si^{4+} y ocasionalmente Al^{3+} , Fe^{3+} y Fe^{2+}

- Grupos octaédricos: principalmente Al^{3+} y ocasionalmente Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} con un cierto grado de sustitución isomórfica.

En la familia de las esmectitas, la rama de las arcillas di-octaédricas presenta propiedades muy interesantes, derivadas por supuesto de su estructura laminar, de su espacio interlaminar y de la carga residual. La figura 2.8 ilustra la composición de las láminas T-O-T para todas las arcillas del tipo esmectita, es decir, las láminas tipo 2:1. Entre ellas destaca la montmorillonita cuya ecuación es $Si_8O_{20}Al_4(OH)_4 \times nH_2O$, la sustitución isomórfica de hierro (Fe) por aluminio (Al) en la capa octaédrica origina la nontronita.

La composición mineralógica de las arcillas utilizadas en la investigación con respecto al grupo de las esmectitas tenemos: Manabí montmorillonita $(Al,Mg)_8(Si_4O_{10})_4(OH)_8 \times 12H_2O$, Chota nontronita $(Fe,Al)(Si,Al)_2O_5(OH)xH_2O$.

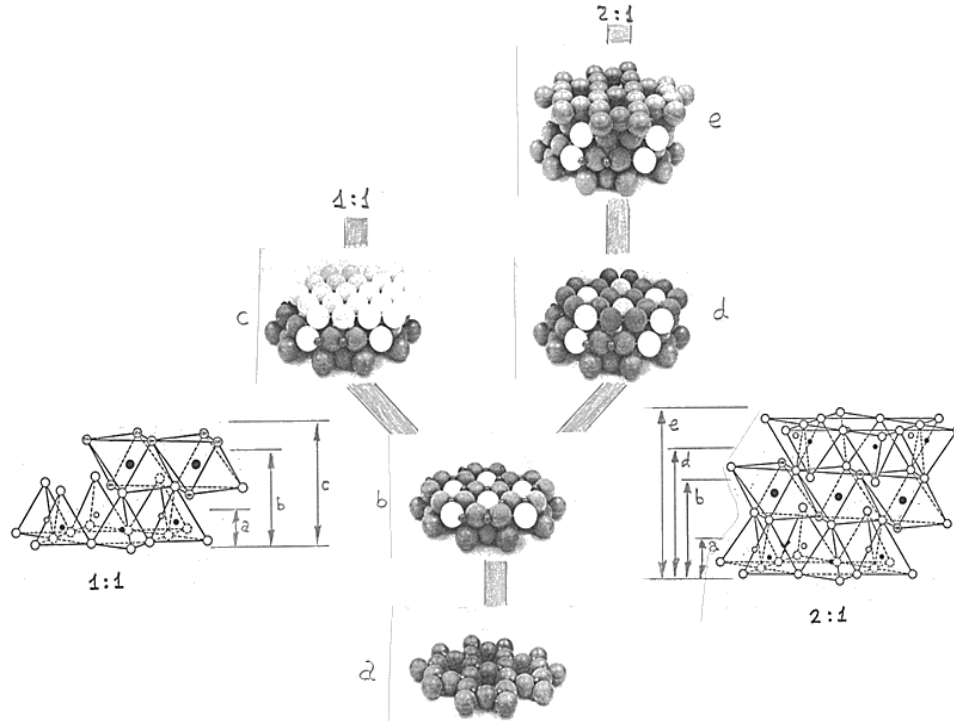


Figura 2.8. Estructura de la montmorillonita 2:1(T:O:T)

2.7.3 Composición química de una arcilla esmectita

Como se observa en la fórmula estructural (ver figura 2.9), la hoja tetraédrica está compuesta sólo de silicio y aluminio mientras que la hoja octaédrica contiene aluminio y una variedad de cationes (B). Esto ilustra perfectamente la gran variedad de arcillas tipo esmectita que se pueden conseguir simplemente cambiando el catión de la hoja octaédrica y manteniendo ocupada la hoja T con Si y Al (Figura 2.9), para cada caso. Por supuesto, la sustitución de aluminio (O) y silicio (T) por un catión de menor carga eléctrica, por ejemplo Mg, origina una deficiencia de carga eléctrica que es responsable de algunas de las propiedades superficiales más importantes de las arcillas: la capacidad de intercambio, la absorción de moléculas polares como el agua, así como de otros compuestos orgánicos, por ejemplo las aminas, las cuales al introducirse en el espacio interlamilar causan el hinchamiento de la estructura laminar de las arcillas.

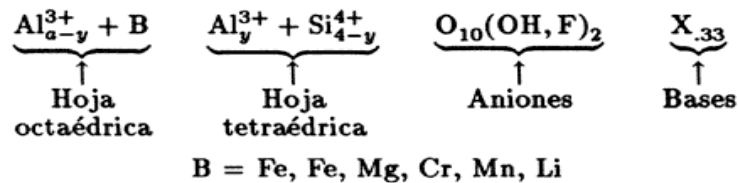


Figura 2.9. Composición química de una arcilla esmectita

Debido a su afección por el agua y las moléculas orgánicas las montmorillonitas encuentran aplicaciones muy variadas que van desde la extracción de esencias naturales hasta la fabricación de catalizadores para procesar los hidrocarburos derivados del petróleo.

2.7.4 Características Físico-químicas de las arcillas

Las aplicaciones industriales más importantes de este grupo de minerales radican en sus propiedades físico-químicas, entre las que se destacan:

- Su pequeño tamaño de partícula (inferior a 2 μm .)

- Su morfología laminar (filosilicatos)
- Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

2.8 MODIFICACIONES ESTRUCTURALES DE LA ARCILLA

Existen dos formas principales de hacer modificaciones estructurales a la arcilla, estas son: termoactivación y pilarización, utilizando en general esmectitas y en particular montmorillonitas.

2.8.1 Termoactivación

Este es un tratamiento químico aplicado a la arcilla, en la cual se produce tres diferentes reacciones:

- Primeramente, el ácido disuelve parte de Fe_2O_3 y el Al_2O_3 de la capa octaédrica de la montmorillonita lo que origina una apertura de la estructura cristalina.
- La segunda reacción, es el intercambio gradual de los iones calcio, sodio, magnesio, etc. localizados en la superficie externa, por hidrógenos del ácido mineral.
- Cierta porción de los iones H^+ que han reemplazado a los iones Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , se intercambian con iones aluminio en la solución.

Este proceso además de permitir eliminar parte de las impurezas que contiene la arcilla, introduce al mismo tiempo un nivel de acidez aceptable y le confiere

propiedades texturales adecuadas (porosidad y mayor área) a la arcilla (ver figura 2.10)

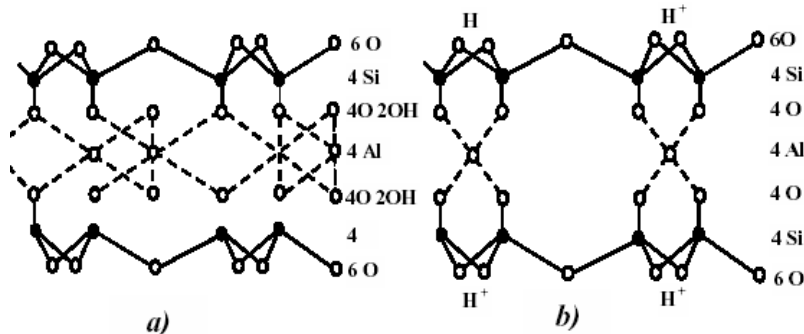


Figura 2.10. Estructura de la montmorillonita: a) natural b) termoactivada

Un ataque termoácido excesivo trae como consecuencia un colapsamiento de la estructura de la unidad básica de la montmorillonita. El tiempo que dura la activación depende de la concentración del ácido, tiempo de exposición, relación ácido/arcilla, pH y de la temperatura.

2.8.2 Pilarización

Para este proceso se aprovecha las conocidas posibilidades de intercambio catiónico y de hinchamiento de la montmorillonita, las cuales permiten sustituir los cationes de cambio por grandes hidroxidaciones obtenidos por hidrólisis de las sales metálicas de Al, Zr, Cr, Ni, etc. Por calentamiento se produce la deshidratación y deshidroxilación de estos hidroxidaciones, formando clusters del material (en la forma de óxido metálico) que actúan como pilares manteniendo separadas las láminas de la arcilla y generando así una estructura micromesoporosa (Sapag, K; Mendioroz, S. 2001) con un aumento del área superficial y de acidez del material original (ver figura 2.11). Esta nueva clase de materiales vienen siendo conocidos en la literatura como PILC (Pillared Interlayer Clays).

El tamaño de poro de las arcillas pilareadas depende del tamaño y del número de cationes pilarantes y puede ser controlado variando el método y las condiciones de

preparación. Entre los factores que influyen en las propiedades físico-químicas (porosidad, estabilidad térmica, acidez residual) del material pilarado están: el tipo de hidroxitación empleado, concentración del mismo, pH del medio de reacción, relación hidroxitación/arcilla y los tratamientos térmicos aplicados (Jones, S. 1988) y (Sun Kou, M. 2000).

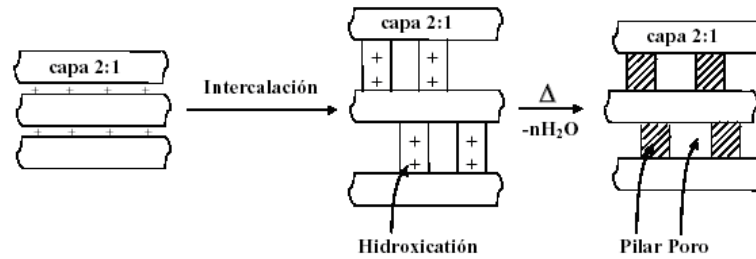


Figura 2.10. Proceso de pilarización

Dentro de la revisión teórica y de campo los diferentes procesos de refinación consumen cantidades de agua para generar una gama de combustibles y efluentes residuales con especies contaminantes, en la presente investigación el interés se centra en estructurar un sistema de tratamiento que permita eliminar o disminuir el contenido de fenoles debido a los efectos tóxicos que poseen estos con respecto al entorno. La complejidad de los efluentes a tratar establece que entre los numerosos procedimientos para el tratamiento de aguas contaminadas con fenoles, los más prometedores son los que usan una combinación de arcillas con alta capacidad de intercambio, peróxido de hidrógeno y oxidación catalítica. En base a estos criterios se desarrolla una primera aproximación al uso combinado de estos procedimientos, de tal forma que este proceso sea rentable y ambientalmente amigable.

2.8.3 Otros usos de las arcillas

Tienen gran importancia en los procesos industriales de purificación de aguas que contengan diferentes tipos de aceites industriales y contaminantes orgánicos. Se utiliza además como soporte de productos químicos, como por ejemplo,

herbicidas, pesticidas e insecticidas, posibilitando una distribución homogénea del producto tóxico.

- **Procesos de remoción de compuestos orgánicos y metales pesados empleando arcillas:** Sobre esto existen los estudios realizados por Slavee y Pickering (1981), quienes estudiaron los efectos de pH en la retención de Cu, Pb, Cd y Zn en mezclas ácidas arcillosas (caolinitas, illitas y montmorillonitas) encontraron que estas retenían a los metales en un rango de pH entre 3,0 a 6,0. Helios and Rybicka (1983) estudiaron la adsorción de beidellitas, illitas y caolinitas, ellos mostraron que usando arcillas de la serie de esmectitas se conseguía hasta un 80 % de remoción de dichos metales. Barnes, Dorairaja y Zela (1990), utilizaron caolinitas y bentonitas para la remoción de cromo en los desechos del Estado de New Jersey, encontrando que las bentonitas adsorben mejor el cromo que las caolinitas a pH bajos.

- **Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes:** La arcilla natural con alto contenido de esmectitas activada en solución ácida fue probada como material adsorbente de colorantes tipo azoico utilizados en la industria textil, un gramo de arcilla activada pudo adsorber como máximo 75 mg de colorante azul y 30 mg de colorante rojo.

- **Remoción de arsénico a nivel domiciliario:** En las áreas rurales se están desarrollando sistemas de tratamiento del arsénico usando arcillas naturales y activadas seguidas de filtración. Como oxidante se usa el hipoclorito de calcio. Con esta técnica se logra una remoción de arsénico de más del 95%.

En el presente capítulo, se describe de manera sistemática y secuencial las diferentes etapas del proceso investigativo seguido. Se inicia con la descripción del área de estudio. A continuación se estructura el plan de muestreo que permitirá obtener la calidad de las aguas residuales a partir de parámetros previamente seleccionados como indicadores de calidad. Luego se describen los procesos seguidos para el diseño y construcción del sistema de tratamiento de fenoles en las aguas residuales de la refinería de Shushufindi "CIS"; y, por último, la preparación de las arcillas y los procedimientos de tratamiento.

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

El Complejo Industrial Shushufindi (CIS) se encuentra ubicado en la Región Amazónica Ecuatoriana, en la Provincia de Sucumbíos, Cantón Shushufindi. Esta región se caracteriza por tener un clima cálido-húmedo, geológicamente se encuentra al Norte del Corredor Sacha-Shushufindi, sobre las estructuras mayores denominadas Shushufindi y Libertador. Estructuralmente Shushufindi constituye un anticlinal de orientación N-S que se extiende hasta el Aguarico y su margen occidental está constituida por un sistema de fallas transcurrentes que a su vez son parte de una estructura en flor. La estructura Libertador está constituida por dos ramales estructurales de dirección N-S que tienden a juntarse hacia el Sur. Asociadas a estas estructuras se encuentran los campos Pacayacu y Shuara al Este y Shushuqui y Secoya al Oeste. Superficialmente, en el área del CIS predominan las Formaciones cuaternarias de Depósitos Superficiales y hacia la parte Sur del Complejo aflora la Formación Chambira y Arajuno constituidas por sedimentos fino granulares tipo limonitas y arcillositas. La geomorfología de la zona va de irregular a plana. La vegetación corresponde a bosque maduro siempre verde de tierras bajas, desarrollado entre los 200 y 600 msnm., en una zona intervenida e inundable.

Se registran dos estaciones bien diferenciadas: la estación seca, que se extiende entre diciembre y marzo, y la estación lluviosa, que va de abril a noviembre. En la estación seca la pluviosidad oscila alrededor de los 295 mm. mensuales, y en la estación lluviosa 410 mm. mensuales. De acuerdo a la clasificación Zoogeográfica del Ecuador (Albuja, 1999), el área forma parte del Piso Tropical Oriental, que comprende una llanura ondulada que se extiende desde el declive Oriental, a unos 800 y 1000 m de altitud hacia las partes bajas que llegan hasta unos 180m. Las coordenadas de los vértices del área de implantación del CIS se acotan en la Tabla 3.1.

Cuadro.3.1Coordenadas del polígono (CIS)

ESTE	NORTE
315640	9978336
316579	9978339
316632	9977944
315719	9977867

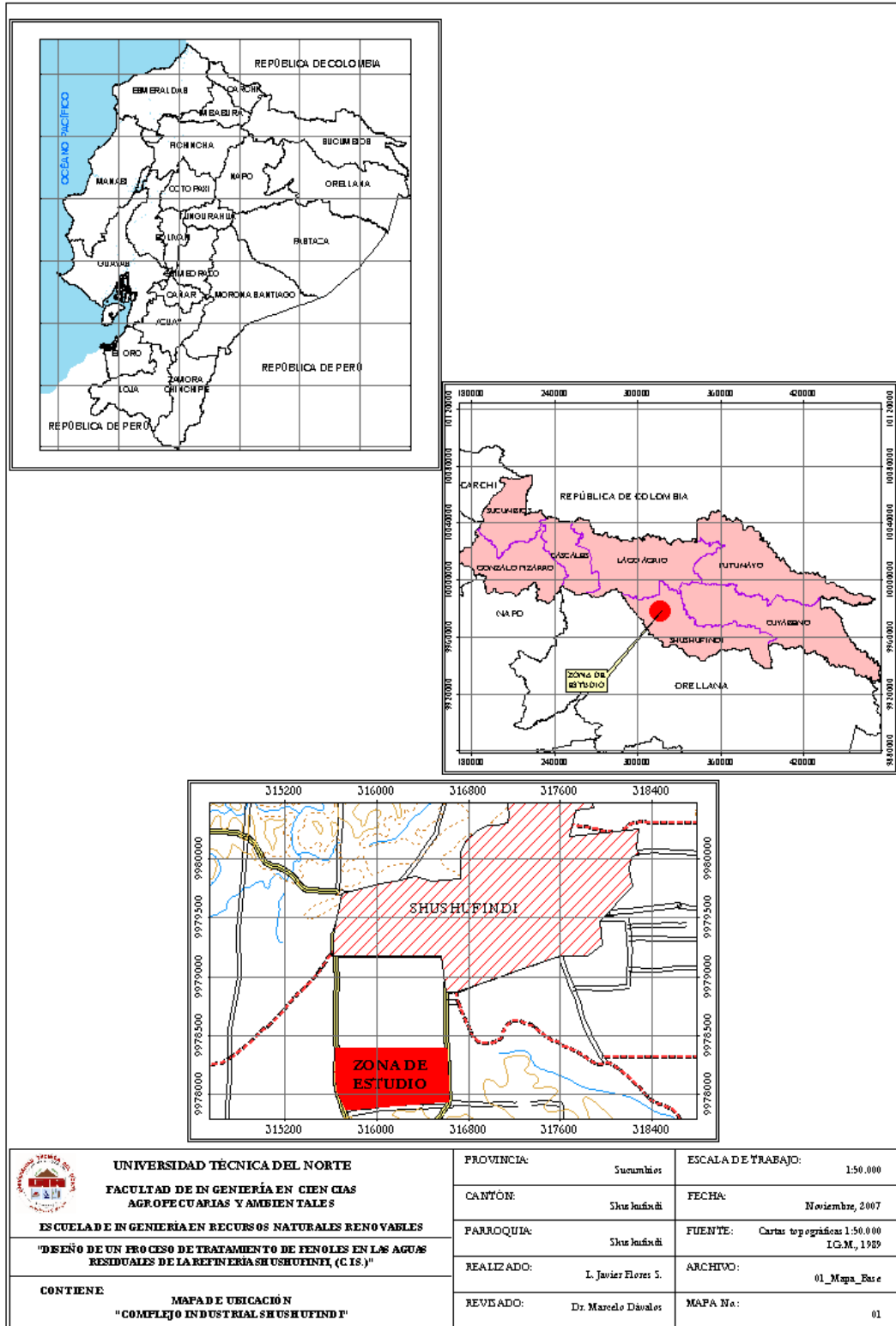


Fig.3.1. Ubicación del área de estudio

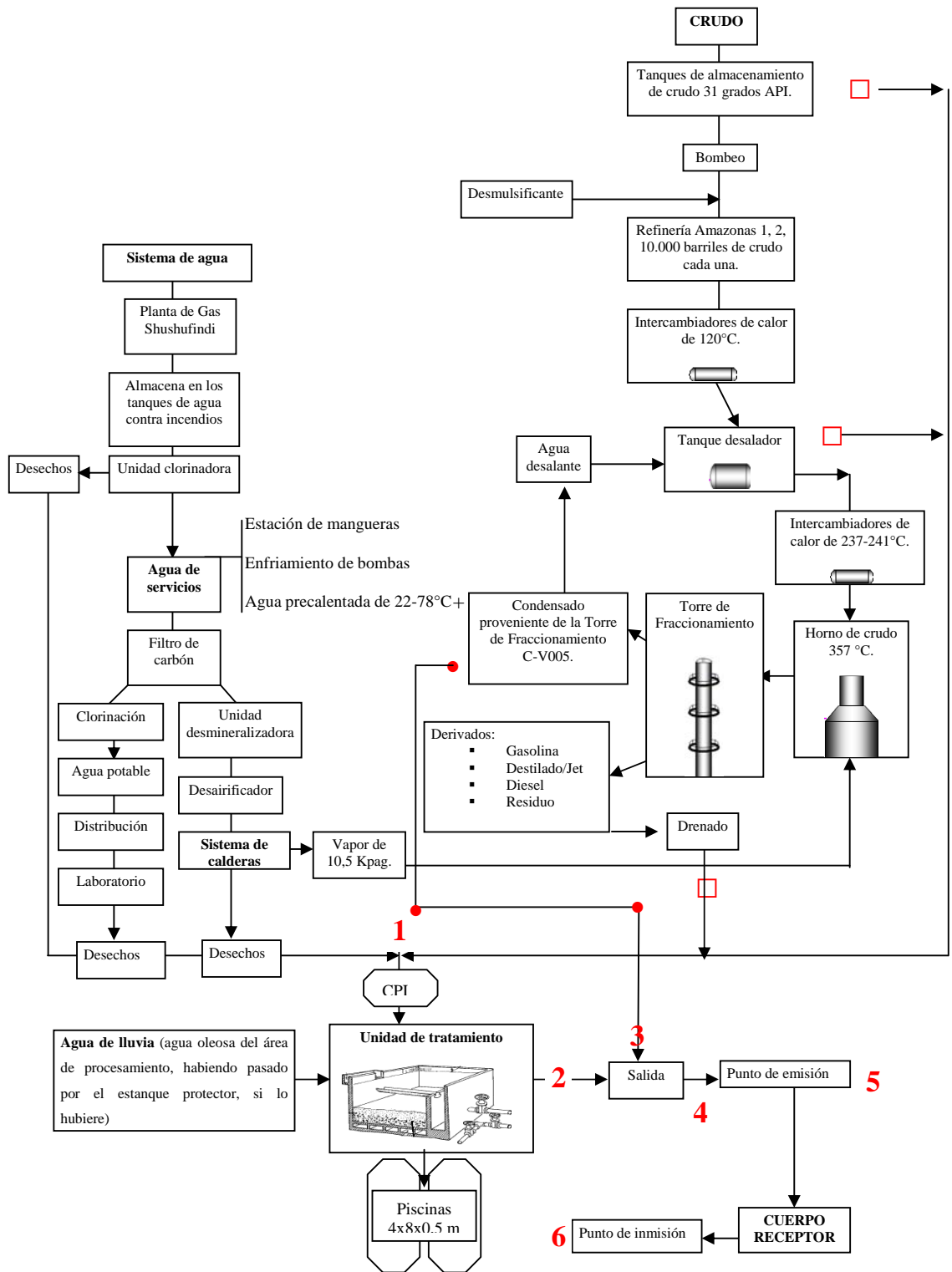
3.2 CALIDAD DE LAS AGUAS RESIDUALES

El paso inicial en el proceso de tratamiento de las aguas residuales generadas en el Complejo Industrial Shushufindi, es la determinación de la calidad de las mismas, para lo cual se siguieron los siguientes pasos:

- Obtención de información bibliográfica relacionada con la operación de la planta (manuales de operación, planos de procesos), control de la calidad de aguas y medición de volúmenes (métodos normalizados de análisis).
- Identificación visual en la planta de las diferentes operaciones y procesos de refinación que consumen y generan aguas residuales.
- Estructuración de un plan de muestreo y análisis.

3.2.1 Plan de muestreo

El plan de muestreo se estableció como parte de la planificación para evaluar la calidad de las aguas residuales, definir puntos de monitoreo, frecuencia de muestreo, tamaño de la muestra, etc. En la figura 3.2, se presenta el diagrama de flujo de los procesos seguidos en la refinación del crudo. También se identifica el curso seguido por las aguas generadas y los puntos de muestreo.



□ Efluentes del punto 1

● Recorrido del agua residual del punto 3

Kpag = Medida de presión manométrica expresada en kilo pascales.

FIGURA 3.2. Diagrama de flujo del proceso de refinación y ubicación de los puntos de muestreo

Elaboración: El Autor

El petróleo se almacena en los tanques de la Refinería Amazonas, para ser bombeado hasta intercambiadores de calor, produciéndose un incremento de temperatura. Seguidamente pasa a una desaladora que elimina la sal que aun contiene el petróleo, para esto es necesaria una descarga de energía eléctrica.

Una vez que el petróleo ha salido de la desaladora, continúa calentándose en intercambiadores de calor hasta alcanzar una temperatura de 250°C, seguidamente ingresa a un horno donde se calienta aun mas hasta una temperatura de 350°C. A esta temperatura el petróleo ingresa a la torre de destilación atmosférica, donde se produce la separación de los componentes del petróleo dentro de cierto rango de temperaturas para obtener los diferentes productos derivados del petróleo.

3.2.1.1. Puntos de muestreo

Se seleccionaron 6 puntos de muestreo:

- **Punto 1 Separador de aceite "CPI" de la Refinería Amazonas 2.-** Este punto recibe, en forma constante y periódica, aguas de formación de los tanques de almacenamiento de crudo, derivados y slop, agua desalante (que proviene de la mezcla del agua de servicio precalentada entre los 22-78°C, más el condensado proveniente de la evaporación de la Torre Atmosférica de Crudo).
- **Punto 2 Planta de Tratamiento de la Refinería 2.-** La planta contempla el tratamiento continuo de 10 m³/h, de efluentes que provienen de los procesos de refinación de crudo, desechos del sistema de calderas y del laboratorio. El tratamiento se realiza por medio de procesos físicos como la aireación y químicos al dosificar carbonato de sodio, sulfato de aluminio, para eliminar los sólidos suspendidos en las aguas residuales, para ser evacuadas al canal perimetral de la refinería Amazonas.

- **Punto 3 CV - 005 + Área de Refinería 2.-** Los gases generados en la Torre Atmosférica, son tratados y enfriados para almacenarse en el Tambor de Reflujo CV-005, que separa el agua del reflujo de la gasolina que es bombeada a la bandeja más alta de la columna. Una parte del agua de reflujo es mezclada con el agua de servicio para generar agua desalante inyectada al desalador CV-007, y el resto es eliminado al canal, mezclándose con otras aguas y residuos generados en el área de procesos, desembocando hacia una trampa de aceites que no realiza mayor tratamiento de esta agua, que es evacuada al canal perimetral de la refinería.

- **Punto 4 Salida de Aguas Residuales Totales.-** En este punto desembocan las aguas residuales de toda la refinería y las aguas lluvia que actúan como diluyentes de las especies disueltas y fluyen por el canal perimetral de la refinería.

- **Punto 5 de Emisión.-** Este punto recibe las aguas residuales de la Refinería Amazonas 1 y Refinería Amazonas 2, homogenizándose en la piscina o cuerpo receptor del "CIS".

- **Punto 6 de Inmisión.-** Este punto se encuentra ubicado a una distancia recorrida de 200 a 300 metros del cuerpo receptor.

3.2.1.2 Frecuencia de muestreo

En el cuadro 3.2 se indica la frecuencia con la que se tomaron las muestras de agua en los diferentes puntos de muestreo seleccionados. En cada punto se tomaron muestras con un intervalo de tres días. Durante el primer día se muestrearon los puntos 5 y 6, el segundo los puntos 1 y 3, y el tercero los puntos 2 y 4. Esta secuencia de muestreo se repitió por 10 ocasiones.

Cuadro.3.2 Frecuencia de muestreo

Muestra	Días	Mes
1: CPI - R2	9-12-20-23-25-29	03/2006
2: Planta de Tratamiento - R2	10-13-21-24-27-30	03/2006
3: CV-005 - R2	9-12-20-23-25-29	03/2006
4: Total Caudal - R2	10-13-21-24-27-30	03/2006
5: Punto de Emisión	8-11-15-22-26-28-31	03/2006
6: Punto de Inmisión	8-11-15-22-26-28-31	03/2006

3.2.1.3. Tipo de Muestra, condiciones de muestreo

Se recolectaron muestras simples, utilizando envases de vidrio con capacidad de 1000 ml, previamente lavados y homogenizados de 2 a 3 veces con el agua a muestrear. En los puntos 1 y 3 hubo dificultad para la recolección directa en el envase, por lo que se utilizó un recipiente adecuado para recolectar la muestra. En los puntos 4, 5, 6, el envase será sumergido en el centro del canal de recolección y transporte de las aguas.

3.2.1.4 Parámetros a evaluarse en las aguas residuales

Para realizar el diagnóstico de las aguas residuales generadas en el "CIS", se seleccionaran los siguientes parámetros: físicos y químicos (cuadro 3.3).

Cuadro.3.3 Parámetros seleccionados para el análisis de aguas residuales

Parámetros	Fundamento	Método
pH	Indica el carácter ácido o básico que tiene el efluente, debido al consumo diario de químicos como: anticorrosivo, neutralizante y hidróxido de sodio.	APHA/AWWA/WEF Standard Methods No. 4500-H ⁺ B
T°	El proceso genera aguas con altas temperaturas	APHA/AWWA/WEF Standard Methods No. 2550 B
Ce μ S/cm.	Este parámetro determina la concentración del material iónico disuelto en el agua.	APHA/AWWA/WEF Standard Methods No. 2510
D.Q.O. mg/l.	Indica la cantidad de compuestos oxidables presentes en el agua. Es la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar tanto la materia orgánica como la inorgánica susceptible de hacerlo utilizando un oxidante fuerte.	APHA/AWWA/WEF Standard Methods No. 5220
Fenoles mg/l.	Son compuestos altamente tóxicos y el proceso necesita del consumo de agua y además de productos químicos que contienen compuestos aromáticos.	APHA/AWWA/WEF Standard Methods No. 5530

3.2.1.5 Manejo de muestras

Para el tratamiento de las muestras se consideró la naturaleza de la muestra, el intervalo de tiempo entre la toma y el análisis y condiciones de almacenamiento y transporte. Estas condiciones se indican en el cuadro 3.4:

Cuadro.3.4 Envase, tipo y tamaño de muestra, preservación y almacenamiento

Parámetro	Envase	Tamaño mínimo de muestra, ml.	Tipo de muestra	Preservación	Tiempo máximo de almacenamiento Recomendado/Regulado
pH	P, V	50	p	No requerido	Análisis inmediato
Temperatura	P, V			No requerido	Análisis inmediato
D.Q.O.	P, V	100	p, c	4°C, H ₂ SO ₄ a pH <2	7 días / 28 días
Fenoles	P, V	500	p, c	4°C, H ₂ SO ₄ a pH <2	28 días

Fuente: Standard Methods, 1995; Hach, Water Analysis Handbook. 1992; MARC, GEMS, ICAM, 1993.

- (P) plástico,
- (V) vidrio,
- (p) puntual,
- (c) compuesta.

3.2.2. Medición de caudales

- Para la obtención del caudal en el punto 3, se utilizó el método volumétrico manual, que necesita de un cronómetro y un recipiente aforado (figura 3.3). El caudal Q (en L/min.) se obtiene mediante la relación $Q = V / t$.



Figura 3.3 Medición volumétrica del caudal

- Para la medición del caudal en canal abierto, con salida de forma trapezoidal (figura 3.4) se manejó la ecuación: $Q = 1,861 * 1000 * b * h^{3/2}$, donde b es el ancho de la base del vertedero en metros, h la altura en metros o nivel de agua que se descarga, 1.861 es un factor para este tipo de vertedero y 1000, para transformar la medición a l/s. También se realizaron curvas de descarga mediante un análisis de regresión lineal ($y = a*x+b$), cuadrática ($y = a*x^2 + b*x + c$), logarítmica ($y = a + b * \ln x$) y exponencial ($y = a*e^{b*x}$). (ver anexo 1).



Figura 3.4 Medición de caudal en canal abierto

3.2.3 Tratamiento estadístico de los resultados

Los resultados obtenidos en la etapa experimental, fueron tabulados y procesados para obtener promedios \pm ts _{95%}, de los parámetros establecidos en la tabla 3.3.

3.3 MATERIALES EQUIPOS Y REACTIVOS

Los materiales, equipos y reactivos utilizado se indican en el cuadro.3.5.

Cuadro.3.5 Materiales equipos y reactivos

Materiales	Equipos	Reactivos
✓ Flexómetro.	✓ Conductímetro.	✓ Cloroformo.
✓ Envases para toma de muestras.	✓ Cámara fotográfica.	✓ Sustancia buffer pH 10.
✓ Balde graduado.	✓ pH.	✓ Fenol 1 (4-aminoantipirina).
✓ Cronómetro.	✓ Espectrofotómetro.	✓ Fenol 2 (ferricianuro de potasio).
✓ Probetas graduadas.	✓ Termoreactor.	✓ Oxidante fuerte para DQO (Hach).
✓ Embudos de separación.	✓ Computadora.	✓ Peróxido de Hidrógeno.
✓ Libreta de campo.	✓ Bureta graduada.	✓ HCl comercial.
✓ Guantes de laboratorio.	✓ Termómetro.	✓ Al(NO ₃) ₃ x 9H ₂ O.
✓ Botas.	✓ Espectronic 20 D+.	✓ Cu(NO ₃) ₂ x 3H ₂ O.
✓ Celdas de cuarzo.	✓ Estufa.	✓ Na OH.
✓ Materiales de laboratorio.	✓ Mufla.	
	✓ Horno eléctrico.	

3.4 SELECCIÓN DEL PROCESO DE TRATAMIENTO

Las diferentes operaciones de refinación de petróleo generan una variedad de contaminantes, entre los que destacan las sustancias fenólicas presentes en las aguas residuales. Debido a la estabilidad y a la solubilidad del fenol en agua, su degradación es difícil. Se pueden distinguir dos tipos de métodos para el tratamiento de efluentes fenólicos industriales: los no destructivos, que permiten la recuperación y reutilización del fenol y los destructivos, en los que el fenol es transformado por oxidación.

3.4.1 Pruebas preliminares

Para la selección preliminar del tratamiento, se analizó los diferentes procesos de tratamiento de efluentes fenólicos, dentro de los cuales se destacan procesos biológicos, el uso de carbón activado, catálisis heterogénea, homogénea, oxidación con peróxido de hidrógeno, oxidación con oxígeno del aire. También se usó como referencia los resultados obtenidos con una arcilla bentonítica tratada con cobre (Daza, Moreno y Molina, 2004).

Para las pruebas de pretratamiento se seleccionaron dos tipos de arcillas ecuatorianas naturales de estructura laminar diferente, una procedente de Manabí y otra del Valle del Chota, las que fueron sometidas a una caracterización previa a su activación encontrándose en la primera el mineral montmorillonítico y el segundo el mineral nontronítico.

Caracterización de las arcillas.

Se realizó mediante las siguientes pruebas:

- Análisis mineralógico,
- Capacidad de intercambio catiónico,
- Materia orgánica,
- pH.

Activación:

- Lavado y decantación,
- Activación química con HCl,
- Activación catalítica,
- Activación térmica.

Mineralogía: Se realizó en la Escuela Politécnica Nacional, Departamento de Metalurgia Extractiva, empleando el Difractómetro D8 ADVANCE, y el programa Diffrac plus para cualificación y cuantificación. Mediante difracción de rayos X se identifica y cuantifica los diferentes minerales que forman la arcilla.

Capacidad de intercambio catiónico (CIC): Se realizó en la Universidad Central del Ecuador, Laboratorio de Química Ambiental. Mediante el método titulométrico usando cloruro de bario y trietanolamina se mide la cantidad de iones metálicos que la arcilla puede intercambiar con soluciones salinas acuosas. Los resultados se expresan como meq del ión/100 g arcilla.

Materia orgánica: Se realizó en la Universidad Central del Ecuador, Laboratorio de Química Ambiental. El contenido de material orgánico de la muestra de arcilla se oxida con dicromato de potasio, en medio ácido. Los resultados se expresan como consumo de oxígeno y luego se transforman a porcentaje de materia orgánica.

pH: La medición se realizó en la Universidad Central del Ecuador, Laboratorio de Química Ambiental. Mediante el método potenciométrico usando una solución salina acuosa de cloruro de potasio a 1N, se mide el contenido de iones H^+ liberados y contenidos en la muestra de arcilla.

Lavado y decantación: con estas operaciones se consigue separar las fracciones de la arcilla con menor diámetro, para lo cual se utilizó aproximadamente 600g de arcilla que se dispersaron en 2,5 litros de agua. Tras agitar se dejó en reposo durante 30 min., se separó el sobrenadante y se lo secó en estufa a 110° C. La fracción arcillosa así obtenida fue molida, tamizada a 200 mallas y sometida a la caracterización ya indicada.

Activación química con HCl: el material obtenido en el paso anterior, se trata con una solución de HCl al 10 %, en una relación de 1ml de ácido por cada gramo de arcilla, se somete a agitación mecánica por 24 horas y luego se lava con agua destilada hasta la eliminación casi total de cloruros (verificada por medidas de conductividad). Finalmente se lo seca en estufa a 60°C.

Activación catalítica: estos términos son usados para indicar el proceso seguido para conseguir la adsorción del ión cobre por parte de la arcilla y su uso posterior en la degradación catalítica de los fenoles. Para ello se utilizaron soluciones acuosas 0,1M de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Se midieron volúmenes de cada solución necesarios para obtener porcentajes molares $Cu/(Cu+Al)$ de 10, 15 y 20%. A cada mezcla se adicionó un volumen de NaOH 0.2 M suficiente para

alcanzar una relación molar OH/(Cu+Al) igual a 2. Estos volúmenes se indican en el cuadro 3.6. Todo el proceso se realizó a la temperatura ambiente (ver anexo 2).

Cuadro. 3.6 Volúmenes usados para preparar la arcilla catalizadora

Solución	Porcentaje Cu/(Cu+Al)		
	10%	15%	20%
Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O 0,1M	500,00 ml.	500,00 ml.	500,00 ml.
Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O 0,1M	55,00 ml.	90,00 ml.	125,00 ml.
NaOH 0,2M	10,00 ml.	10,63 ml.	11,26 ml.

Fuente: El Autor

La preparación del material a ser usado en los procesos catalíticos se hizo usando la arcilla recolectada en Manabí, que previamente se activó con HCl. Esta arcilla se adicionó lentamente sobre la solución preparada con las soluciones indicadas en la Cuadro 3.6. La mezcla se dejó en reposo por 48 horas a la temperatura ambiente manteniendo una agitación mecánica constante. Se lavó con agua destilada, filtró y se secó a 60°C, durante 48 horas. Finalmente, se molió el material obtenido, quedando así listo para emplearlo en el tratamiento de los fenoles.

Activación térmica: los materiales obtenidos de la activación química y catalítica fueron estabilizados por calentamiento en una mufla durante 4 horas a una temperatura de 400°C.

Los diferentes tratamientos realizados permitieron obtener los siguientes materiales a ser usados en las pruebas de degradación (las arcillas se identifican por su procedencia):

- Manabí al 10% activada térmicamente,
- Manabí al 15% activada térmicamente,
- Manabí al 20% activada térmicamente,
- Manabí al 10% no activada térmicamente,

- Manabí al 15% no activada térmicamente,
- Manabí al 20% no activada térmicamente,
- Chota activada térmicamente,
- Chota no activada térmicamente.

3.4.2 Ensayos

Los materiales anteriores fueron usados para una evaluación preliminar de su eficiencia. Para ello se utilizó el agua residual proveniente del tambor de reflujo de la CV-005 de la Refinería Amazonas, cuyo contenido de fenol y otros parámetros habían sido determinados previamente. La prueba preliminar se realizó. Colocando el material activado en un filtro construido en columna (ver figura 3.5) con materiales de soporte (arena, pomina), tratados previamente de manera similar a como se hizo con las arcillas. El filtro fue cargado con 500 ml. de agua que había sido sometida a burbujeo con aire durante 15 minutos. Una vez que el agua atravesó el filtro se comenzó a tomar muestras periódicamente y a analizar el contenido de fenol. Todos los materiales arcillosos activados fueron sometidos al proceso descrito.



Figura 3.5 Pruebas de pretratamiento en filtros de columna

3.5 DISEÑO DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO

Una vez que los ensayos preliminares dieron resultados positivos en cuanto a la disminución del contenido de fenol en el agua tratada, se realizó una selección de los materiales que mostraron mayor eficiencia y se determinó que en la planta piloto de tratamiento se realizaran tres operaciones básicas: oxigenación con aire; oxidación con peróxido de hidrógeno y oxidación catalítica con las arcillas activadas.

Arcillas seleccionadas: para realizar las pruebas de eficiencia de la planta piloto se seleccionaron 3 arcillas: Manabí al 10% activada térmicamente, Manabí activada térmicamente y Chota activada térmicamente. La preparación y activación de estas arcillas se hizo siguiendo el proceso ya indicado, con la única diferencia de que, debido a la necesidad de preparar cantidades relativamente grandes de material, la activación térmica se hizo en un horno eléctrico (ver figura 3.6), donde se las mantuvo durante 6 horas a punto bizcocho.



Figura 3.6 Horno eléctrico usado en la activación térmica.

Operaciones unitarias: La planta piloto se diseñó en base a las siguientes operaciones unitarias seleccionadas:

- Oxigenación con aire y agitación,

- Oxidación con peróxido de hidrógeno,
- Catálisis mediante arcillas modificadas vía intercalación-pilarización.

Oxigenación con aire y agitación: dependiendo de su potencial de reducción, algunos compuestos orgánicos pueden ser oxidados por oxígeno del aire. Con este criterio y con la idea de proporcionar al agua a tratar un nivel óptimo de oxígeno disuelto, se estableció que la primera operación a realizar debía ser la aireación del agua.

Oxidación con peróxido de hidrógeno: el peróxido de hidrógeno es un oxidante que no produce productos clorados, su uso no genera precipitados y se descompone en agua y oxígeno que aumenta la biodegradabilidad del efluente. Además, el peróxido de hidrógeno no es biocida, por lo que no afecta a un tratamiento biológico posterior.

El peróxido de hidrógeno oxida a los fenoles en presencia de sales de hierro en una amplia gama de temperaturas y concentraciones.

Catálisis mediante arcillas modificadas: la modificación fisicoquímica de una arcilla bentonítica y su potencial como catalizador en la oxidación de fenol (Daza, Moreno y Molina, 2004), señala la posibilidad de eliminar compuestos altamente refractarios, a temperatura ambiente y presión atmosférica, empleando peróxido de hidrógeno como agente oxidante y catalizando el proceso con el Fe o Cu presentes en una matriz arcillosa. Este proceso se identifica como **intercalación-pilarización**.

3.6 DISEÑO DE PLANTA PILOTO

Una vez que se realizaron las pruebas de pretratamiento se seleccionaron las operaciones unitarias que conformarán el proceso de tratamiento, se procedió a la construcción de la planta piloto, la que consta de los siguientes componentes:

Tanque de aireación:

Tiene una capacidad de 25 litros, consta de una llave de $\frac{1}{2}$, 3 adaptadores de $\frac{1}{2}$ para reservorios, dos adaptadores para manguera de $\frac{3}{8}$ " x $\frac{1}{4}$ ", un sistema de aireación construido con manguera de $\frac{3}{8}$ " x $\frac{1}{4}$ ", que se ubica en la base del tanque y cuyas dimensiones se indican en la figura 3.7.

El adaptador de salida (tres en la figura), se conecta a un neplo perdido de $\frac{1}{2}$ y mediante un codo de $\frac{1}{2}$, una unión de $\frac{1}{2}$ y una manguera de $\frac{1}{2}$ se une al adaptador de ingreso del siguiente tanque.

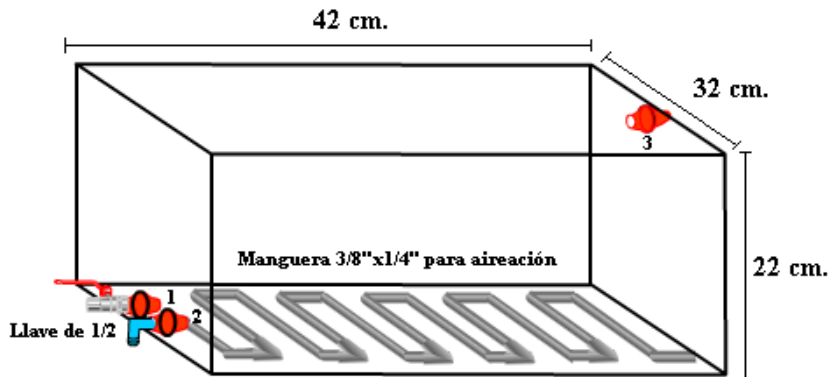


Figura 3.7 Tanque de aireación

Tanque de oxidación:

Tiene la misma capacidad y dimensiones del primer tanque, consta de 3 adaptadores de $\frac{1}{2}$ para reservorios, dos adaptadores para manguera de $\frac{3}{8}$ " x $\frac{1}{4}$ ", un sistema de aireación construido con manguera de $\frac{3}{8}$ " x $\frac{1}{4}$ " en la base del tanque. A más de la aireación, en este tanque se adiciona, por un agujero ubicado en la parte superior, el peróxido de hidrógeno; para conseguir la dispersión de este oxidante en el seno del agua, se adapta un agitador mecánico de palas, movido por un motor eléctrico, cuyas revoluciones se regulan mediante un reóstato. (ver figura 3.8).

En los adaptadores de ingreso (dos) y salida (tres), también se acopla un neplo perdido de $\frac{1}{2}$, un codo de $\frac{1}{2}$ y una unión de $\frac{1}{2}$ para conectar con manguera de $\frac{1}{2}$ a esta unidad con el tanque de aireación (dos) y con el reservorio (tres).

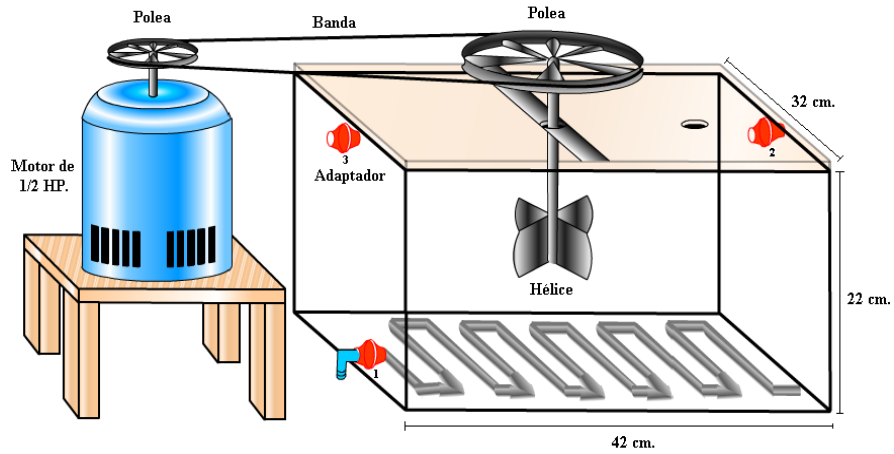


Figura 3.8 Tanque de oxidación

Reservorio:

Con una capacidad de 60 litros consta de una entrada superior, por donde ingresa el agua proveniente del tanque de oxigenación y de una salida por la parte inferior. Al igual que las unidades anteriores, la salida tiene un codo de $\frac{3}{4}$, una reducción de $\frac{3}{4}$ a $\frac{1}{2}$ y un adaptador de $\frac{1}{2}$ para conectarse mediante manguera de $\frac{1}{2}$ al filtro (ver figura 3.9).



Figura 3.9 Reservorio

Filtro:

En esta unidad se produce la acción catalítica de las arcillas y tiene un adaptador de $\frac{1}{2}$ un codo de $\frac{1}{2}$, una unión de $\frac{1}{2}$, para unirse al reservorio, un mecanismo de sifón de baño para regular el ingreso de agua y un difusor tipo lluvia, adaptado para distribuir el agua en el filtro mediante una manguera de $\frac{3}{8}$ " x $\frac{1}{4}$ " adaptada a la base de vidrio del difusor del filtro. Finalmente, hay una salida de $\frac{3}{4}$ a $\frac{1}{2}$ en la base del filtro.

El filtro tiene un diámetro de 28 cm. y una altura de 46 cm. y en él se encuentran capas de materiales previamente tratados. Comenzando desde la base con 2 libras y media de pomina, tres libras de arena gruesa, una libra de pomina, dos libras y media de una de las tres arcillas tratadas, una libra de arena, dos libras y media de pomina, tres libras de arena, dos libras y media de una de las tres arcillas tratadas y por último una libra de arena.

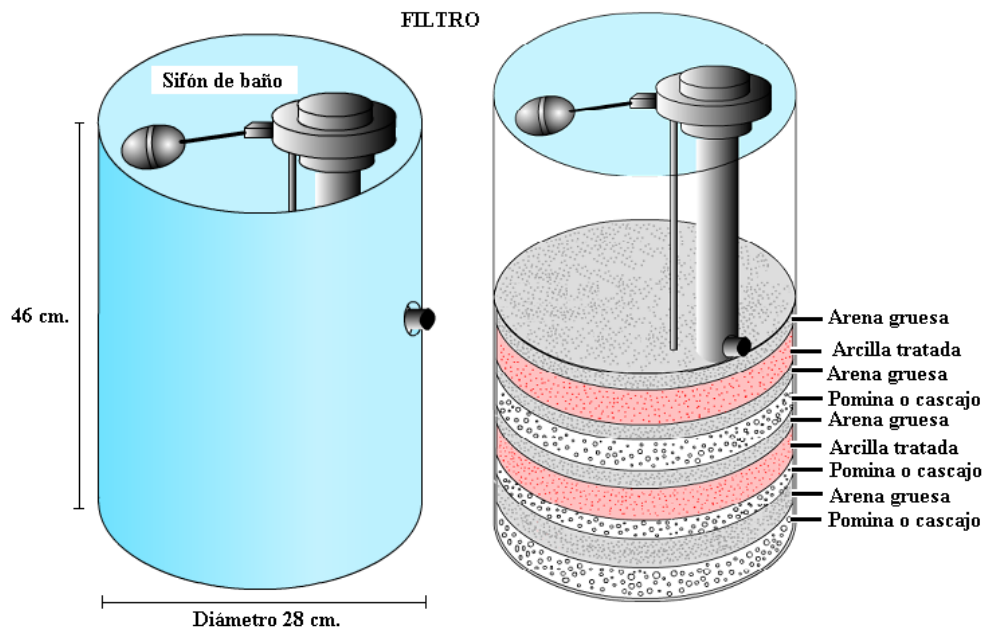


Figura 3.10 Filtro

Aireación:

El aire que ingresa a los tanques de aireación y de oxidación, es generado por un compresor de 2 HP y llega mediante mangueras de $\frac{3}{8}$ " x $\frac{1}{4}$ ".

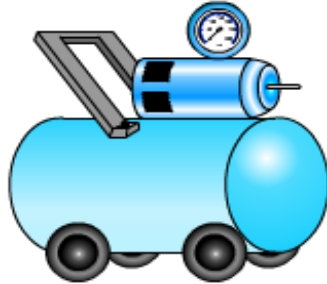


Figura 3.11 Compresor para generar aire

En la Figura 3.12 se presenta el diseño completo de la planta piloto.

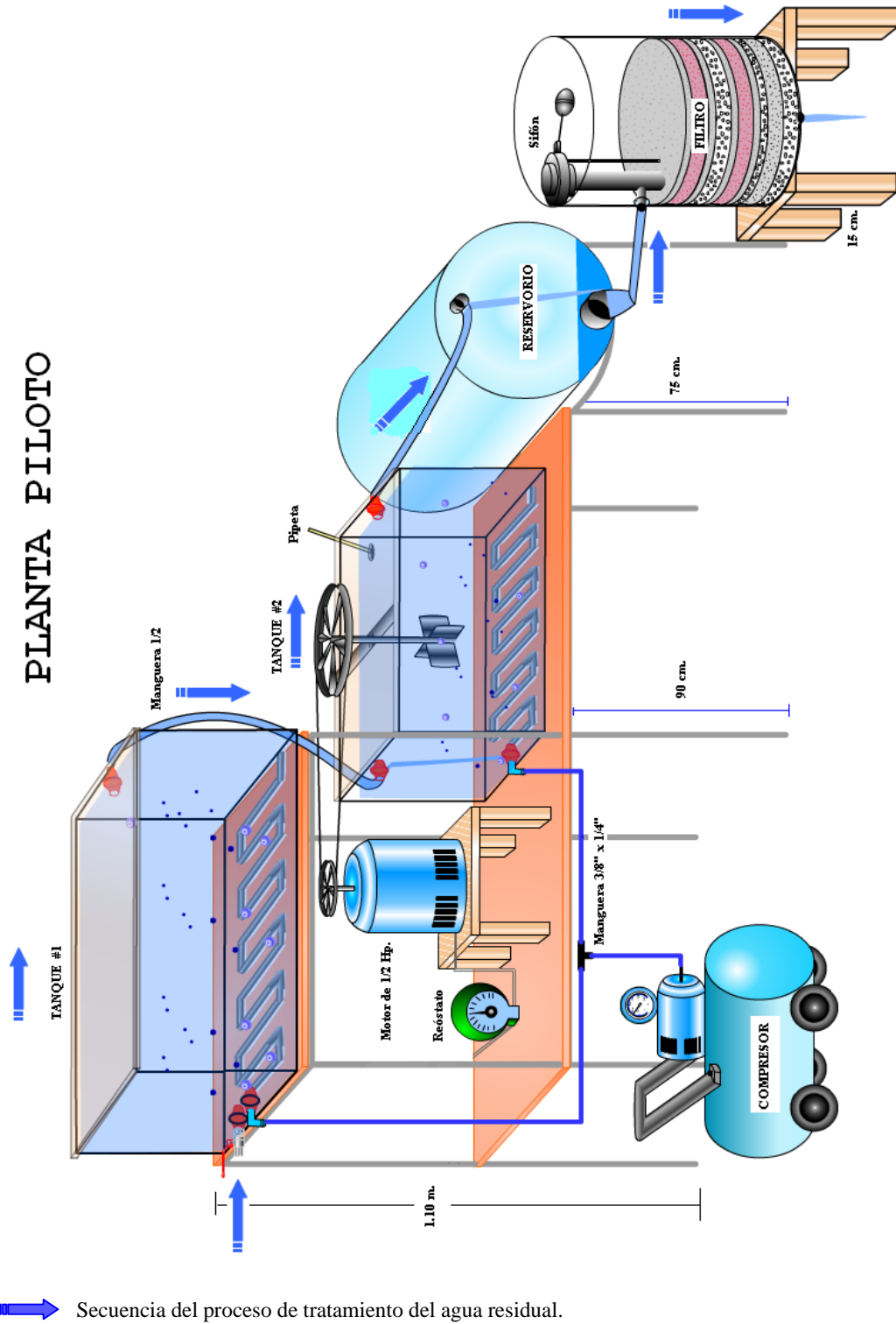


Figura 3.12 Diseño de la planta piloto para el tratamiento del agua residual del punto 3 en el "CIS".

Fuente: El Autor

3.7 PRUEBAS PRELIMINARES Y AJUSTES

Estas pruebas se realizaron en la refinería Shushufindi. Se utilizó una manguera de 60 metros de longitud y $\frac{1}{2}$ pulgada de diámetro para llevar el agua hasta la planta piloto. Mediante una llave de $\frac{1}{2}$, se reguló el ingreso de agua residual al tanque de aireación para obtener un flujo de 1.4 litros de agua residual por minuto. La oxigenación del agua se realizó durante 15 minutos, pasados los cuales el agua pasa, por gravedad, al tanque de oxidación con peróxido de hidrógeno; en donde, a la adición del peróxido se une la agitación mecánica a una velocidad entre 30 a 40 rpm. y la aireación con aire comprimido.

Después de 30 minutos de aireación, 15 minutos de agitación y haber dosificado el peróxido de hidrógeno, el agua es enviada, por gravedad, al tanque reservorio, en donde se va acumulando hasta alcanzar un nivel que permite su evacuación por gravedad al filtro. Aquí, el agua permanece durante 30 a 40 minutos, mientras atraviesa las diferentes capas del filtro.

Ajustes al diseño de la planta piloto:

Inicialmente se diseñó un plan de trabajo (que se indica en el cuadro 3.7) para realizar pruebas de aireación, agitación y dosificación de peróxido de hidrógeno, tanto por separado como simultáneamente. De esta manera se estableció el tiempo óptimo de aireación, agitación y la cantidad necesaria de peróxido de hidrógeno para tratar un volumen de 20 litros de agua residual proveniente del tambor de reflujo de la unidad CV-005 de la Refinería, agua en la que se había detectado las mayores concentraciones de fenoles. Estas pruebas también determinaron la necesidad de usar en el filtro una arena sometida a un lavado y secado adicional a 250°C.

Cuadro.3.7 Planificación de trabajo

Procesos de tratamiento	06-07-2007	Pruebas y Tratamiento
1: Oxigenación	8-9-10-11	Pruebas preliminares y ajustes
2: Dosificación de H₂O₂	8-9-10-11	Pruebas preliminares y ajustes
3: Manabí activada térmicamente	21-22-23-24-25-26-27-28-29-30	Tratamiento del agua residual
4: Chota activada térmicamente	2-3-4-5-6-7-8-9-10-11	Tratamiento del agua residual
5: Manabí al 10% y térmicamente	11-12-13-14-15-16-17-18-19-20	Tratamiento del agua residual

3.8 TRATAMIENTO DEL AGUA RESIDUAL

Realizadas las pruebas preliminares y establecidos los ajustes necesarios a la planta piloto se procedió al tratamiento completo del agua residual. Para lo que previamente se recogieron 60 litros de esta agua en un reservorio de homogenización. Luego de 15 minutos se enviaron 20 litros al tanque de aireación. Aquí se tomó una muestra para medir el contenido de fenol y otros parámetros físico-químicos del agua que ingresa al tratamiento.

Para la oxigenación con aire y la oxidación con peróxido se utilizó un flujo de aire de 15 psi.; 1,5 a 2,0 ml. de peróxido de hidrógeno al 50% y una agitación de 30 a 40 rpm., durante treinta minutos. Terminado este tiempo, se volvió a tomar una muestra de agua para evaluar el avance de la degradación química de los fenoles (ver figura 3.13).

Después de 30 minutos de tratamiento, el agua es enviada al filtro, en donde tarda entre 30 a 40 minutos en pasar por las capas de diferentes materiales que constituyen el filtro; en tiempo debe producirse catálisis del fenol y su disminución hasta niveles inferiores a los exigidos por las normativas ambientales, para comprobar lo cual se toma muestra del agua que sale del filtro y se vuelve a medir el contenido de fenoles (ver figura 3.13).

Como ya se indicó anteriormente, en la preparación de los filtros se utilizaron las arcillas investigadas, mismas que tenían las siguientes características:

- Manabí activada químicamente al 10% y térmicamente.
- Manabí activada térmicamente.
- Chota activada térmicamente.

Manabí activada químicamente al 10% y térmicamente: el filtro se encuentra distribuido por capas comenzando desde la base con 2 libras y media de pomina, tres libras de arena gruesa, una libra de pomina, dos libras y media de arcilla de Manabí activada químicamente al 10% y térmicamente, una libra de arena gruesa, dos libras y media de pomina, tres libras de arena gruesa, dos libras y media de arcilla de Manabí activada químicamente al 10% y térmicamente y por último una libra de arena gruesa.

El tratamiento del agua en este filtro se repetirá durante 10 días con sus respectivos análisis de laboratorio, tal como se indica en el cuadro 3.7.

Manabí activada térmicamente y Chota activada térmicamente: los filtros serán construidos siguiendo las mismas proporciones del filtro anterior y el tratamiento se realizara durante 10 días como se encuentra determinado en la planificación de trabajo.

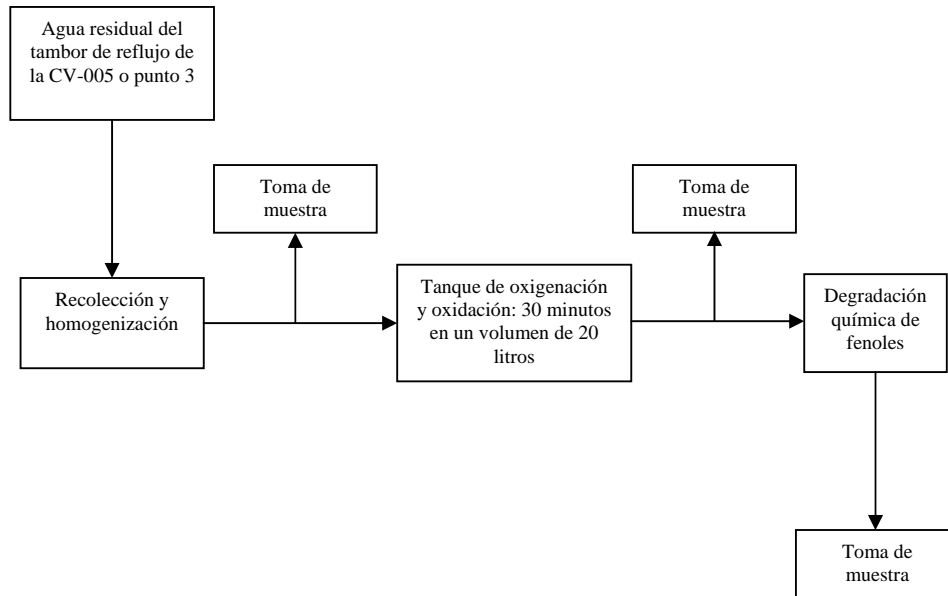


FIGURA 3.13. Tratamiento del agua residual
Elaboración: El Autor

Los diferentes procesos y operaciones de refinación diariamente generan derivados como gasolina, diesel y una gran cantidad de residuos líquidos que contienen diferentes contaminantes orgánicos e inorgánicos. Para evaluar la calidad de estas aguas se seleccionaron 6 puntos de muestreo de los cuales los puntos (1, 2, 4, 5, 6) tienen influencia de otro tipo de aguas fuera del proceso de refinación o condición atmosférica de la zona y ciertos parámetros estableciendo que las aguas residuales generadas en el Tambor de Reflujo o punto 3, presentan la mayor presencia de fenoles sobrepasando el límite permisible establecido en el “RAOH” parámetro de estudio en esta investigación, sus aguas no tienen ninguna influencia de otro tipo de agua y en este punto se midieron los volúmenes que genera este proceso para establecer el tratamiento.

Se presenta los resultados obtenidos en la etapa experimental en base a los parámetros seleccionados para determinar la calidad de las aguas residuales en los puntos de muestreo, medición de caudales, caracterización de arcillas, preparación de las soluciones acuosas de relación Cu(Cu/Al) y ensayos preliminares e "in situ".

4.1 CALIDAD DE LAS AGUAS RESIDUALES

pH

En la tabla 4.1, se presentan los valores individuales y promediales de las mediciones de pH realizadas a las aguas residuales en los 6 puntos de muestreo seleccionados (ver figura 3.2) en el proceso de refinación de la Refinería Amazonas del "CIS".

Los valores de los parámetros medidos se comparan con los límites permisibles establecidos en el Reglamento 1215 para puntos de descarga 1, 2, 3, 4, 5 y para el punto de control en el cuerpo receptor 6 (ver anexo 3):

Tabla.4.1 Resultados del análisis del pH, en las aguas residuales del "CIS"

pH	Método	APHA 4500-H+B	RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS-MARZO/2006						
			Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto4	Punto 5	Punto 6	
	Límites permisibles	5<pH<9 Emisión 6<pH<8 Inmisión	5,23	5,64	5,22	5,2	6,21	5,38	
			5,64	6,01	5,54	6,38	5,5	4,51	
			5,79	5,88	6,17	6,45	6,25	5,25	
			5,24	5,97	6,09	6,23	4,49	5,38	
			4,49	5,01	5,33	6,29	5,9	5,34	
			4,66	5,07	5,8	5,88	6,45	5,09	
	4,97	5,06	-----	-----	6,26	5,25			
	PROMEDIO:			5,15	5,52	5,69	6,07	5,87	5,17
	X ± ts 95%			1,08	1,03	0,93	1,11	1,54	0,71

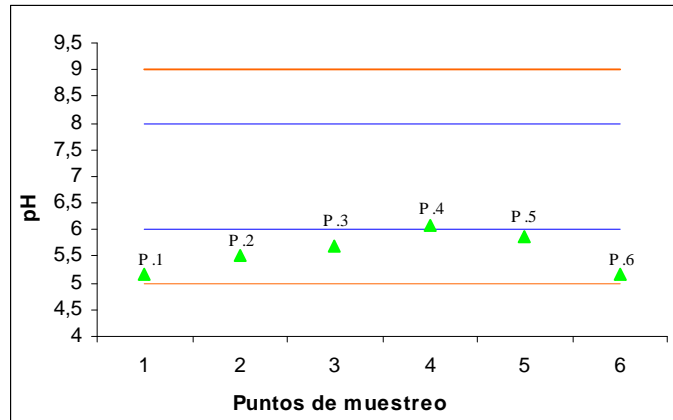


Figura 4.1 Determinación del pH

- = Límites permisibles para puntos de descarga (emisión)
- = Límites permisibles para puntos de control en el cuerpo receptor (inmisión)
- ▲ = Valores promediales para cada punto de muestreo.

A su vez la figura 4.1 muestra la variación del pH promedio en cada punto de muestreo comparada con los límites permisibles para puntos de descarga (1, 2, 3, 4, 5) y punto de control (6). Se observa que en relación al pH, la calidad del agua para los puntos de descarga se encuentra dentro de los límites permisibles y para el punto de control 6 no es adecuada para ser evacuada al entorno, siendo necesaria la implementación de un tratamiento para ajustarla a los límites permisibles.

Conductividad eléctrica

En la tabla 4.2 se presenta los valores individuales y promediales de la conductividad eléctrica (CE) realizadas a las aguas residuales en los 6 puntos de muestreo indicados.

Tabla.4.2 Resultados del análisis de la conductividad eléctrica, en las aguas residuales del "CIS"

Conductividad Eléctrica	Unidad micro-siemens/centímetro	uS/cm	RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS-MARZO/2006					
			Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Punto 6
				181,5	219,8	434	423	418
	Método	APHA 2510	290,2	82,3	425	273,7	460	16,51
			444	371	284,4	177	790	36,9
			214	301	94,3	106,3	173,5	86,8
	Límites permisibles	<2500 Emisión	173,5	176,3	434	370	787	18,7
<170 Inmisión		193,9	187	307	518	912	70,5	
		271	152,2	-----	-----	1845	135	
PROMEDIO:			252,6	212,8	329,78	311,3	769,4	54,94
X ± ts 95%			216,2	218,0	312,8	363,8	1224,3	101,3

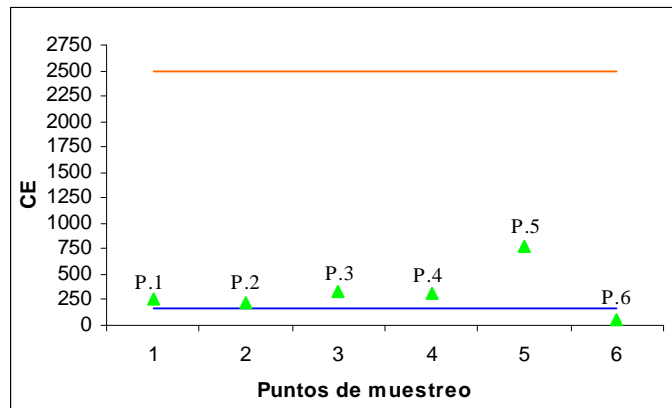


Figura 4.2 Determinación de la conductividad eléctrica

- = Límites permisibles para puntos de descarga (emisión)
- = Límites permisibles para puntos de control en el cuerpo receptor (inmisión)
- ▲ = Valores promediales para cada punto de muestreo.

La figura 4.2 muestra la variación promedio de la conductividad eléctrica en cada punto de muestreo comparada con los límites permisibles. Se observa que en relación a la (CE), la calidad del agua para los puntos de descarga y punto de control se encuentra dentro de los límites para ser evacuada al entorno.

Temperatura ° C

En la tabla 4.3 se presenta los valores individuales y promediales del parámetro (°C) realizada a las aguas residuales en los 6 puntos de muestreo.

Tabla.4.3 Resultados del análisis de la temperatura, en las aguas residuales del "CIS"

Temperatura	Unidad	° C	RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS-MARZO/2006					
			Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Punto 6
				53	39,5	33,5	31,5	29,5
Método	APHA 2550 B		44	33	36	29,5	26,5	24
			89,5	48,5	39,5	39	29	25
			85	51	35,5	35	86	24
			86	77	38	32	27,5	24,5
Límites permisibles	24-25 +3°C		85,5	48	43	37,5	29	24
			88,5	48,5	-----	-----	34	26,5
PROMEDIO:			75,93	49,36	37,58	34,08	37,36	24,57
X ± ts 95%			43,0	31,2	7,9	8,7	48,9	2,1

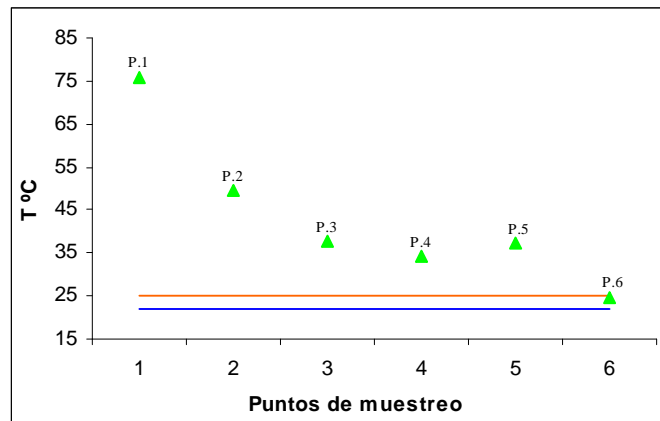


Figura 4.3 Determinación de la temperatura

- = Límites permisibles para puntos de descarga (emisión)
- = Límites permisibles para puntos de control en el cuerpo receptor (inmisión)
- ▲ = Valores promediales para cada punto de muestreo.

La figura 4.3 muestra la variación de la temperatura promedio en cada punto de muestreo comparada con los límites permisibles. Se observa que la calidad del agua para los puntos de descarga se encuentra fuera del límite permisible y para el

punto de control 6 el agua se encuentra dentro del límite para ser evacuada al entorno.

Demanda Química de Oxígeno (DQO)

En la tabla 4.4 se presenta los valores individuales y promediales de la demanda química de oxígeno (DQO) realizadas a las aguas residuales en los 6 puntos de muestreo.

Tabla.4.4 Resultados del análisis de la demanda química de oxígeno, en las aguas residuales del "CIS"

	Unidad	mg/l	RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS-MARZO/2006					
			Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto4	Punto 5	Punto 6
					146	71	>165,00	162
DQO	Método	APHA 5220	>165,00	25	>165,00	126	36	12
			>165,00	112	>165,00	104	107	10
			>165,00	159	82	66	107	33
Límites permisibles	<120 Emisión <30 Inmisión	>165,00	152	>165,00	155	105	20	
		>165,00	128	>165,00	114	129	17	
		>165,00	104	-----	-----	64	10	
PROMEDIO:			162,3	107,3	153,14	121,2	90,43	18,86
X ± ts 95%			16,3	106,4	79,5	82,8	71,3	21,4

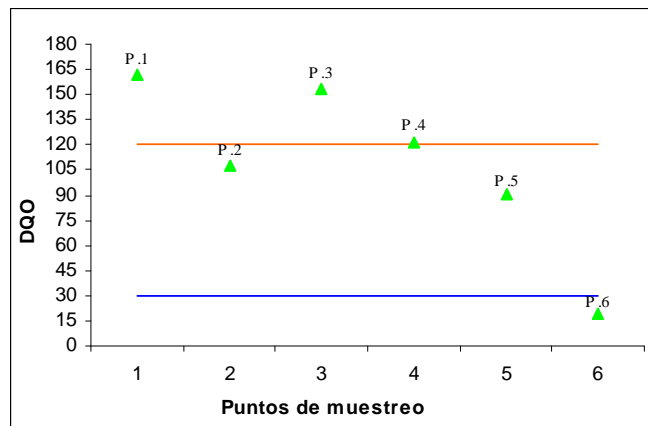


Figura 4.4 Determinación de la demanda química de oxígeno

- = Límites permisibles para puntos de descarga (emisión)
- = Límites permisibles para puntos de control en el cuerpo receptor (inmisión)
- ▲ = Valores promediales para cada punto de muestreo.

La figura 4.4 muestra la variación de la demanda química de oxígeno promedio en cada punto de muestreo comparada con los límites permisibles. Se observa que en relación a la (DQO), la calidad del agua para los puntos de descarga (1, 3, 4) se encuentran fuera de los límites y los puntos (2, 5) dentro de los límites y para el punto de control 6 el agua se encuentra dentro del límite para ser evacuada al entorno.

Fenoles

En la tabla 4.5 se presentan los valores individuales y promediales de fenol realizada a las aguas residuales en los 6 puntos de muestreo, ya indicados.

Tabla.4.5 Resultados del análisis de fenoles, en las aguas residuales del "CIS"

Fenoles	Unidad	mg/l	RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS-MARZO/2006					
			Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto4	Punto 5	Punto 6
				12,24	7,02	8,82	5,94	2,56
Método	APHA 5530		11,64	1,98	21,3	8,64	0,14	0,072
			15,84	10,32	26,1	6,12	5,25	0,04
			20,4	11,1	8,88	5,7	9,66	0,57
Límites permisibles	<0,15		14,58	11,88	19,44	14,22	7,32	0,15
			15,66	10,74	12,96	9	7,08	0,45
			13,02	8,76	-----	-----	2,16	0,18
PROMEDIO:			14,77	8,83	16,25	8,27	4,88	0,211
$X \pm ts 95\%$			6,7	7,8	16,7	7,6	7,7	0,49

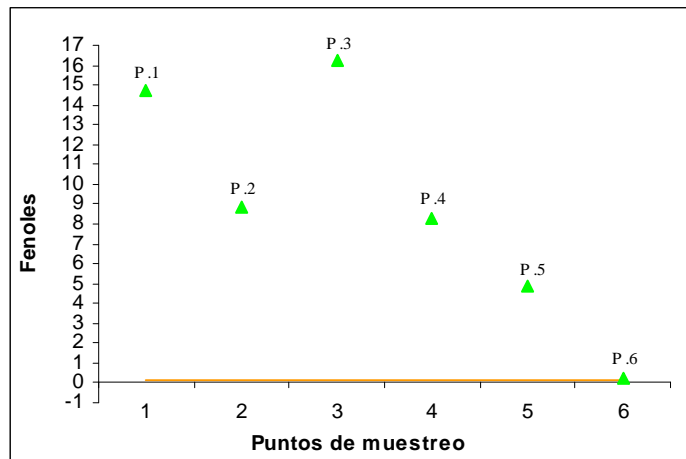


Figura 4.5 Determinación de fenoles

- = Límite permisible para puntos de descarga (emisión)
- ▲ = Valores promediales para cada punto de muestreo.

A su vez la figura 4.5 muestra la variación promedio de fenol en cada punto de muestreo comparada con los límites permisibles para puntos de descarga (1, 2, 3, 4, 5) y punto de control (6). Se observa que en relación al fenol, la calidad del agua para los puntos de descarga y punto de control se encuentran fuera de los límites permisibles siendo necesaria la implementación de un tratamiento para ajustarla a los límites permisibles y no sea perjudicial para la vida acuática.

La mayor presencia de fenoles determinó que se seleccione a las aguas que provienen del Tambor de reflujo o punto 3 para realizar las pruebas de tratamiento. Para ello, con la información obtenida (ver tabla 4.6) se construyó un gráfico de límites potenciales (Juran, J., Godfrey, A., Hoogstod, R., Schilling, E., 2001) para los fenoles, mismo que puede usarse para el diseño de la planta de tratamiento.

Tabla.4.6 Valores de fenol en el punto 3

Determinación	Unidad	Método	Límite permisible	Punto	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₆
Fenoles	mg/l	APHA 5530	<0,15	3	8,82	21,3	26,1	8,88	19,4	12,96

M = muestra

Media	□	16,25
Desviación	s	6,49
LSC	□ + 3s	35,73
LIC	□ - 3s	-3,23

- = Media de las muestras
- s = Desviación típica
- LSC = Límite superior de control
- LIC = Límite inferior de control

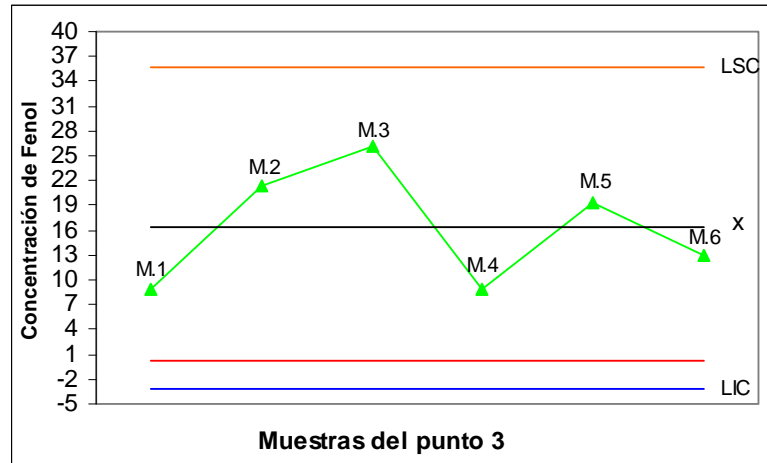


Figura 4.6 Determinación de límites potenciales en el punto 3 sobre fenoles

- = Límite superior de control.
- = Media de las muestras.
- = Límite inferior de control.
- = Límite permisible para puntos de descarga (emisión).
- ▲ = Valores de las muestras del punto 3.

La figura 4.6 muestra el límite superior e inferior de control para los fenoles en el punto 3. Las muestras de la tabla 4.6 se encuentran dentro de los límites potenciales y fuera del límite permisible para puntos de descarga, por lo que es necesario diseñar un proceso de tratamiento para minimizar la concentración de fenoles.

4.2 MEDICIÓN DE CAUDAL

Respecto a la medición del caudal se seleccionó el punto 3, en el que se encuentra la mayor presencia de fenoles. La caracterización se realizó mediante el método volumétrico manual y los resultados se indican en la tabla 4.7 y con ellos se construyó un gráfico de límites potenciales (Juran, J., Godfrey, A., Hoogstod, R., Schilling, E., 2001) para el caudal, mismo que puede usarse para el diseño de la planta de tratamiento.

Tabla.4.7 Medición del caudal del punto 3

Marzo 2006	Punto 3	Q l/min	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₆	M ₇	M ₈	M ₉	M ₁₀	M ₁₁	
			16,6	21,5	20,2	20,7	15,6	23,0	23,7	18,6	20,5	25,2	20,8	
			M ₁₂	M ₁₃	M ₁₄	M ₁₅	M ₁₆	M ₁₇	M ₁₈	M ₁₉	M ₂₀	M ₂₁		
			19,3	19,2	20,1	18,5	20,5	17,9	18,9	18,7	18,1	19,8		

M = muestra

Media	□	19,87
Desviación	s	2,19
LSC	□ + 3s	26,45
LIC	□ - 3s	13,30

- = Media de las muestras
- s = Desviación típica
- LSC = Límite superior de control
- LIC = Límite inferior de control

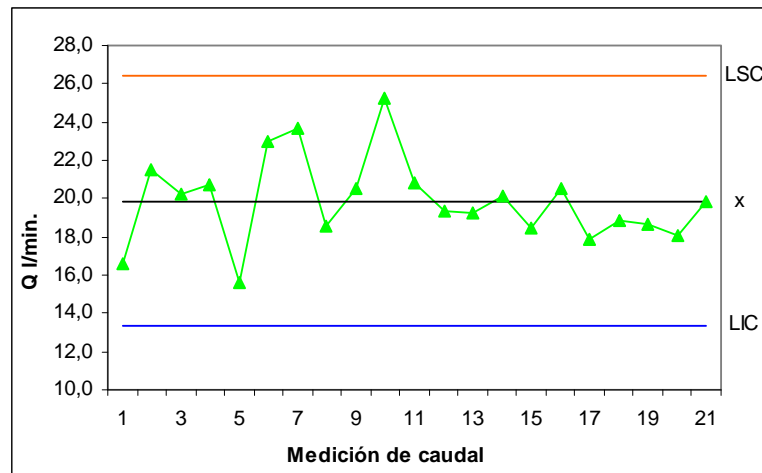


Figura 4.7 Determinación de límites potenciales en la medición del caudal en el punto 3

- = Límite superior de calidad
- = Media de las muestras
- = Límite inferior de calidad
- ▲ = Mediciones del caudal punto 3.

La figura 4.7 muestra la variación del caudal realizada en el mes de Marzo al punto de muestreo 3. Se observa un caudal relativamente constante debido a que no hay influencia de ningún otro tipo de agua fuera de este proceso o condición atmosférica de la zona. Además se selecciono como ámbito de variación al valor estadístico 3s para asegurar, con un 99% de probabilidad que los datos experimentales se ubiquen dentro de los límites indicados.

En la tabla 4.8, se presenta un resumen de los valores promediales realizadas a las aguas residuales en los 6 puntos de muestreo seleccionados y se comparan con los límites permisibles para puntos de descarga y para el punto de control.

Tabla 4.8. Resumen de los valores promedio de los 6 puntos de muestreo.

Parámetro	Unidad	Método	Límites permisibles	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Punto 6
pH		APHA 4500-H+B	5<pH<9 6<pH<8	5,15	5,52	5,69	6,07	5,87	5,17
Conductividad eléctrica	uS/cm	APHA 2510	<2500 <170	252,59	212,8	329,78	311,3	769,36	54,94
Temperatura	° C	APHA 2550 B	24-25+3°C	75,93	49,36	37,58	34,08	37,36	24,57
DQO	mg/l	APHA 5220	<120 <30	162,3	107,29	153,14	121,2	90,43	18,86
Fenoles	mg/l	APHA 5530	<0,15	14,77	8,83	16,25	8,27	4,88	0,21

Para evaluar la calidad de estas aguas se seleccionaron 6 puntos de muestreo de los cuales los puntos (1, 2, 4, 5, 6) tienen influencia de otro tipo de aguas fuera del proceso de refinación o condición atmosférica de la zona y ciertos parámetros estableciendo que las aguas residuales generadas en el Tambor de Reflujo o punto 3, presentan la mayor presencia de fenoles sobrepasando el límite permisible establecido en el "RAOH".

- La calidad del agua con respecto al pH promedio de los 6 puntos de muestreo se encuentra dentro de los límites permisibles para puntos de descarga y control, pero también se puede observar que esta agua tienen un carácter bajo de acidez ya que se encuentran en un rango promedio de 5,15 a 6,07 unidades.

- La conductividad eléctrica (CE), con respecto a la calidad promedial de los puntos de muestreo se encuentra dentro de los límites permisibles para puntos de descarga y control.
- El proceso genera aguas con altas temperaturas (°C), con respecto a la calidad del agua promedial de los puntos de muestreo se observa que los puntos (1, 2, 3, 4, 5), se encuentran sobrepasando el límite permisible para el punto de control requiriendo de la incorporación técnica de un proceso de enfriamiento que ayude a disminuir estas temperaturas de los efluentes que fluyen al punto de control (6) que se encuentra dentro del límite permisible.
- La demanda química de oxígeno (DQO), con respecto a la calidad promedial de los puntos de muestreo se observa que los puntos (1, 2, 3, 4, 5), se encuentran sobrepasando el límite permisible para puntos de descarga y control requiriendo de un proceso que ayude a disminuir estas concentraciones a límites permisibles, el valor del punto (6) se encuentra dentro del límite permisible para punto de control.
- La calidad del agua con respecto a los fenoles promedio de los 6 puntos de muestreo se encuentran fuera de los límites permisibles de 0,15 en un rango de 0,21 a 16,25 mg/l. para puntos de descarga y control, requiriendo de un proceso que ayude a disminuir estas concentraciones a límites permisibles.

4.3 CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS

Composición mineralógica

La composición mineralógica de las arcillas se detalla en las tablas 4.9, 4.10. En el anexo 4 se encuentra los resultados de los análisis realizados en el Departamento de Metalurgia Extractiva, Escuela Politécnica Nacional.

Tabla 4.9 Composición mineralógica de la arcilla de Manabí

Mineral	Formula	Muestra Contenido (%)
Cuarzo	SiO ₂	8,0
Andesina	Na _{0,499} Ca _{0,491} (Al _{1,488} Si _{2,506} O ₈)	18,0
Moscovita	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	11,0
Montmorillonita (G.esmectitas)	(Al,Mg) ₈ (Si ₄ O ₁₀) ₄ (OH) ₈ 12H ₂ O	13,0
Calcita	CaCO ₃	13,0
Caolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	37,0

Escuela Politécnica Nacional, Departamento de Metalurgia Extractiva

La tabla 4.9, presenta el porcentaje obtenido mediante difracción de rayos X de cada mineral permite hacer las siguientes observaciones.

La arcilla de Manabí presenta en su composición mineralógica un 13% del mineral tipo montmorillonítico que pertenece al grupo de las esmectitas y estas presentan propiedades físico-químicas importantes como superficie específica, capacidad de intercambio catiónico, absorción específica de cationes, derivadas de su estructura laminar T-O-T.

La presencia de montmorillonita puede facilitar el uso de la arcilla como catalizador en la oxidación de fenol tal como la modificación físico-química de una bentonita como señala (Daza, 2004).

Tabla 4.10 Composición mineralógica de la arcilla del Chota

Mineral	Formula	Muestra Contenido (%)
Nontronita (G.esmectitas)	(Fe,Al)(Si,Al) ₂ O ₅ (OH) · xH ₂ O	37,0
Andesina	Na _{0,499} Ca _{0,491} (Al _{1,488} Si _{2,506} O ₈)	45,0
Moscovita	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	8,0
Cuarzo	SiO ₂	10,0

Escuela Politécnica Nacional Departamento de Metalurgia Extractiva

La tabla 4.10, presenta los porcentajes obtenidos mediante difracción de rayos X de cada mineral permite hacer las siguientes observaciones.

La arcilla del Chota presenta en su composición mineralógica un 37% del mineral tipo nontronita que pertenece al grupo de las esmectitas y surge de la sustitución isomórfica de hierro (Fe) por aluminio (Al) en la capa octaédrica y presenta propiedades físico-químicas importantes como superficie específica, capacidad de intercambio catiónico, absorción específica de cationes, derivadas de su estructura laminar T-O-T.

Composición físico-química

La composición físico-química de las arcillas se detalla en la tabla 4.11. En el anexo 4 se encuentra los resultados de los análisis realizados en el Laboratorio de Química Ambiental, Universidad Central del Ecuador.

Tabla 4.11 Caracterización físico-química de la arcilla de Manabí

Parámetro	Unidad	Resultado	Método
Capacidad de Intercambio Catiónico	meq/100g	16.331	TITULOMETRICO
pH		7,9	POTENCIOMETRICO
Materia Orgánica	%	0,5	TITULOMETRICO

Universidad Central del Ecuador, Laboratorio Química Ambiental

En la tabla 4.11, se da a conocer los resultados obtenidos en la caracterización físico-química de la arcilla de Manabí. Obteniendo una capacidad de intercambio catiónico del 16.331 meq del ión intercambiable de la solución salina acuosa/100 gramos de arcilla, un pH sustancialmente básico (OH) y un porcentaje del 0,5 de materia orgánica en la arcilla caracterizada.

4.3.1 Arcillas purificadas.

La composición mineralógica y química (CIC) de las arcillas purificadas se detalla en las tablas 4.12, 4.13. En el anexo 4 se encuentra los resultados de los análisis realizados.

Tabla 4.12 Composición mineralógica de las arcillas purificadas

Mineral	Formula	Muestra Manabí Contenido (%)	Muestra Chota Contenido (%)
Cuarzo	SiO ₂	5,0	9,0
Andesina	Na _{0,499} Ca _{0,491} (Al _{1,488} Si _{2,506} O ₈)	45,0	60,0
Moscovita	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	5,0	5,0
Montmorillonita (G.esmectitas)	(Al,Mg) ₈ (Si ₄ O ₁₀) ₄ (OH) ₈ 12H ₂ O	30,0	26,0
Calcita	CaCO ₃	13,0	---
Gypsum	CaSO ₄ 2H ₂ O	2,0	---

Escuela Politécnica Nacional Departamento de Metalurgia Extractiva

En la tabla 4.12, se presentan los porcentajes obtenidos mediante difracción de rayos X, de cada mineral en cada una de las muestras lo que permite hacer las siguientes observaciones:

Las muestras de arcilla de Manabí y Chota, después de la purificación presenta en su composición mineralógica un 30 y 26% respectivamente del mineral tipo montmorillonítico que es la base y facilitara el uso de estas arcillas en la oxidación de fenol tal como señala (Daza, 2004).

Tabla 4.13 Caracterización de la "CIC" de las arcillas purificadas

Parámetro	Unidades	Manabí	Chota	Método
Capacidad de Intercambio Catiónico	Meq/100g	13,40	13,32	Cloruro Barico-Trietanolamina

Universidad Central del Ecuador, Laboratorio Química Ambiental

En la tabla 4.13, se da a conocer los porcentajes obtenidos en la determinación de la capacidad de intercambio catiónico de las arcillas. Presentando valores muy similares entre estas dos arcillas.

4.4 PRUEBAS DE PRETRATAMIENTO

4.4.1 Pruebas de pretratamiento

En las tablas 4.14, 4.15 y 4.16, se presentan los valores obtenidos en los ensayos realizados al agua residual del punto 3 de la Refinería 2 del "CIS", con las posibles arcillas catalizadoras, oxidación del fenol.

Tabla 4.14 Resultados de la absorbancia de fenoles

ESPECTRONIC 20 D+			
Manabí activada térmicamente y químicamente en %	Ensayo		
	Absor.	% de fenoles	% eliminado
Agua sin tratamiento	0,83	100,00	-
10%	0,66	79,50	20,50
15%	0,46	56,20	43,80
20%	0,44	53,10	46,90

En la tabla 4.14, se presentan los resultados de los ensayos realizados a una muestra de agua del punto 3, con la arcilla de Manabí activada térmicamente y químicamente al 10, 15 y 20% de la relación molar $OH/(Cu+Al) = 2$.

Tabla.4.15 Resultados de la absorbancia de fenoles

ESPECTRONIC 20 D+			
Manabí no activada térmicamente y químicamente en %	Ensayo		
	Absor.	% de fenoles	% eliminado
Agua sin tratamiento	0,83	100,00	-
10%	0,63	75,90	24,10
15%	0,42	72,60	27,40
20%	0,58	69,80	30,20

En la tabla 4.15, se presentan los resultados de los ensayos realizados a una muestra de agua del punto 3, con la arcilla de Manabí no activada térmicamente y químicamente al 10, 15 y 20% de la relación molar $\text{OH}/(\text{Cu}+\text{Al}) = 2$.

Tabla.4.16 Resultados de la absorbancia de fenoles

ESPECTRONIC 20 D+			
Chota activada y no activada térmicamente	Ensayo		
	Absor.	% de fenoles	% eliminado
Agua sin tratamiento	0,83	100,00	-
Chota act. térmicat.	0,536	65	35
Chota no act. térmicat.	0,664	80,5	19,5

En la tabla 4.16, se presentan los resultados de los ensayos realizados a una muestra de agua del punto 3, con la arcilla de Chota activada y no activada térmicamente.

Realizados los ensayos y las mediciones de absorbancia de las pruebas de pretratamiento en el equipo Espectronic 20 D+, se seleccionaron tres arcillas catalizadoras para realizarse los ensayos piloto en el tratamiento de las aguas residuales del punto 3 de la Refinería 2 del "CIS":

- Manabí activada químicamente al 10% y térmicamente.
- Manabí activada térmicamente.
- Chota activada térmicamente

4.4.2 Ensayos Preliminares

Dentro de las pruebas preliminares se encuentran las siguientes operaciones unitarias aireación, agitación y dosificación de peróxido de hidrógeno, las mismas que se realizaron por separado y simultáneamente estableciendo el tiempo óptimo

y la cantidad necesaria para el tratamiento de las aguas residuales del punto 3 de la Refinería 2 del "CIS".

Tabla.4.17 Resultados de aireación en las aguas residuales del punto 3

Tiempo (min.)	Conductividad eléctrica uS/cm.	Potencial de hidrogeno	Sólidos totales disueltos mg/l.
	Aereación	Aereación	Aereación
0	1637	4,13	873
20	1640	4,18	880
30	1653	4,17	892
40	1670	4,16	901
60	1672	4,15	906
90	1725	4,24	928
120	1723	4,32	929

En la tabla 4.17, se presentan los resultados de las pruebas de aireación realizados a diferentes muestras a un volumen constante de 20 litros de agua del punto 3, logrando determinar el tiempo óptimo que es de 30 minutos de aireación a 15 psi.

Tabla.4.18 Resultados de aireación más dosificación de H₂O₂, en las aguas residuales del punto 3

Tiempo (min.)	Conductividad eléctrica uS/cm.			pH			Sólidos totales disueltos mg/l.		
	1,0 ml de H ₂ O ₂	1,5 ml de H ₂ O ₂	2,0 ml de H ₂ O ₂	1,0 ml de H ₂ O ₂	1,5 ml de H ₂ O ₂	2,0 ml de H ₂ O ₂	1,0 ml de H ₂ O ₂	1,5 ml de H ₂ O ₂	2,0 ml de H ₂ O ₂
0	1229	1262	1274	6,0	5,96	5,09	656	674	683
5	1135	1110	1116	7,5	7,4	7,36	613	596	598
10	1102	1098	1088	7,58	7,66	7,63	593	588	585
15	1100	1098	1084	7,73	7,73	7,66	591	586	582
20	1097	1077	1080	7,76	7,73	7,74	588	577	578
30	1087	1072	1077	7,74	7,74	7,72	585	576	578
60	1090	1083	1089	7,78	7,63	7,64	588	582	584
90	1092	1084	1088	7,86	7,67	7,62	589	585	586
120	1094	1089	1086	7,83	7,8	7,58	599	588	586

En la tabla 4.18, se presentan los resultados de las pruebas combinadas de aireación más la dosificación de peróxido de hidrógeno realizadas a un volumen constante de 20 litros de agua del punto 3, para variar las características de entrada a los ensayos respectivos de la muestra.

4.5 ENSAYOS PILOTO

En las tablas 4.19, 4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24, se presentan los valores individuales y promediales de las mediciones realizadas al iniciar el proceso, a la oxidación con peróxido de hidrógeno y al filtrado por la arcilla de las aguas residuales del punto 3 en la Refinería Amazonas 2 del "CIS".

Los valores de los parámetros medidos se compararan con los límites permisibles establecidos en el Reglamento 1215 para puntos de descarga y punto de control. (ver anexo 3)

pH

En la tabla 4.19 se presentan los valores individuales y promediales de las mediciones de pH realizado a las aguas residuales generadas en el punto de muestreo 3.

Tabla 4.19 Resultados del análisis del pH, en las aguas residuales del punto 3

pH	Método	APHA 4500-H+B	Resultados de los análisis/Junio-Julio/2007								
			Manabí Activada Química y Térmicamente			Manabí Activada Térmicamente			Chota Activada Térmicamente		
			Inicial	Oxidación H ₂ O ₂	Filtro arcilla	Inicial	Oxidación H ₂ O ₂	Filtro arcilla	Inicial	Oxidación H ₂ O ₂	Filtro arcilla
			6,06	7,58	5,65	6,00	7,79	6,17	6,23	7,7	6,15
			6,20	7,60	5,65	5,99	7,65	7,49	6,05	7,16	6,38
			6,40	8,34	6,71	5,78	7,43	7,79	6,31	8,17	6,87
			6,51	8,24	7,18	5,78	7,63	7,22	5,81	7,45	6,36
			6,16	7,93	7,36	6,15	7,70	7,49	6,09	7,74	6,87
	Límites permisibles	5<pH<9 Emisión 6<pH<8 Inmisión	6,11	5,84	7,02	6,33	7,87	7,78	6,31	7,83	7,51
			6,91	7,58	6,57	6,59	7,92	7,92	6,42	7,86	7,71
			6,20	6,64	6,21	6,61	7,92	7,88	6,41	7,76	7,55
			6,16	8,00	6,89	6,10	7,75	7,16	6,04	7,84	7,49
			6,22	8,23	7,40	6,05	8,15	6,98	6,37	7,79	7,34
			5,92	7,54	7,24	---	---	---	---	---	---
					5,92	7,54	7,24	---	---	---	---
			6,26	7,59	6,72	6,14	7,78	7,39	6,20	7,73	7,02
			0,6	1,6	1,4	0,6	0,4	1,2	0,4	0,6	1,2

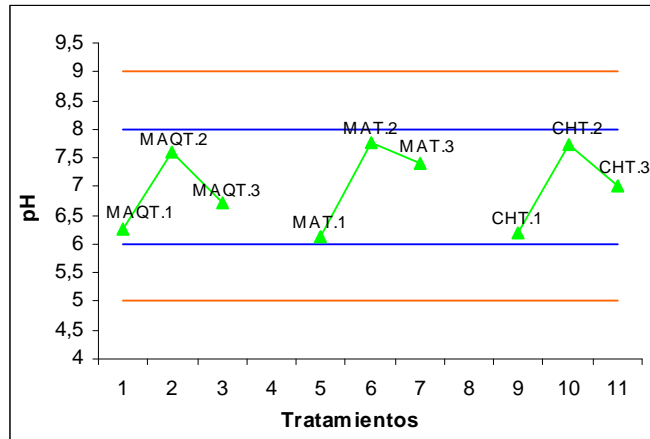


Figura 4.8 Contenido de pH en el punto 3 con las tres arcillas

- = Límites permisibles para puntos de descarga (emisión)
- = Límites permisibles para puntos de control en el cuerpo receptor (inmisión)
- ▲ = Promedios.
- MAQT. = Manabí activada química y térmicamente.
- MAT. = Manabí activada térmicamente.
- CHT. = Chota activada térmicamente.

A su vez la figura 4.8 muestra la variación del pH promedio para cada una de las tres arcillas seleccionadas en el tratamiento, realizándose las respectivas mediciones al inicio del proceso, durante la oxidación con peróxido de hidrógeno y después de haber pasado por el filtro de arcilla el agua residual del punto 3. Se observa que en relación al pH, la calidad del agua se encuentra dentro de los límites permisibles para puntos de descarga y punto de control demostrando que el proceso no altera mayormente a este parámetro.

Conductividad eléctrica (CE)

En la tabla 4.20 se presentan los valores individuales y promediales de las mediciones de conductividad eléctrica (CE) a las aguas residuales generadas en el punto de muestreo 3.

Tabla.4.20 Resultados del análisis de la conductividad eléctrica, en las aguas residuales del punto 3

CE	Unidad	uS/cm micro-siemens/ centímetro	Resultados de los análisis/Junio-Julio/2007								
			Manabí Activada Química y Térmicamente			Manabí Activada Térmicamente			Chota Activada Térmicamente		
			Inicial	Oxidación H ₂ O ₂	Filtro arcilla	Inicial	Oxidación H ₂ O ₂	Filtro arcilla	Inicial	Oxidación H ₂ O ₂	Filtro arcilla
			Método	APHA 2510	1800	1603	2020	1411	1275	2040	1293
1279	1193	4220			1314	1125	1485	1366	1338	1287	
1160	1035	2000			1294	1163	1435	1365	1179	1232	
1147	1001	1700			1267	1113	1236	1012	965	1035	
1606	1499	1782			1273	1124	1210	1153	1032	1062	
3030	3100	3160			1485	1258	1312	1386	1185	1219	
Límites permisibles	<2500 Emisión <170 Inmisión	2030	2020	2240	1800	1489	1534	1554	1397	1438	
		1965	1906	2040	1427	1237	1333	1885	1696	1724	
		1584	1447	1582	1264	1150	1235	1233	1090	1175	
		1536	1395	1439	1182	1071	1151	1469	1242	1300	
		1503	1419	1458	---	---	---	---	---	---	
		---	---	---	---	---	---	---	---	---	
PROMEDIO:		1695	1602	2149	1372	1201	1397	1372	1228	1257	
X ± ts 95%		1128	1252	1779	378	261	555	510	450	438	

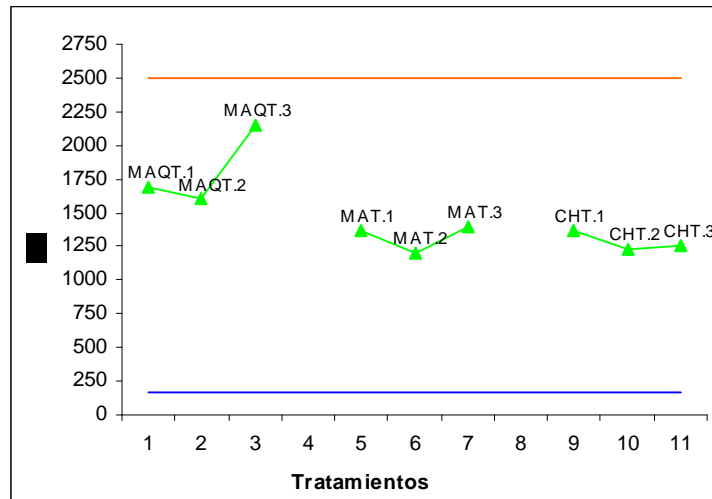


Figura 4.9 Contenido de la conductividad eléctrica del punto 3 con las tres arcillas

- = Límites permisibles para puntos de descarga (emisión)
- = Límites permisibles para puntos de control en el cuerpo receptor (inmisión)
- ▲ = Promedios.
- MAQT. = Manabí activada química y térmicamente.
- MAT. = Manabí activada térmicamente.
- CHT. = Chota activada térmicamente.

La figura 4.9 muestra la variación promedio de la conductividad eléctrica (CE), para cada una de las tres arcillas seleccionadas en el tratamiento, realizándose las respectivas mediciones al inicio del proceso, durante la oxidación con peróxido de hidrógeno y después de haber pasado por el filtro de arcilla el agua residual del punto 3. Se observa que en relación a la conductividad eléctrica (CE), la calidad del agua para los tres tratamientos se encuentra sobre los límites permisibles para puntos de descarga y punto de control y no es adecuada para ser evacuada al entorno, siendo necesario un proceso adicional para disminuir la concentración a límites permisibles y no sea perjudicial al entorno.

Turbidez

En la tabla 4.21 se presentan los valores individuales y promediales de las mediciones de turbidez (NTU) a las aguas residuales generadas en el punto de muestreo 3.

Tabla.4.21 Resultados del análisis de la turbidez, en las aguas residuales del punto 3

Turbidez	Unidad	NTU	Resultados de los análisis/Junio-Julio/2007								
			Manabí Activada Química y Térmicamente			Manabí Activada Térmicamente			Chota Activada Térmicamente		
			Inicial	Oxidación H ₂ O ₂	Filtro arcilla	Inicial	Oxidación H ₂ O ₂	Filtro arcilla	Inicial	Oxidación H ₂ O ₂	Filtro arcilla
			92	276	7	8	28	4	5	28	4
			4	11	6	22	24	0	3	32	5
			7	13	3	30	35	5	19	21	10
			30	10	5	21	35	9	7	44	17
			60	151	6	2	11	8	15	14	8
			461	461	4	93	17	4	92	15	11
			360	350	17	55	25	2	93	10	6
			344	278	12	9	24	6	249	163	2
			13	87	10	11	29	4	44	28	7
			6	44	12	10	16	1	22	78	4
			15	35	9	---	---	---	---	---	---
PROMEDIO:			127	156	8	26	24	4	55	43	7
X ± ts 95%			367	339	9	60	17	6	163	99,5	9,5

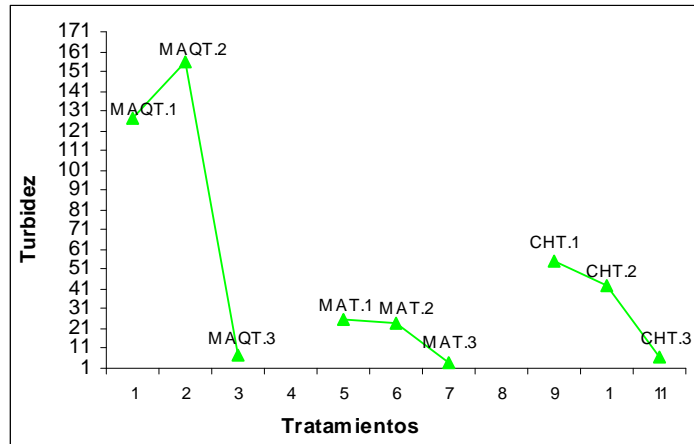


Figura 4.10 Contenido de turbidez en el punto 3 con las tres arcillas

- ▲— = Promedios.
- MAQT. = Manabí activada química y térmicamente.
- MAT. = Manabí activada térmicamente.
- CHT. = Chota activada térmicamente.

La figura 4.10 muestra la variación promedio de la turbidez (NTU), para cada una de las tres arcillas seleccionadas en el tratamiento, realizándose las respectivas mediciones al inicio del proceso, durante la oxidación con peróxido de hidrógeno y después de haber pasado por el filtro de arcilla el agua residual del punto 3. Se observa que en relación a la turbidez, la calidad del agua para los tres tratamientos siguen el mismo patrón logrando disminuir a concentraciones cercanas al 100% y de esta manera se ha eliminado material en suspensión y materia orgánica oxidada en el tratamiento.

Hierro

En la tabla 4.22 se presentan los valores individuales y promediales de las mediciones de hierro (Fe) a las aguas residuales generadas en el punto de muestreo 3.

Tabla.4.22 Resultados del análisis del hierro, en las aguas residuales del punto 3

Hierro	Unidad	Fe	Resultados de los análisis/Junio-Julio/2007								
			Manabí Activada Química y Térmicamente			Manabí Activada Térmicamente			Chota Activada Térmicamente		
			Inicial	Oxidación H ₂ O ₂	Filtro arcilla	Inicial	Oxidación H ₂ O ₂	Filtro arcilla	Inicial	Oxidación H ₂ O ₂	Filtro arcilla
			53,20	56,80	0,06	5,20	5,90	0,08	6,50	6,90	0,01
10,20	11,30	4,78	5,70	5,00	0,03	7,30	7,10	0,03			
3,70	4,00	0,03	7,00	5,50	0,01	3,90	4,00	0,03			
2,20	2,40	0,01	7,20	6,90	0,06	7,70	7,80	0,05			
29,50	32,30	0,00	3,50	3,10	0,03	3,00	3,20	0,13			
57,20	49,40	0,09	3,50	4,20	0,02	1,86	2,07	0,11			
34,40	32,80	0,07	4,20	5,00	0,04	1,33	0,73	0,01			
39,80	43,60	0,04	4,50	5,10	0,02	27,00	25,40	0,05			
18,00	21,10	0,09	5,70	6,00	0,05	5,80	2,40	0,07			
9,80	11,90	0,06	3,90	3,80	0,03	14,90	17,30	0,03			
8,80	8,80	0,13	---	---	---	---	---	---			
PROMEDIO:			24,25	24,95	0,49	5,04	5,05	0,04	7,93	7,69	0,05
X ± ts 95%			41,88	40,77	3,12	2,94	2,49	0,05	16,74	16,74	0,09

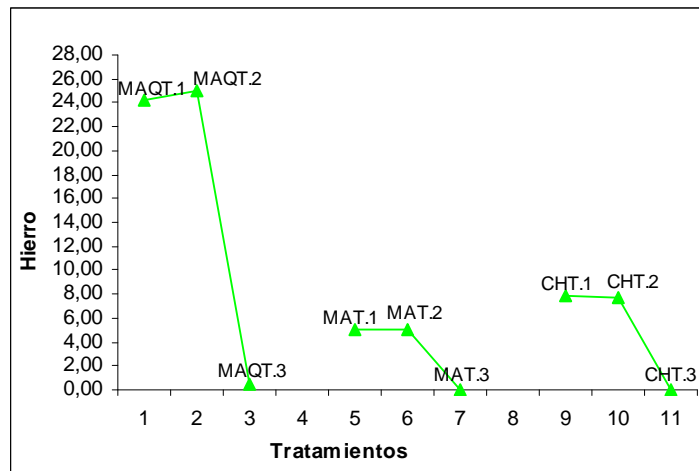


Figura 4.11 Contenido de hierro en el punto 3 con las tres arcillas

- ▲ = Promedios.
- MAQT. = Manabí activada química y térmicamente.
- MAT. = Manabí activada térmicamente.
- CHT. = Chota activada térmicamente.

La figura 4.11 muestra la variación promedio de hierro (Fe), para cada una de las tres arcillas seleccionadas en el tratamiento, realizándose las respectivas mediciones al inicio del proceso, durante la oxidación con peróxido de hidrógeno

y después de haber pasado por el filtro de arcilla el agua residual del punto 3. Se observa que en relación al hierro, la calidad del agua para los tres tratamientos siguen el mismo patrón logrando disminuir u oxidar el hierro a concentraciones muy por debajo de su concentración inicial cercanas al 100% de eliminación.

Demanda Química de Oxígeno

En la tabla 4.23 se presentan los valores individuales y promediales de las mediciones de la demanda química de oxígeno (DQO) a las aguas residuales generadas en el punto de muestreo 3. Se observa además que para cierto tratamiento no se realizó ninguna medida debido a la falta del reactivo.

Tabla.4.23 Resultados del análisis de la DQO, en las aguas residuales del punto 3

DQO	Unidad	mg/l	Resultados de los análisis/Junio-Julio/2007								
			Manabí Activada Química y Térmicamente			Manabí Activada Térmicamente			Chota Activada Térmicamente		
			Inicial	Oxidación H ₂ O ₂	Filtro arcilla	Inicial	Oxidación H ₂ O ₂	Filtro arcilla	Inicial	Oxidación H ₂ O ₂	Filtro arcilla
			Método	APHA 5220	165	165	134	165	---	122	---
Límites permisibles	<120 Emisión <30 Inmisión	165	165	165	165	---	132	---	---	---	
		165	165	160	165	---	165	---	---	---	
		165	---	59	---	---	---	---	---	---	
		165	---	108	---	---	65	---	---	---	
		165	165	165	---	---	59	---	---	---	
		---	---	43	---	---	61	---	---	---	
		---	---	76	---	---	59	---	---	---	
165	---	137	---	---	84	---	---	---			
---	---	120	---	---	73	---	---	---			
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		
PROMEDIO:			165	165	117	165	---	91	---	---	---
X ± ts 95%			0,0	0,0	95,3	0,0	---	84,6	---	---	---

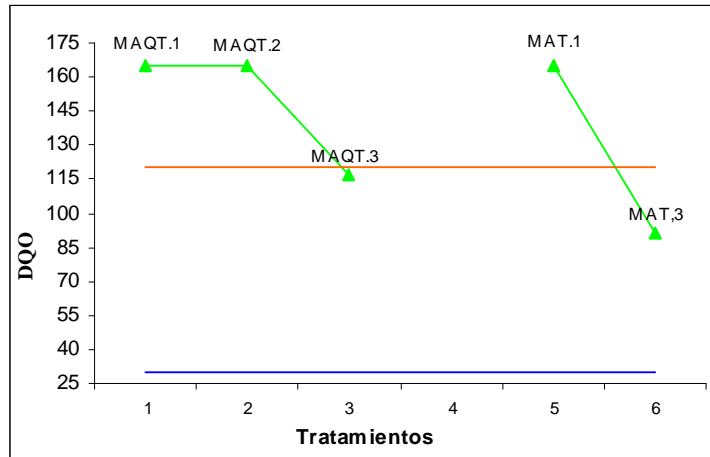


Figura 4.12 Contenido de la DQO del punto 3 con las tres arcillas

- = Límites permisibles para puntos de descarga (emisión)
- = Límites permisibles para puntos de control en el cuerpo receptor (inmisión)
- ▲ = Promedios.
- MAQT. = Manabí activada química y térmicamente.
- MAT. = Manabí activada térmicamente.
- CHT. = Chota activada térmicamente.

La figura 4.12 muestra la variación promedio de la demanda química de oxígeno (DQO), realizando las respectivas mediciones al inicio del proceso, durante la oxidación con peróxido de hidrógeno y después de haber pasado por el filtro de arcilla el agua residual del punto 3. Para Manabí activada química al 10% y térmicamente se logro disminuir en un 29,1% siguiendo con Manabí activada térmicamente la que logro disminuir en un 44,8%, valores que sobrepasan los límites permisibles para punto de control y para el tratamiento con la arcilla de Chota activada térmicamente no se realizaron los análisis por falta de reactivo.

Fenoles

En la tabla 4.24 se presentan los valores individuales y promediales de las mediciones de fenol a las aguas residuales generadas en el punto de muestreo 3.

Tabla.4.24 Resultados del análisis de fenoles, en las aguas residuales del punto 3

Fenoles	Unidad	mg/l	Resultados de los análisis/Junio-Julio/2007								
			Manabí Activada Química y Térmicamente			Manabí Activada Térmicamente			Chota Activada Térmicamente		
			Inicial	Oxidación H ₂ O ₂	Filtro arcilla	Inicial	Oxidación H ₂ O ₂	Filtro arcilla	Inicial	Oxidación H ₂ O ₂	Filtro arcilla
			Método	APHA 5530	5,00	2,40	1,24	2,60	3,00	0,10	1,68
			5,61	4,80	3,18	5,04	4,56	1,71	27,00	24,20	12,15
			14,70	14,40	11,52	8,82	6,00	0,51	40,80	37,60	28,40
			10,70	8,50	6,10	6,03	6,60	0,01	35,10	30,30	26,20
	Límites permisibles	<0,15	2,58	3,66	0,54	2,25	2,16	0,03	15,00	17,25	7,80
			22,00	19,80	11,30	2,16	2,40	0,01	1,15	1,31	0,10
			9,40	8,40	3,90	4,68	4,71	0,11	1,63	2,06	0,04
			5,80	4,70	1,98	19,40	17,10	4,00	2,76	2,34	0,22
PROMEDIO:			9,47	8,33	4,97	6,37	5,82	0,81	15,64	14,66	9,57
X ± ts 95%			13,95	13,24	9,70	12,77	10,64	3,08	36,42	32,64	26,02
Porcentaje Eliminado			100	6,76	47,52	100	8,79	87,28	100	6,27	38,8

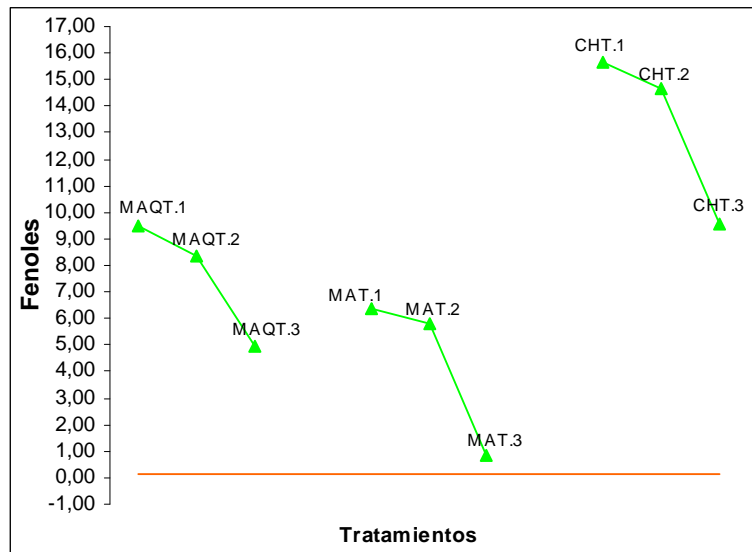


Figura 4.13 Contenido de fenoles en el punto 3 con las tres arcillas

- = Límites permisibles para puntos de descarga (emisión)
- ▲ = Promedios.
- MAQT. = Manabí activada química y térmicamente.
- MAT. = Manabí activada térmicamente.
- CHT. = Chota activada térmicamente.

La figura 4.13 muestra la variación promedio de fenol, para cada una de las tres arcillas seleccionadas en el tratamiento, realizándose las respectivas mediciones al inicio del proceso, durante la oxidación con peróxido de hidrógeno y después de haber pasado por el filtro de arcilla el agua residual del punto 3. Se observa que en relación al contenido del fenol, la calidad del agua en cada tratamiento presenta diferentes porcentajes de eliminación: para la arcilla de Manabí activada térmicamente con el 87,28% siguiendo con los porcentajes de menor eliminación tenemos, a la arcilla de Manabí activada químicamente al 10% y térmicamente con el 47,52%, y Chota activada térmicamente con el 38,8%.

En la tabla 4.25, se presentan los valores promediales de los ensayos realizados al agua residual del tambor de reflujo C-V005 o punto 3, con cada uno de las tres arcillas seleccionadas para el tratamiento en la Refinería Amazonas.

Tabla 4.25. Resumen de los valores promedio de los 3 tratamientos

Parámetro	Límites permisibles	MAQT			MAT			CHT		
		Inicial	Oxidación H2O2	Filtro arcilla	Inicial	Oxidación H2O2	Filtro arcilla	Inicial	Oxidación H2O2	Filtro arcilla
pH	5<pH<9 6<pH<8	6,26	7,59	6,72	6,14	7,78	7,39	6,2	7,73	7,02
Conductividad eléctrica	<2500 <170	1695	1602	2149	1372	1201	1397	1372	1228	1257
Turbidez		127	156	8	26	24	4	55	43	7
Hierro		24,25	24,95	0,49	5,04	5,05	0,04	7,93	7,69	0,05
DQO	<120 <30	165	165	117	165	---	91	---	---	---
Fenoles	<0,15	9,47	8,33	4,97	6,37	5,82	0,81	15,64	14,66	9,57
Eliminación de fenoles		100	6.76	47.52	100	8.79	87.28	100	6.27	38.8

La calidad del agua en relación a los valores de pH, para los tres tratamientos se encuentra dentro de los límites permisibles para puntos de descarga y control, la conductividad eléctrica presenta valores superiores a los permisibles para el punto de control necesitando de un proceso que ayude a disminuir la concentración a límites permisibles, la turbidez y el hierro después de haber realizado el tratamiento con cada una de las arcillas seleccionadas han logrado disminuir las

concentraciones iniciales a valores muy bajos, la demanda química de oxígeno para los dos tratamientos presenta límites superiores a los permisibles necesitando de un proceso que ayude a disminuir la concentración a límites permisibles, los fenoles presentan en los tres tratamiento disminuciones considerables para la arcilla de Manabí activada térmicamente con el 87,28% siguiendo con los porcentajes de menor eliminación tenemos, a la arcilla de Manabí activada químicamente al 10% y térmicamente con el 47,52%, y Chota activada térmicamente con el 38,8%.

De los resultados obtenidos en la presente investigación se obtiene las siguientes conclusiones:

- Realizado el diagnóstico de la calidad de las aguas residuales de los 6 puntos de muestreo ubicados en la figura 3.2, se determino que las aguas residuales generadas en un promedio de 20 litros/minuto en el tambor de reflujó CV-005 o punto 3, no reciben ningún tipo de tratamiento encontrándose en este la mayor presencia de fenol 16.25 mg/l. valor que sobrepasa el límite máximo permisible que es de 0.15 mg/l. establecido en el Reglamento Ambiental para Operaciones Hidrocarburíferas (RAOH). Condiciones que nos permitió aplicar el proceso de tratamiento investigado y comprobar la eficiencia de las arcillas.
- Las aguas residuales generadas en los diferentes procesos operativos de refinación presentan cantidades de fenoles que varían entre 0,21 a 16,3 mg/l, sobrepasando el límite máximo permisible de 0,15 mg/l, hasta en 109 veces.
- Los ensayos combinados de: aireación, con un flujo continuo de 15 psi., oxidación con peróxido de hidrógeno (2 ml) y agitación de 30 a 40 r.p.m. durante treinta minutos, disminuyen el contenido de fenoles entre 6,3 a 8,8 %.
- Los ensayos realizados en la planta piloto lograron disminuir el contenido de fenoles en porcentajes variables según el tipo de arcilla utilizada en el filtro y el proceso de activación seguido, obteniéndose un 87,28% de disminución con la arcilla de Manabí activada térmicamente seguida por la arcilla de Manabí activada química al 10% y térmicamente con el 47,52%, y Chota activada térmicamente con el 38,8%.
- Siendo este ensayo preliminar se necesita ampliar y profundizar con un mayor número de pruebas más selectivas y probar otros materiales como

la zeolita generando de esta manera procesos alternativos de tratamiento para aguas residuales que presentan diferentes tipos de contaminantes.

- Los resultados de la planta piloto nos permite extrapolar en un diseño de instalaciones básicas para el tratamiento de 1 m³/h de estas aguas. (ver anexo 5).

Se sugieren las siguientes recomendaciones:

- Determinada la calidad de las aguas residuales generadas en el Tambor de reflujo CV-005 o punto 3, se recomienda que esta agua sea inyectada a la planta donde recibirá el respectivo tratamiento físico-químico.
- Recuperar la eficiencia de las operaciones de la planta de tratamiento de la Refinería Amazonas 2.
- Dado el caso de la implementación del proceso de tratamiento de fenoles, deberá establecerse un programa de monitoreo constante y periódico para verificar la saturación de las arcillas y reactivarlas térmicamente, para obtener resultados bajo el límite permisible.
- Será necesario realizar ajustes posteriores, tanto en el proceso como en los materiales usados para conseguir que la concentración de fenoles en las aguas residuales de la refinería llegue a valores que permitan su descarga al entorno.
- Utilizar la información generada en esta investigación para nuevos estudios o aplicaciones a realizarse con estas arcillas que presentan características propias para ser incorporadas a tratamientos con similares fines.

El Complejo Industrial Shushufindi cuenta con dos refinerías, Amazonas 1 y Amazonas 2, que procesan diariamente 20.000 barriles de petróleo, generando, a más de gasolina y diesel, una gran cantidad de residuos líquidos y gaseosos. Las aguas residuales generadas en el proceso de refinación del crudo contienen diferentes tipos de contaminantes que ocasionan problemas graves al ambiente, tanto por su toxicidad para las personas como por sus efectos sobre suelos, aguas, plantas y animales. Dichas aguas se descargan al entorno con especies contaminantes que alcanzan valores superiores a los establecidos por la Dirección Nacional de Protección Ambiental (DINAPA) y el Reglamento de Operaciones Hidrocarburíferas

El tratamiento que actualmente se da a estas aguas residuales no consigue eliminar o disminuir la concentración de fenoles a límites permisibles. Precisamente este estudio tuvo como objetivo desarrollar un proceso para disminuir la concentración de fenoles.

Para ello, en primer lugar, se midió la concentración de fenoles en las aguas producidas en cada etapa del proceso, encontrándose que variaba entre 0.21 y 16.25 mg/l (límite máximo permitido: 0.15) y que se generaba un promedio de 20 L / minuto de aguas residuales. A partir de esta información se definió un proceso de tratamiento basado en el uso de peróxido de hidrógeno y de arcillas activadas para extraer y oxidar a los fenoles contenidos en esta agua. Se seleccionaron dos arcillas bentónicas (una proveniente de Manabí y otra, del Chota) que contenían andesita, moscovita y montmorillonita, y a las que se purificó y activó térmica y químicamente (con Al^{3+} , Cu^{2+}). A continuación se realizaron algunas pruebas preliminares para comprobar el funcionamiento de las arcillas y una vez confirmada su capacidad de retención y/u oxidación de los fenoles, se las utilizó para construir un filtro que luego sería incorporado como un componente de la planta piloto que a continuación se diseñó y construyó. Esta planta consta de las siguientes unidades: aireación con flujo de aire, oxidación con peróxido y agitación, tanque de homogenización y filtro de arcillas activadas y fue utilizada en la refinería para tratar las aguas provenientes del tambor de reflujo CV-005,

que eran la de mayor contenido de fenoles. Se encontró que en la unidad de oxidación con peróxido, el contenido de fenoles disminuía en un valor promedio del 7.2%; mientras que en los filtros de arcilla las disminuciones variaba entre el 38.8% (arcilla del Chota activada térmicamente); el 47.5% (arcilla de Manabí con activación química y térmica); y, el 87.3% (arcilla de Manabí con activación térmica).

La sumatoria de los porcentajes de extracción en las unidades de oxidación y filtración, disminuye sustancialmente el contenido de fenoles y los acerca a los límites permitidos. Será necesario realizar ajustes posteriores, tanto en el proceso como en los materiales usados para conseguir que la concentración de fenoles en las aguas residuales de la refinería llegue a valores que permitan su descarga en los cuerpos receptores del entorno.

The Industrial Complex Shushufindi counts on two refineries, Amazon 1 and Amazon 2, that process 20,000 petroleum barrels daily, generating, to more of gasoline and diesel engine, a great amount of liquid and gaseous residues. The waste waters generated in the process of refinement of the crude one contain different types from polluting agents that cause serious problems to the atmosphere, as much by their toxicity for the people like by their effects on grounds, waters, plants and animal. These waters unload to the surroundings polluting species that reach values superiors to established by the National Direction of Protección Ambiental (DINAPA) and the Regulation of Hidrocarburíferas Operations

The treatment that at the moment occurs to this waste water is not able to eliminate or to diminish the concentration of phenols to permissible limits. Indeed this study had like objective to develop a process to diminish the concentration of phenols.

For it, first of all, the concentration of phenols in waters produced in each stage of the process was moderate, being that it varied between 0,21 and 16,25 mg/l (allowed maximum limit: 0.15) and that was generated an average of 20 Ls/minute of waste waters. From this information a process of treatment based on the activated clay and hydrogen peroxide use was defined to extract and to oxidize to the phenols contained in this water. Clays selected two bentoníticas (originating of Manabí and a other, of the Chota) that contained andesite, moscovita and montmorillonita, and to which it was purified and it activated thermal and chemically (with Al^3 , Cu^2). Next some preliminary tests to verify the operation of clays and once confirmed its capacity of retention y/u oxidation of the phenols, was used to construct them a filter that soon would be incorporated as were realised a component of the pilot plant that next was designed and constructed. This plant consists of the following units: ventilation with oxidation, air flow with peroxide and agitation, tank of homogenization and activated clay filter and was used in the refinery to deal with the originating waters the ebb tide drum CV-005, that were the one of contained major of phenols. One was that in the oxidizer unit

with peroxide, the content of phenols diminished in a value average of 7.2%; whereas in the clay filters the diminution varied between the 38,8 % (clay of the activated Chota thermally); the 47,5 % (clay of Manabí with chemical and thermal activation); and, the 87,3 % (clay of Manabí with thermal activation).

Sumatoria of the percentage of extraction in the filtration and oxidizer units, diminishes the content of phenols substantially it approaches and them the allowed limits. It will be necessary to realise later adjustments, as much in the process as in the used materials to obtain that the concentration of phenols in waste waters of the refinery arrives at values that allow their unloading in the receiving bodies of the surroundings.

CITAS BIBLIOGRAFICAS

- **ABRUS INGENIERÍA Y MEDIO AMBIENTE CÍA. LTDA.** 2004 Diagnóstico y Plan de Manejo Ambiental del Complejo Industrial Shushufindi (CIS).
- **ALBUJA, L.** 1999. Murciélagos del Ecuador, 2da edición, Cicetronic Cía. Ltda. Offset Quito, Ecuador, 288 sp., 19 lám, 52 figs. Y 93 mapas.
- **ALZATE, S., RAFAEL, A., BOTERO, M., CARLOS, A.,** Algunas Técnicas usadas en el Tratamiento de Aguas Residuales Fenólicas. Revista Departamento de Ciencias Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Junio, 20-29, 2000.
- **APHA, AWWA.** 1989. Aguas y aguas de desecho. México. Editorial Interamericana.
- **ARENA, J.,** Poisoning, Toxicology, Symptoms, Treatments 3ra Ed., American lectures series, 1973.
- **BARRAULT, J.; ABDELLAOUI, M.; BOUCHELLE, C.; MAJETÉ, A.; TATIBOUET, J.M.; LOULOU, A.; PAPAYANNAKOS, N.; GANGAS, N.** Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. Applied Catalysis B: Environmental. V. 27. p L225-L230. 2000.
- **CASTRO, F.H.** 1999. Universidad Nacional Federico Villarreal Facultad de Ingeniería Industrial y de Sistemas. Lima-Perú. Documento disponible en: <http://www.alipso.com/index.php>.
- **CAREY, F.A.** Phenols; parte de: Organic Chemistry 55th ed. By, On-Line Learning Center, University of Calgary. Documento disponible en: <http://www.chem.ucalgary.ca/courses/351/Carey5th/Ch24/ch24-1.html>.
- **CRITES, R.; y TCHOBANOGLIOUS, G.** 2000. Sistemas de Manejo de Aguas Residuales para Núcleos Pequeños y Descentralizados. Ed. Por Emma Ariza H. Colombia. Tomo 1, 1043 pp.
- **DAZA, C.** Estudio del efecto de la temperatura de hidrólisis y la relación Al-Cu en la modificación de una bentonita colombiana. Tesis de pregrado. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. 2003.
- **DAZA, C., MORENO, S., MOLINA, R.,** Bentonita Colombiana modificada con Al-Cu para la oxidación de fenol en medio acuoso diluido, 2004.

- **DREISBACH, R.**, Hanbook of poisoning: prevention, diagnosis, and treatment, Lange Medical Publications (Estados Unidos), 1980.
- **FAYAD, J.H.** "Evaluación de arcillas activadas como adsorbentes de efluentes industriales con contenido de cromo". Tesis de grado, UNI, 1998.
- **GÓMEZ, M. Y GONZÁLES, L.** Remoción de fenoles de las aguas de producción en los campos Trinidad y Barquerena. Trabajo dirigido de grado, Universidad Nacional sede Medellín, 1998.
- **GIL, A.; GANDÍA, L.** Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. *Catalysis Reviews*. V. 42. p. 145-212. 2000.
- **GUARÍN, L. Y ROMÁN, L.** Estudio cinético de la degradación del fenol por oxidación química con peróxido de hidrógeno catalizada con luz ultravioleta. Trabajo dirigido de grado, Universidad Nacional sede Medellín, 1997.
- **GIL, L. H.**, "Degradación biológica del fenol por lodos activados: respuesta del sistema al incremento de carga" *DYNA Revista Facultad de Minas*, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, N.125, 36-40, Julio 1998.
- **GARCÍA J., DIEZ F.**, Métodos Alternativos para el tratamiento de efluentes fenólicos industriales. *Ingeniería Química (Madrid)*, 151-157, Enero 1989.
- **HOYOS B.**, "Recuperación de fenol de aguas residuales industriales por tratamiento con NaCl" *DYNA Revista Facultad de Minas*, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, N.139, 25-34, Julio 2003.
- **HAZARD, R.** 1989. Fuente: SAX/LEWIS. *Dangerous properties of industrial materials*. Seventh edition. Van Nostrand Reinhold.
- **JUAN J. BRAVO S., SONIA A. GIRALDO, ARISTÓBULO CENTENO Y EDGAR PÁEZ MOZO.** Centro de Investigaciones en Catálisis. Universidad Industrial de Santander A.A. 678, Bucaramanga, Colombia. E-mail: mahepica@uis.edu.com.
- **JONES, S.L.** *Catalysis Today*. 1988, 2, 209-212.
- **JANSSON, C.R.** (1992) *Water Research Journal Canada*, 27, pp. 185-201.

- **JURÁN, J., GODFREY, A., HOOGSTOD, R., SCHILLING, E.**, Manual de Calidad de Jurán, quinta edición 2001.
- **KATHERINE, C.** EL Petróleo y la Petroquímica - ilustrados.com.
- **KOBELCO.** 1987. Corporación Estatal Petrolera Ecuatoriana. Planta Refinería Amazonas Manual de Operaciones. Japan.
- **KULKARNI, U.S.;** Dixit, S.G. Ind. Eng. Chem. Res. 1991, 30, 1916-1920.
- **LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, A.**, Photochemical Processes for Water Treatment, Chem. Rev., 93 671-698, 1993.
- **LUCK, F.** Wet air oxidation: past, present and future. Catalysis Today. V. 53. p 81-91. 1999.
- **LITTER, M.** "Farmacología: experimental y Clínica", 7ed, Ateneo (Argentina), 1986.
- **MOLINA, R.; MORENO, S.; PONCELET, G.** La catálisis y su impacto en el desarrollo de la sociedad. Innovación y ciencia. V. VI. No. 1. p 34-42. 1997.
- **MORRISON, R.** 1990. Química Orgánica. Addison -Wesley (México).
- **MONTERROZA, A. Y VANEGAS, Y.** Desfenolización de aguas residuales por vía electroquímica. Trabajo dirigido de grado, Universidad Nacional sede Medellín, 2000.
- **MORENO, S.; SUN KOU, R.; MOLINA, R.; PONCELET, G.** Al-, Al-Zr, and Zr-pillared montmorillonites and saponitas: preparation, characterization and catalytic activity in heptane hydroconversion. Journal of Catalysis. V. 182. p 174-185. 1999.
- **MONTERROZA R. ÁLVARO D.** Desfenolización de Aguas Residuales por vía Electroquímica [Trabajo Dirigido de Grado]. WA: Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2000.
- **OMS,** Phenol, IPCS Environmental Health Criteria, No 161, 1994.
- **ORTIZ, G. Y PARRA, A.** Degradación de fenoles mediante fermentación anaeróbica en dos etapas. Trabajo dirigido de grado. Universidad Nacional sede Medellín, 2000.
- **PROTECCIÓN AMBIENTAL** y seguridad industrial – CIS.

- **PINEDA, S. Y LOZADA, D.** Recuperación de fenol de agua residual industrial de la empresa INTERQUIM S.A. mediante extracción líquido-líquido. Trabajo dirigido de grado, Universidad Nacional sede Medellín. 1993.
- **ROSERO, N.** 2004. Analizar los procesos de contaminación hídrica producidos por la Planta de Gas Shushufindi durante su actividad y plantear una propuesta para la reducción de fenoles en los efluentes. Tesis de Ingeniería en Medio Ambiente, Quito, Universidad Central del Ecuador.
- **RODIER, J.** 1998. Análisis de las aguas. Editorial OMEGA. S.A., Barcelona, España.
- **RAMÍREZ, J. Y VILLA, D.** Eliminación de fenoles de aguas residuales por adsorción en carbón activado. Trabajo dirigido de grado, Universidad Nacional sede Medellín, 1993.
- **SOUZA SANTOS, P.,** "Tecnología de Argilas", 1975, Ed. Univ. Sao Paulo.
- **SAPAG, K; MENDIOROZ, S.** "Synthesis and Characterization of Micro-Mesoporous Solids. Pillared Clays". Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects, Vol. 188 No 3 , 2001, P. 141-149.
- **SUN KOU, M.R.** Revista de Química. 2000, Vol XIV, N°2, 177-189.
- **SUNDSTROM, D., WEIR, B., BARBET, T., KLEI, H.,** Destruction of Pollutants and Microorganisms in Water by UV Light and Hydrogen Peroxide Sundstrom, Water Poll. Res. J. Canada 27, 57-58, 1992.
- **TOXICIDAD DE COMPUESTOS ORGÁNICOS.** Documento disponible en: <http://www.epa.gov>. Environmental Protection Agency.
- **UOP, Inc.** 1978. Manual de Entrenamiento. Tratado de Tyro. Impreso en U.S.A.
- <http://www.protocolidaagua.pdf>

ANEXOS