

Estudio de la viabilidad técnica para la aplicación del método Fenton en sustancias susceptibles a oxidación y estabilizantes contenidos en lodos base agua provenientes de actividades petroleras gestionados en la planta de tratamiento Solam S.A.S. ubicada en Río de Oro – Cesar

Ferney Sepúlveda Avila

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero Químico

Modalidad práctica empresarial

Directora

Luz Marina Ballesteros Rueda

Doctora en Electroquímica, Ciencia y Tecnología

Tutor

José Javier Cabrera Cabrera

Especialista en Ingeniería Ambiental

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2024

Agradecimientos

Primero doy gracias a Dios y Virgen María por darme la bendición de llegar hasta este punto en mi vida y carrera profesional.

Gracias infinitas a mis padres que son la base fundamental de mis logros y avances. A mi madre, María Stella Avila, que encomendándome en sus oraciones desde la distancia me cuidaba y por la gran paciencia. A mi padre, Hugo Sepúlveda, por su esmero en apoyarme en mi crecimiento profesional brindándome lo que estuviera a su alcance. A mi hermano, Andrés Camilo, que intrínsecamente es mi fuerza de empuje a seguir creciendo. A mi novia, por su apoyo en momentos difíciles.

A mis compañeros de carrera, especialmente a Andrea Martínez, muchas gracias por brindarme tu confianza y amistad. A Beto, compa inesperado que me dio la U. y demás compañeros con los cuales tuve la grata oportunidad de compartir.

A los diferentes profesores que tuve a lo largo de mi carrera profesional, los cuales aportaron su grano de arena en mi formación profesional; especialmente a mi directora Luz Marina, gracias por la paciencia y apoyo en este proyecto de grado que sin ella no hubiese sido posible este logro. Y a la profe Diana Duarte que me aguantó durante mucho tiempo.

A mi alma mater, la Universidad Industrial de Santander, por permitirme dar este gran paso a nivel educativo y los buenos momentos que viví en ella.

Y, por último, pero no menos importante, a todos mis compañeros Solam S.A.S que abrieron las puertas de su empresa y dejaron que perteneciera a ella. Y especialmente al ing. José Javier por su apoyo como tutor para el desarrollo de este trabajo.

Gracias totales.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	9
1. Objetivos.....	11
1.1 Objetivo General.....	11
1.2 Objetivos Específicos.....	11
2. Marco Conceptual.....	12
3. Metodología	21
3.1 Condiciones de Experimentación Fenton	22
3.2 Diseño Experimental.....	23
4. Análisis de Resultados	25
4.1 Procedimiento Actual.....	25
4.2. Caracterización Inicial	28
4.3 Demanda Química de Oxígeno.....	28
4.4 Turbidez	37
5. Conclusiones	40
Recomendaciones	41
Referencias Bibliográficas	42
Apéndices.....	46

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Parámetros fisicoquímicos y valores máximos permisibles en los vertimientos puntuales de aguas residuales no domésticas para el sector de la producción de hidrocarburos	21
Tabla 2. Factores seleccionados y niveles respectivos para el diseño de experimentos	22
Tabla 3. Resumen del diseño de experimentos	23
Tabla 4. Valores de parámetros de control en el tratamiento de biorremediación realizado en la planta Solam S.A.S. con sus respectivos límites máximos permisibles	27
Tabla 5. Parámetros iniciales de los lodos de perforación previo al tratamiento Fenton	28
Tabla 6. Demanda Química de Oxígeno en ppm O ₂ de los lodos de perforación en base agua después del proceso de Fenton.....	29
Tabla 7. Análisis de varianza (ANOVA)	31
Tabla 8. Porcentaje de remoción de DQO de lodos en base agua después del proceso Fenton ...	36
Tabla 9. Turbidez presentada en NTU para los lodos en base agua después del proceso Fenton	37
Tabla 10. Porcentaje de remoción de los sólidos suspendidos para los lodos en base agua después del proceso Fenton	38
Tabla 11. Tabla ANOVA	47

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Esquema general del recorrido realizado por los fluidos en el campo de perforación..	13
Figura 2. Diferentes categorías de fluidos de perforación usados en la industria petrolera	14
Figura 3. Diagrama de flujo de la metodología llevada a cabo durante la práctica empresarial ..	21
Figura 4. Espectrofotómetro portátil DR1900 HACH utilizado para las pruebas de DQO.....	24
Figura 5. Turbidímetro HI 93703 de HANNA Instruments usado para las pruebas de turbidez .	25
Figura 6. Interacción para DQO con medias ajustadas frente al pH y concentración de hierro...	32
Figura 7. Interacción para DQO con medias ajustadas frente al pH y la concentración de peróxido de hidrógeno.....	33
Figura 8. Interacción para DQO con medias ajustadas frente a la concentración de hierro y la concentración de peróxido de hidrógeno	33
Figura 9. Efectos principales para el DQO frente al factor pH.....	34
Figura 10. Efectos principales para el DQO frente a la concentración de hierro	34
Figura 11. Efectos principales para el DQO frente a concentración de peróxido de hidrógeno ..	35

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Análisis de Varianza ANOVA.....	46

Resumen

Título: Estudio de la viabilidad técnica para la aplicación del método Fenton en sustancias susceptibles a oxidación y estabilizantes contenidos en lodos base agua provenientes de actividades petroleras gestionados en la planta de tratamiento Solam S.A.S. ubicada en Río de Oro – Cesar.*

Autor: Ferney Sepúlveda Avila.**

Palabras Clave: Método Fenton, lodos de perforación, DQO.

Descripción: Este proyecto se centra en definir la viabilidad técnica que puede tener la aplicación del proceso de oxidación avanzada Fenton en el tratamiento de sustancias susceptibles a oxidación y de estabilizantes que están presentes en lodos de perforación base agua producidos en los campos de exploración en la zona del municipio de San Martín – Cesar, analizando la influencia y comportamiento de las variables pH, concentración de sales de hierro y concentración de peróxido de hidrógeno sobre el DQO y la turbidez como variables de respuesta. El análisis se realiza por medio de un diseño experimental factorial completo de 3 factores y diferentes niveles con el fin de conocer la interacción de cada uno de estos.

Para el caso de la remoción de la DQO y la turbidez, se obtuvieron valores de alrededor del 90% con los niveles de pH estudiados. También se observa una mayor influencia del pH frente al DQO versus las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno. Finalmente, con base en el análisis de datos obtenidos en este trabajo y la operatividad de la empresa, la metodología Fenton presenta una viabilidad positiva para ser implementada en el tratamiento de los lodos de perforación base agua.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: Luz Marina Ballesteros Rueda, Doctora en electroquímica ciencia y tecnología. Tutor: José Javier Cabrera Cabrera, Especialista en Ingeniería Ambiental.

Abstract

Title: Technical feasibility study for the application of the Fenton process in substances susceptible to oxidation and stabilizers contained in water-based drilling muds from oil activities managed at Solam S.A.S. treatment plant located in Río de Oro – Cesar*

Author: Ferney Sepúlveda Ávila**

Keywords: Fenton process, drilling mud, COD.

Description: This project aims to define the technical feasibility of applying the Fenton advanced oxidation process on the treatment of substances susceptible to oxidation and stabilizers found in water-based drilling muds produced in the oil fields at the municipality of San Martín – Cesar, by analyzing the influence and behavior of variables such as pH, iron salts concentration and hydrogen peroxide concentration on Chemical Oxygen Demand (COD) and turbidity: the response variables. The analysis is carried out through a complete factorial experimental design of 3 factors and different levels in order to know the interaction of each one of them.

In the case of COD and turbidity removal, values of around 90% were obtained with the pH levels studied. A greater influence of pH on COD vs. iron and hydrogen peroxide concentrations is also observed. Lastly, based on the analysis of data obtained in this work and the operations of the company, the Fenton methodology presents a positive feasibility to be implemented in the treatment of water-based drilling muds.

* Degree Work

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Advisor: Luz Marina Ballesteros Rueda, PhD in Electrochemistry, Science & Technology. Tutor: José Javier Cabrera Cabrera, Specialist in Environmental Engineering.

Introducción

A medida que evolucionan las técnicas de extracción de petróleo a lo largo de los años, la complejidad inherente a este proceso se intensifica, requiriendo métodos y herramientas cada vez más sofisticados. Este desafío se refleja también en los fluidos de perforación, conocidos como lodos de perforación, los cuales incorporan una variedad de compuestos esenciales para desempeñar sus funciones. Dichos compuestos son meticulosamente adicionados conforme a la formulación establecida por el ingeniero de lodos, responsable en los campos de extracción, adaptándose a las particularidades de cada terreno y a la fase específica de perforación. Sin embargo, muchos de estos componentes no son ambientalmente amigables; por eso, existe una serie de regulaciones ambientales donde se enmarcan unos parámetros con límites de valores máximos que deben tener los lodos de perforación luego de su respectivo tratamiento. Entre estos se encuentra el Decreto 4741 (2005), emitido por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, “por el cual se reglamenta parcialmente la prevención y el manejo de los residuos o desechos peligrosos generados en el marco de la gestión integral”; la Resolución 631 (2015), emitida por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, “por la cual se establecen los parámetros y los valores máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones”, entre otras.

Solam S.A.S. es una organización empresarial privada regional que nace en 2018 gracias a un grupo de socios que vieron la oportunidad de cubrir la necesidad que ofrecía el mercado laboral de la región frente a las operaciones de exploración, perforación y producción de petróleo. Solam ofrece servicios técnicos especializados en ingeniería y saneamiento ambiental enfocados en la industria petrolera, con experiencia en el sector del tratamiento y disposición final de aguas

industriales, lodos y cortes de perforación. Asimismo, se encarga del almacenamiento, tratamiento y disposición final de residuos sólidos y líquidos procedentes de operaciones en campos de producción de hidrocarburos. Solam S.A.S. se destaca por su compromiso ambiental, como lo refleja su lema “Solam SAS, un compromiso ambiental”. Poseen licencia ambiental expedida por CORPOCESAR y operan una planta de tratamiento en el corregimiento del Marqués, municipio de Río de Oro, Cesar.

A pesar de estos esfuerzos, la falta de conocimiento en las formulaciones de los lodos de perforación y las dificultades asociadas al tratamiento de este material mediante métodos convencionales, como la biorremediación o inmovilización y estabilización, generan obstáculos significativos. Esto conlleva a que la empresa incurriera en costos adicionales al tener que realizar retratamientos. Por ende, este trabajo propone abordar dicha problemática mediante la implementación de un proceso de oxidación avanzada (POA), específicamente el método Fenton. El objetivo es reducir o eliminar las sustancias susceptibles a oxidación presentes en el lodo, realizando pruebas adicionales de floculación y coagulación para enfrentar los estabilizantes contenidos. De esta manera, se busca determinar la viabilidad de utilizar esta metodología como una alternativa eficaz en la degradación de sustancias susceptibles a oxidación y estabilizantes contenidos en los lodos de perforación.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Definir preliminarmente la viabilidad técnica del método Fenton para la reducción de sustancias susceptibles a oxidación y de estabilizantes contenidos en lodos de perforación base agua generados por la actividad petrolera y gestionados en Solam S.A.S.

1.2 Objetivos Específicos

Identificar la problemática y procedimiento de tratamiento de los lodos de perforación base agua ejecutado actualmente en la planta Solam S.A.S.

Evaluar el efecto del pH, concentración de oxidante y sales de hierro en la degradación de sustancias susceptibles a oxidación y estabilizantes contenidos en lodos de perforación base agua provenientes de la actividad de perforación mediante la ejecución del proceso Fenton y el monitoreo de parámetros de control establecidos.

2. Marco Conceptual

Según el Schlumberger Energy Glossary, los fluidos o lodos de perforación se definen como diversidad de fluidos, ya sean líquidos o gaseosos, así como mezclas que incluyen fluidos y sólidos, tales como “suspensiones de sólidos, mezclas y emulsiones de líquidos, gases y sólidos, utilizados en operaciones de perforación de pozos de sondeo en la tierra” (SLB Energy Glossary, 2012, párr. 1).

Los fluidos de perforación juegan un papel crucial en las operaciones de perforación; principalmente se encargan de transportar a superficie los recortes sólidos de roca generados por la broca. Además, debe satisfacer otras necesidades como se describe en el manual de procesamiento de fluidos de perforación de la American Society of Mechanical Engineers [ASME] (Growcock & Harvey, 2005):

- Controlar la presión de formación y mantener la estabilidad del pozo.
- Sellar las formaciones permeables.
- Enfriar, lubricar y apoyo al conjunto de perforación.
- Minimizar el daño del depósito.
- Controlar la corrosión.
- Minimizar el impacto al medio ambiente.

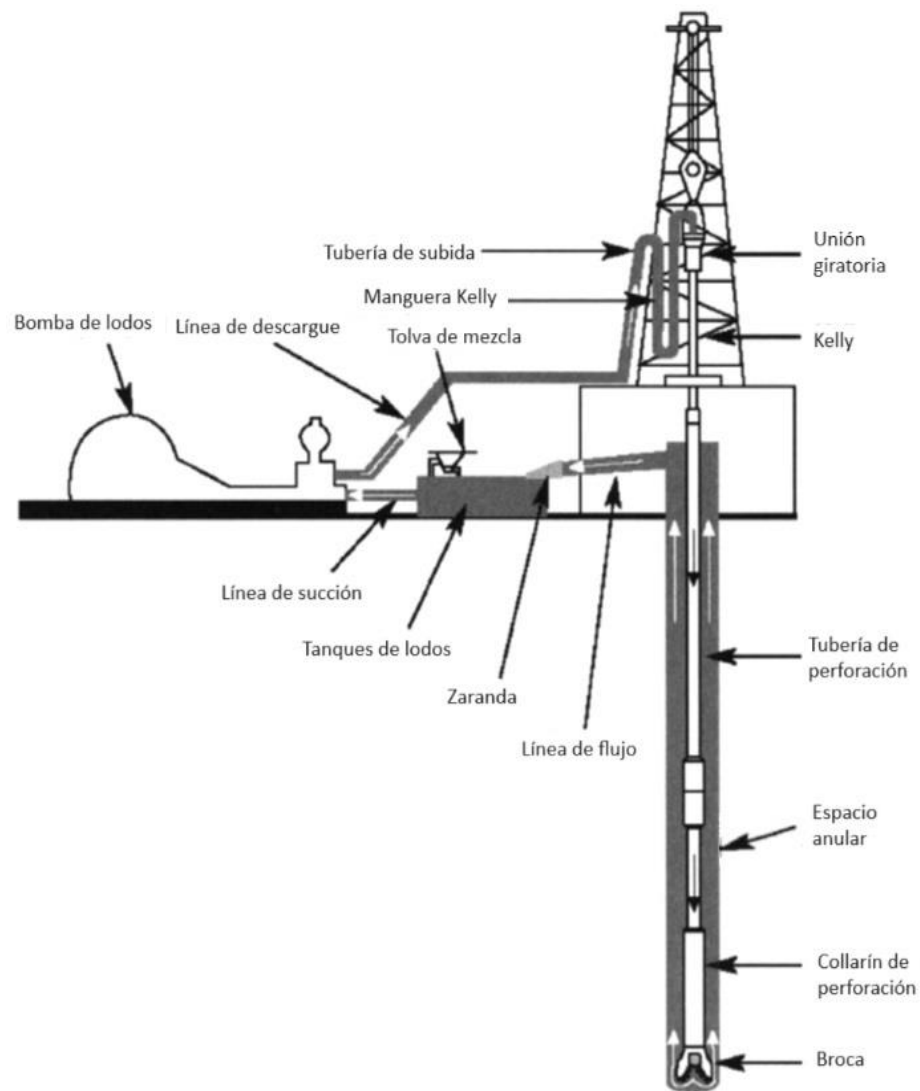
En la Figura 1 se puede apreciar el recorrido general que realizan los fluidos de perforación para cumplir con sus objetivos en la operación de extracción. De la misma manera, se observan los equipos por los cuales pasan estos lodos.

Habitualmente, los fluidos de perforación se pueden clasificar en 3 tipos, partiendo del fluido base que se utilice en su preparación, ya sea que se encuentre en fase gaseosa (aire, espumas), acuosa (agua) o no acuosa (aceite, polímeros, entre otros) (Ortiz Valbuena, 2016). Sin

embargo, hay otros autores como Sierra y Salazar (1999) que proponen un tipo de clasificación más específica como la mostrada en la Figura 2.

Figura 1

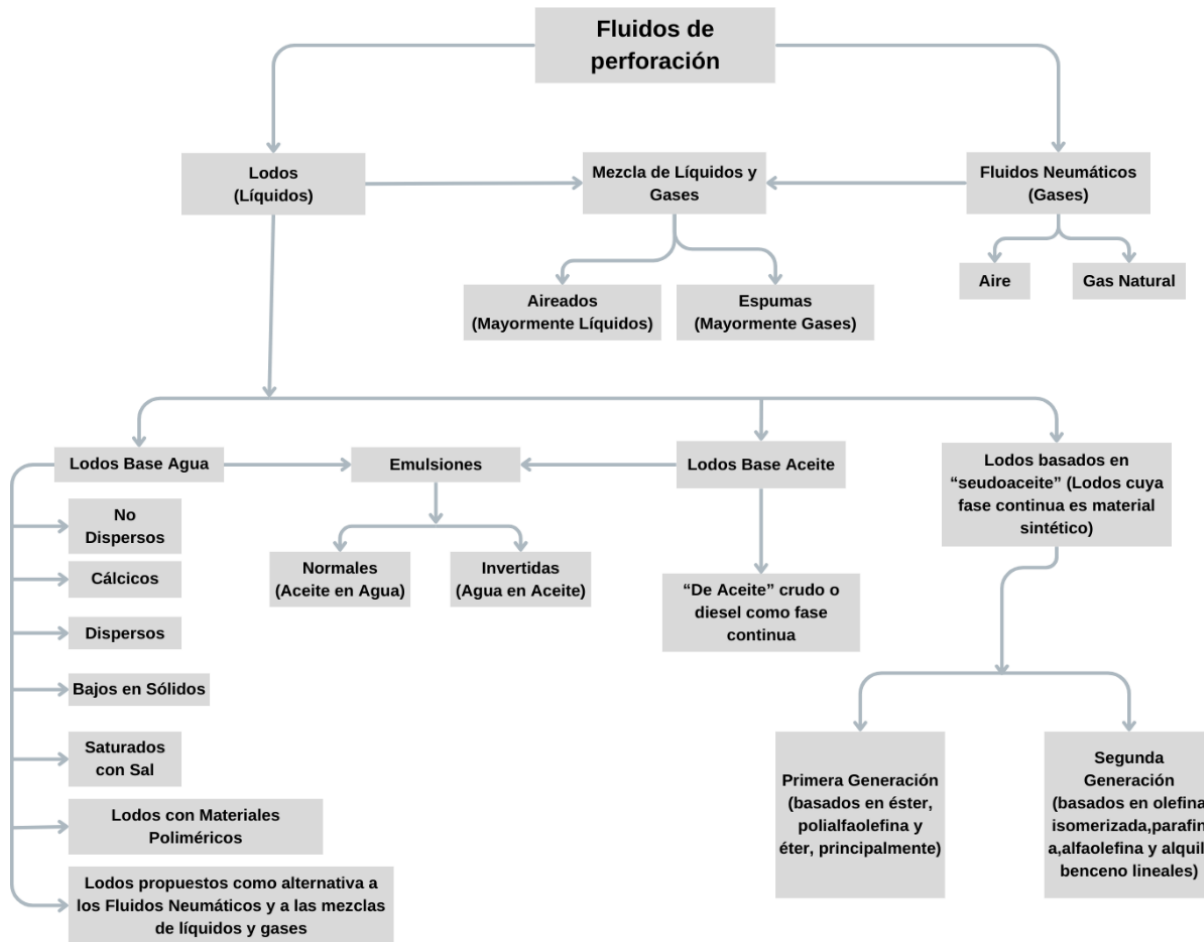
Esquema general del recorrido realizado por los fluidos en el campo de perforación



Nota. Adaptado de Growcock & Harvey (2005).

Figura 2

Diferentes categorías de fluidos de perforación usados en la industria petrolera



Nota. Adaptado de Sierra y Salazar (1999).

La gran mayoría de las operaciones de perforación a nivel mundial emplean lodos formulados a base de agua, según señala Arévalo Peña (2018) en su investigación sobre la valoración de alternativas de tratamiento de fluidos de perforación en la industria petrolera. Esta preferencia se atribuye al impacto ambiental significativo asociado con el uso de lodos de base. La selección del fluido de perforación es un proceso de considerable complejidad, ya que implica la consideración de múltiples criterios como la seguridad, requisitos técnicos, económicos y ambientales (Ismail et al., 2017).

Solam S.A.S. se destaca por su capacidad y equipamiento de vanguardia; se posiciona como líder en la recepción de diversos tipos de lodos. No obstante, cabe resaltar que la mayor afluencia corresponde a los lodos base agua, dada su amplia utilización en las operaciones del entorno industrial.

La ejecución de la presente práctica se enfoca exclusivamente en los lodos base agua, subrayando la capacidad especializada de Solam S.A.S. para gestionar de manera eficiente este tipo de residuo. Una premisa fundamental que guía el presente trabajo es el porcentaje de humedad con el que son recibidos estos residuos; se requiere un mínimo del 90% de humedad para permitir una investigación exhaustiva sobre la viabilidad de la aplicación del proceso de oxidación avanzada (POA) Fenton. Este enfoque estratégico refleja el compromiso de Solam S.A.S. con la eficiencia y la innovación en la gestión de lodos, garantizando resultados óptimos en la aplicación de tecnologías avanzadas.

En el ámbito del tratamiento de residuos, los métodos de oxidación directa son considerablemente utilizados para la degradación de sustancias biorrefractarias (Babuponnusami & Muthukumar, 2014). No obstante, la prominencia de los POA en esta industria se ha consolidado debido a su destacada eficiencia.

La literatura técnica aborda extensamente los POA, y dentro de estos, el proceso Fenton se destaca por su eficacia en la descontaminación de aguas residuales (Babuponnusami & Muthukumar, 2014). Este método ha ganado reconocimiento significativo en la industria gracias a su capacidad para abordar de manera efectiva la degradación de contaminantes, posicionándose como una alternativa destacada en el tratamiento de efluentes industriales.

El proceso Fenton fue descrito por primera vez en 1894 por el químico Henry J. Fenton cuando descubre que el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) puede activarse con sales de hierro (Fe)

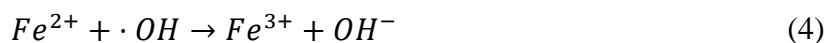
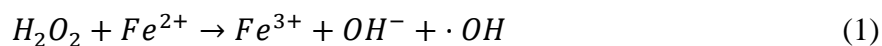
liberando el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) (Pignatello et al., 2006). Debido al considerable potencial de oxidación inherente al radical generado en el proceso Fenton, se obtiene un recurso valioso para la aplicación en tratamientos de residuos. Este radical hidroxilo altamente reactivo posibilita la eliminación eficiente tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos presentes en diferentes matrices de residuos. Su capacidad para desencadenar reacciones de oxidación avanzada permite la ruptura de enlaces químicos, resultando en la degradación y transformación de contaminantes presentes.

Este fenómeno se traduce en una notable reducción de la Demanda Química de Oxígeno (DQO), indicador crucial que evalúa la carga contaminante de una muestra. La aplicación del proceso Fenton se destaca por su efectividad en la descomposición de compuestos químicos recalcitrantes, contribuyendo así a mitigar los efectos adversos de residuos complejos y difíciles de tratar. La eficacia del radical hidroxilo en este contexto se traduce en una mejora sustancial de la calidad del agua y otros efluentes tratados, posicionando al proceso Fenton como una herramienta clave en la gestión sostenible y eficiente de residuos contaminantes (Castañeda Jiménez, 2014).

Una ventaja significativa del proceso Fenton en comparación con otras técnicas de POA radica en su característica intrínseca respecto al peróxido de hidrógeno como agente oxidante. En este contexto, el peróxido de hidrógeno, al actuar como oxidante, no demanda ningún aporte energético adicional para su activación. Esta propiedad es particularmente destacable, ya que la reacción de Fenton se lleva a cabo a presión atmosférica y temperatura ambiente. La ausencia de la necesidad de energía externa para iniciar la reacción de oxidación contribuye significativamente a la viabilidad y eficiencia del proceso Fenton. En términos operativos, esto implica una simplificación notable en los requerimientos de implementación y una reducción de los costos

asociados con el suministro de energía. Este aspecto técnico posiciona al proceso Fenton como una opción eficaz y económicamente viable para la degradación de contaminantes en comparación con otras alternativas POA (Bautista et al., 2008).

El mecanismo de descomposición del radical hidroxilo en medio ácido está representado por las siguientes ecuaciones (Haber & Weiss, 1934; Barb et al., 1949; Kang & Hwang, 2000):



Como se mencionó anteriormente, el potencial del radical hidroxilo propicia una reducción significativa del DQO, esto llevado a cabo por diferentes reacciones químicas observadas en el mecanismo de reacción: i) adición, el radical se agrega a un compuesto insaturado para formar un producto con un radical libre, ii) abstracción de hidrógeno, iii) transferencia de hidrógeno, iv) interacción de radicales, el radical hidroxilo reacciona con un semejante para combinarse y formar un producto estable (Sivagami et al., 2018); esto en caso del radical hidroxilo. Sin embargo, las especies ferril también pueden oxidar, pero únicamente por transferencia de electrones (Bautista et al., 2008).

La eficiencia del proceso de oxidación Fenton se ve influida de manera significativa por diversos factores clave que inciden en su rendimiento. Entre los principales factores determinantes se encuentran el pH del medio, las concentraciones de hierro (actuando como catalizador) y peróxido de hidrógeno, así como la temperatura del sistema y el estado de reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} (Ribeiro & Nunes, 2021).

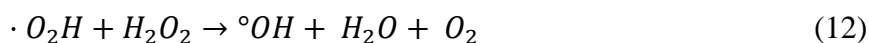
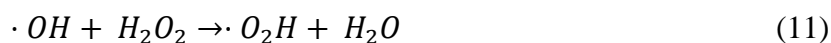
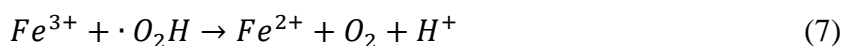
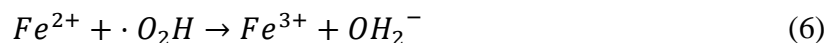
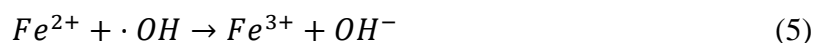
El pH desempeña un papel crucial al afectar la formación y disponibilidad de los radicales hidroxilos. La optimización de las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno es esencial para garantizar una reacción eficaz, donde el hierro actúa como catalizador y el peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Asimismo, la temperatura juega un rol determinante, ya que afecta la velocidad y la cinética de las reacciones involucradas.

Un aspecto adicional por considerar es la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} , proceso que impacta la disponibilidad del catalizador y, por ende, la capacidad del sistema para generar radicales hidroxilos. La comprensión y el control preciso de estos factores son esenciales para optimizar la eficiencia del proceso Fenton y garantizar resultados óptimos en la degradación de contaminantes en diversos contextos de tratamiento de residuos.

El pH operativo es un factor importante en el proceso de oxidación Fenton, debido a que influye directamente en la efectividad de la oxidación (Babuponnusami & Muthukumar, 2014). Distintos autores manifiestan que, en términos de pH, el proceso Fenton debe realizarse en un medio ácido, esto alrededor de un valor de 2.5 a 4 (Rubio-Clemente et al., 2014; Babuponnusami & Muthukumar, 2014; Pignatello et al., 2006; Bautista et al., 2008). Valores de pH más bajos provocan una descomposición excesiva del H_2O_2 en oxígeno y agua (Malíková et al., 2009), y en el caso contrario de un pH más neutro disminuye la eficiencia de la conversión debido a la reducción de la estabilidad del Fe^{2+} como del H_2O_2 (Rivas et al., 2001).

Como fue mencionado anteriormente, las concentraciones tanto del catalizador y del oxidante juegan un papel importante en la efectividad del proceso Fenton, aunque algunos autores como Lin & Lo (1997) aseguran que generalmente la degradación aumenta con el aumento en la concentración de iones ferrosos. El exceso del Fe^{2+} resulta en un aumento en el contenido de los sólidos suspendidos, el aumento en la conductividad eléctrica del producto tratado además de que

favorece la formación de lodos de hierro que se convierten en compuestos difíciles de manejar (Ribeiro & Nunes, 2021). A su vez, el exceso de H_2O_2 contribuye al aumento en el DQO y aumenta la eliminación de $\cdot OH$ a través de reacciones competitivas mostradas a continuación (Ribeiro & Nunes, 2021):



Como evidencian las Ecuaciones 5 a la 12, la disminución del ion hidroxilo se traduce en una pérdida de eficiencia, con consecuencias directas en el aumento de la DQO debido a las especies generadas. Este fenómeno ilustra la importancia del ion hidroxilo para evitar la pérdida de eficacia del sistema, puesto que este radical desempeña un papel fundamental en las reacciones de oxidación responsables de la degradación de contaminantes. La limitación o pérdida de los iones hidroxilo conlleva a la formación de especies no deseables, contribuyendo a un incremento en la carga contaminante representada por la DQO. Por ende, garantizar la estabilidad y preservación de la presencia de los iones hidroxilo se convierte en un factor esencial para maximizar la eficiencia del proceso y obtener resultados óptimos en la degradación de los contaminantes del sistema.

En el ámbito gubernamental, Solam S.A.S. sigue rigurosamente las directrices legales establecidas y adoptadas por el Estado colombiano. Uno de estos lineamientos se encuentra detallado en el Decreto 4741 de 2005, emitido por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Este decreto, fechado el 30 de diciembre de 2005, parcialmente reglamenta la prevención y el manejo de los residuos o desechos peligrosos generados en el marco de la gestión integral. Dicho documento gubernamental proporciona definiciones claras, así como roles y responsabilidades específicos para los gestores y generadores de residuos o desechos peligrosos a lo largo de su trazabilidad en la gestión del residuo.

Solam S.A.S., comprometida con las prácticas ambientalmente responsables, integra estas directrices en sus operaciones para garantizar el cumplimiento normativo y contribuir activamente a la gestión integral de residuos de manera segura y sostenible. Asimismo, cumple con lo establecido en la Norma Internacional Lousiana 29-B de 1999 en la que, en uno de sus artículos reglamenta el almacenamiento, tratamiento, y disposición de residuos de exploración y producción de pozos de petróleo y gas.

Además de esto, se acopla la Resolución No. 631 de 2015, “Por la cual se establecen los parámetros y los valores máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones” emitida por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible.

En la Tabla 1 se observan algunos de los parámetros fisicoquímicos y valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntales de aguas residuales no domésticas.

Tabla 1

Parámetros fisicoquímicos y valores máximos permisibles en los vertimientos puntuales de aguas residuales no domésticas para el sector de la producción de hidrocarburos

Parámetro	Unidades	Valor máximo permisible
pH	Unidades de pH	6.00 a 9.00
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg/LO ₂	180
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅)	mg/LO ₂	60
Sólidos suspendidos totales (SST)	mg/L	50
Sólidos sedimentables (SSED)	mL/L	1
Grasas y aceites	mg/L	15

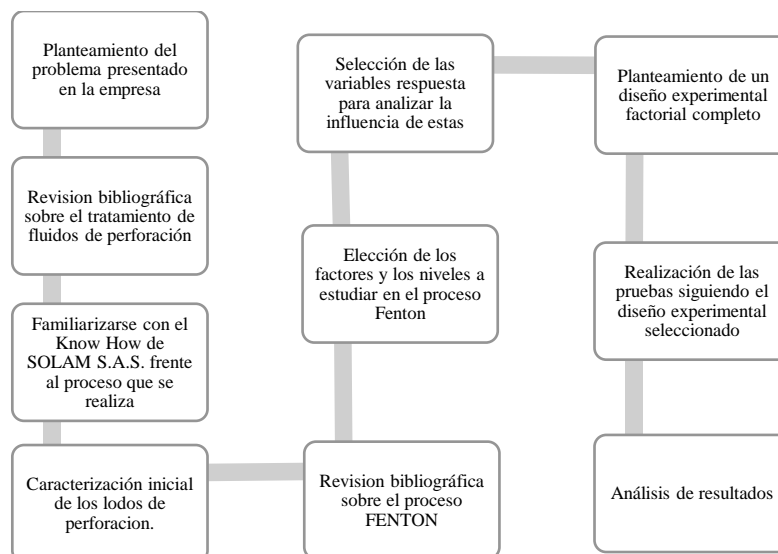
Nota. Adaptado de la Resolución 631 (2015).

3. Metodología

El desarrollo de la práctica empresarial se realizó en concordancia con los objetivos y actividades previamente propuestos, buscando cumplir y avanzar de manera integral en cada uno de ellos. En la Figura 3 se presenta de manera general el desarrollo metodológico.

Figura 3

Diagrama de flujo de la metodología llevada a cabo durante la práctica empresarial



3.1 Condiciones de Experimentación Fenton

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) como variable de respuesta permite observar el comportamiento de las sustancias susceptibles a oxidación midiendo así el grado de contaminación que posee el residuo. De la misma manera ocurre con la turbidez, ya que representa de manera directa la presencia de partículas en suspensión, garantizando la calidad del residuo, gracias a pruebas de floculación/coagulación.

Ya se ha mencionado las variables que ejercen mayor influencia en la eficiencia del proceso Fenton: el pH, las concentraciones de hierro (catalizador) y el peróxido de hidrógeno, la temperatura y la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} (Ribeiro & Nunes, 2021). Sin embargo, al tener en cuenta la infraestructura y la operabilidad de la planta de tratamiento, el factor Temperatura se asume como temperatura ambiente, coincidiendo con los autores Pignatello et al. (2006) que afirman que las reacciones Fenton se pueden realizar a temperatura ambiente.

Entonces, se decide seleccionar tres factores para la selección del diseño de experimentos. El primer factor es la concentración del Sulfato Ferroso; el segundo factor, la concentración del peróxido de hidrógeno y, por último, el pH. Cada uno de los factores presenta una cantidad de niveles específicos seleccionados, explicados en la Tabla 2.

Tabla 2

Factores seleccionados y niveles respectivos para el diseño de experimentos

Factor	Unidades	Niveles			
pH	Unidades de pH	2	3		
Concentración de Sulfato Ferroso (II) ($FeSO_4$)	$\frac{mg}{L}$ $FeSO_4$	50	100	150	200
Concentración de Peróxido de Hidrógeno al 50% (H_2O_2)	$\frac{mg}{kg}$ H_2O_2	200	300	500	600

Se han tomado como referencia los experimentos llevados a cabo por los autores Çalik & Çifçi (2022), quienes lograron una eficiencia de eliminación del 88.9% en la Demanda Química de Oxígeno (DQO) mediante un proceso de oxidación con una duración de 60 minutos.

Tomando como guía a estos investigadores, se optó por fijar el tiempo de oxidación en la prueba de jarras en 60 minutos a 45 rpm. En este mismo ensayo, se emplearon vasos de precipitado de 1000 mL con un volumen de muestra de 500 mL, donde se añadió la cantidad correspondiente de sulfato de hierro (II) y peróxido de hidrógeno. Para ajustar el pH, se utilizó ácido nítrico al 50% y una solución de NaOH con una concentración de 6N. Además, se tomaron de referencia los puntos de concentración y el rango entre cada uno de los niveles llevados a cabo por los autores anteriormente mencionados.

3.2 Diseño Experimental

Después de seleccionar los factores y niveles, se optó por el tipo de diseño experimental que mejor se adecuara a la finalidad del presente trabajo: conocer la interacción entre cada uno de los factores seleccionados. Por esta razón, se eligió el diseño factorial completo.

En la Tabla 3, se proporciona un resumen detallado del diseño experimental, destacando los distintos escenarios y configuraciones evaluadas.

Tabla 3

Resumen del diseño de experimentos

Factores:	3	Réplicas:	2
Corridas base:	32	Total de corridas:	64
Bloques base	1	Total de bloques	1

En una primera fase, se ajustó el pH al valor deseado mediante la adición del ácido nítrico al 50%, preparando así la muestra para la prueba de Jarras. En esta etapa, se incorporaron las

cantidades necesarias de sulfato ferroso desde una solución madre de 10000 ppm $FeSO_4$ y la cantidad correspondiente de peróxido de hidrógeno desde una solución madre con una concentración del 50% p/p. Una vez transcurrido el tiempo de oxidación, se procedió a neutralizar la muestra utilizando una solución de NaOH con el objetivo de precipitar el hierro. La toma de la alícuota para las pruebas de DQO y turbidez se llevó a cabo después de 10 minutos de haber realizado la neutralización, manteniendo un rango de pH entre 6 y 8, y esto se realizó sobre el material sobrenadante.

La determinación de la DQO se llevó a cabo mediante el método 8000 con nombre “método de digestión del reactor” encontrado en el manual del espectrofotómetro DR1900 de Hach. Este método cuenta con la aprobación de la U.S. Environmental Protection Agency (US EPA) y es equivalente al método de digestión con dicromato de potasio, el cual se encuentra especificado en la publicación “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”.

Figura 4

Espectrofotómetro portátil DR1900 HACH utilizado para las pruebas de DQO



En cuanto a la turbidez, se empleó un medidor de turbidez HI 93703 de HANNA, que utiliza estándares de AMCO-EPA y cumple con la norma ISO 7027. Como se ha señalado previamente, la toma de la alícuota se lleva a cabo 10 minutos después de la neutralización, con el

propósito de facilitar la sedimentación de los flocs de mayor tamaño generados durante el proceso de oxidación y la precipitación del exceso de hierro.

Figura 5

Turbidímetro HI 93703 de HANNA Instruments usado para las pruebas de turbidez



4. Análisis de Resultados

Con éxito, se llevó a cabo la ejecución de cada una de las pruebas concebidas en el diseño experimental, desplegando un cuidadoso seguimiento de los procedimientos establecidos. A continuación, se presentan los resultados obtenidos, los cuales arrojan luz sobre las interacciones entre los factores seleccionados y proporcionan una comprensión detallada de los efectos observados en el desarrollo de la práctica empresarial en Solam. Estos hallazgos no solo consolidan la validez del enfoque experimental, sino que también ofrecen valiosas perspectivas para la optimización de procesos y la toma de decisiones informada dentro del ámbito empresarial

4.1 Procedimiento Actual

El procedimiento desarrollado actualmente en la planta de tratamiento es la biorremediación. Según Ferreira Do Nascimento et al. (2013), esta es una técnica que busca

aprovechar el potencial de la microbiota autóctona con el fin de degradar los compuestos orgánicos, lo que significa una disminución de la toxicidad del residuo. En el caso de la biorremediación asistida, se pueden usar consorcios de microorganismos adaptados a la degradación de compuestos utilizados en diferentes actividades económicas; en este caso, de la exploración, perforación y producción de hidrocarburos.

Para la aplicación del procedimiento de biorremediación, algunas variables juegan un papel crucial, entre ellas se encuentra el porcentaje de hidrocarburos totales de petróleo (TPH), el pH, entre otros. Generalmente, los lodos base agua recibidos en planta contienen un TPH menor al 3%, lo que permite el uso de esta técnica. En el caso del pH se busca que este se encuentre en un rango entre 5 a 8 como rango óptimo para propiciar la biorremediación.

Se requiere conocer la densidad del desecho expresada en kg/m^3 y el volumen de desecho a tratar en m^3 con el objetivo de poder calcular el Carbono orgánico (CO) que se necesita degradar mediante la adición de bacterias eficaces o por medio de las bacterias nativas que contiene el suelo autóctono que realiza la degradación de forma natural.

Por otra parte, los lodos base agua contienen compuestos que aportan a la carga de DQO, tales como el formiato de potasio, y otro tipo de sales medidas en concentración de cloruros, compuestos de calcio medidos como carbonato de calcio, entre otros, a los cuales es necesario realizar una medición inicial y removerlos mediante el proceso de biorremediación.

Con la caracterización previamente descrita se realiza la ejecución del procedimiento de biorremediación así: con los datos iniciales de TPH se evalúa la cantidad de material estructurante y de dilución necesarios para la adecuación del material, para que posteriormente se pueda calcular la cantidad de nutrientes requeridos para el crecimiento de los microorganismos autóctonos o de los consorcios necesarios para llevar a cabo el proceso. Se homogeniza todo el material de tal

forma que el volumen total de material tenga las mismas concentraciones tanto de carga contaminante como de nutrientes. Al momento de realizar la inoculación, es necesario darle las condiciones aerobias para aprovechar la actividad metabólica de los microorganismos. Esta aireación se realiza mediante volteos mecánicos con una periodicidad adecuada, la cual está especificada por pruebas de laboratorio. Para monitorear la evolución del material se miden parámetros de control o cantidad de microorganismos hasta que los mismos cumplan con la legislación vigente aplicable. Finalmente, el material tratado se lleva hasta la zona de disposición final en celdas de seguridad destinadas para este fin.

Tabla 4

Valores de parámetros de control en el tratamiento de biorremediación realizado en la planta Solam S.A.S. con sus respectivos límites máximos permisibles

Parámetro	Unidad	Límite máximo permisible para vertimiento puntuales a cuerpos de agua superficiales	Resultados previos al tratamiento del material	Resultados posteriores al tratamiento del material
Conductividad eléctrica	μS/cm	-	3400	36.6
DBO ₅	mg O ₂ /L	60	385	38
DQO	mg O ₂ /L	180	1040	782
Dureza	mg CaCO ₃ /L	Análisis y Reporte	1700	3.3
Grasas y Aceites	Mg/L	15	19	7,4
Oxígeno Disuelto	mg O ₂ /L	-	4,1	3.3
Sodio Total	mg Na/L	-	789.6	340
Sólidos Disueltos Totales	mg/L	-	3251	560
Sólidos sedimentables	mg/L	1	1	<0.3
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	50	108	43
pH	Unid pH	6 a 9	8.2	7.4
Sulfatos	mg SO ₄ /L	300	1100	63
Temperatura	°C	-	30	30
Hierro Total	mg Fe/L	3	7	5.2
Hidrocarburos Totales – TPH	mg/L	10	<10	5

En la Tabla 4 se evidencian valores de algunos parámetros de control, antes y después del proceso de biorremediación comparados con los valores máximos permisibles por la Resolución 631 de 2015. Además, se observan parámetros como la DQO con valores fuera de los límites máximos permisibles en el momento de la salida del tratamiento realizado.

4.2. Caracterización Inicial

En la Tabla 5 se reflejan algunos de los parámetros que condicionan la calidad de los lodos de perforación en su estado inicial.

Tabla 5

Parámetros iniciales presentados por los lodos de perforación previo al tratamiento Fenton

Parámetro	Unidades	Valor
pH	Unidades de pH	8.5
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	$\frac{mg}{L} O_2$	1040
Temperatura	°C	30
Turbidez	NTU	864
Cloruros	ppm Cl^-	1030
Dureza	ppm $CaCO_3$	1650
Alcalinidad	ppm $CaCO_3$	1050
Hierro	ppm Fe	<10
Sulfitos	ppm Na_2SO_3	400
Sulfatos	ppm SO_4^{2-}	1000

4.3 Demanda Química de Oxígeno

La Tabla 6 presenta los datos recopilados durante las pruebas de DQO, expresados en partes por millón de oxígeno (ppm O_2), para cada escenario contemplado; cada uno de ellos replicado en dos ocasiones para garantizar la consistencia y fiabilidad de las mediciones. Estos resultados no solo documentan la variación sustancial entre los diferentes escenarios evaluados,

sino que también proporcionan una visión precisa de las tendencias y patrones emergentes en la concentración de oxígeno, aspecto fundamental para la comprensión integral de los efectos de los factores considerados en el diseño experimental. Como se observa en la Tabla 4, el valor de DQO que presenta el lodo antes del proceso Fenton es de 1040 ppm O₂, un valor que excede notablemente los 180 ppm O₂ que son los permitidos por el Ministerio de Ambiente en su Resolución 631 (2015).

Tabla 6

Demanda Química de Oxígeno en ppm O₂ de los lodos de perforación en base agua después del proceso de Fenton

Fe ²⁺ [ppm]	pH							
	3				2			
	H ₂ O ₂ [ppm]				H ₂ O ₂ [ppm]			
	200	300	500	600	200	300	500	600
50	270	260	700	440	150	70	150	120
	280	240	730	430	110	90	160	100
100	220	170	250	220	20	60	90	60
	250	190	250	230	50	70	80	90
150	140	140	100	130	30	240	20	100
	140	130	100	150	40	210	20	110
200	120	60	100	60	50	290	30	70
	100	90	100	70	55	250	40	60

El análisis estadístico fundamental para comprender a fondo el diseño experimental se llevó a cabo utilizando el *software* Excel. Este *software* se convierte en una herramienta esencial para realizar un análisis detallado de los factores fundamentales del experimento, a saber, el pH (A), la concentración de Hierro (B) y la concentración de Peróxido (C), en relación con la variable de respuesta, la DQO.

La Tabla 7 presenta un Análisis de Varianza (ANOVA) que evalúa la significancia estadística de los diferentes términos en el diseño experimental ejecutado, proporcionando información valiosa de cómo los factores y sus interacciones influyen en la variabilidad de la DQO.

El valor F extremadamente alto para el pH (1165.70) indica que las variaciones en el pH tienen un impacto significativo y altamente relevante en la variabilidad de la DQO. Este resultado sugiere que el pH es un factor crítico que influye significativamente en los cambios observados en la DQO, como se puede evidenciar en la Tabla 7. El valor F para el Hierro es también alto (510.57), lo que significa que las variaciones en la concentración de Hierro también tienen un impacto estadísticamente significativo en la variabilidad de la DQO. Aunque el valor de F es menor que el del pH, sigue siendo sustancial y señala que el Hierro es un factor importante. A diferencia, en el Peróxido es más bajo (44.55) en comparación con pH y Hierro. Aunque este valor es menor, sigue siendo significativo y sugiere que las variaciones en la concentración de Peróxido contribuyen de manera estadísticamente significativa a la variabilidad de la DQO. Al comparar los valores de F, se observa que el pH tiene el valor más alto, seguido por Hierro y luego Peróxido. Esto indica que, desde una perspectiva estadística, el pH es el factor más influyente, seguido por Hierro y Peróxido en orden descendente.

El análisis de la interacción entre las variables en el diseño experimental es fundamental para comprender cómo la combinación de factores afecta la variable de respuesta; en este caso, la Demanda Química de Oxígeno (DQO). Aquí se resumen los puntos clave de la interacción entre las variables:

Las interacciones de dos factores, como pH*Hierro y pH*Peróxido, son estadísticamente significativas, indicando que la combinación de estos factores tiene un efecto conjunto en la variabilidad de la DQO. En particular, pH*Hierro tiene un valor F de 422.48, mientras que

pH*Peróxido tiene un valor F de 167.48, ambos con un valor p cercano a cero. Esto sugiere que la variación en la DQO está influenciada significativamente por cómo estos pares de factores interactúan.

Las interacciones de tres factores, como pH*Hierro*Peróxido, también son estadísticamente significativas, destacando la complejidad adicional en la relación entre estos factores. Con un valor F de 48.67 y un valor p de 3.75×10^{-16} , esta interacción trilateral demuestra que la variación conjunta de pH, Hierro y Peróxido tiene un impacto significativo en la DQO; sin embargo, menos relevante que las interacciones bilaterales o individuales

Tabla 7

Análisis de varianza (ANOVA)

Fuentes de variación	GL	SM	Cuadrados medios	Valor F	Valor P
pH	1	222666	222666	1165.70	9.56E-27
Hierro	3	292579	97526	510.57	4.33E-27
Peróxido	3	25529	8510	44.55	1.57E-11
pH*Hierro	3	242098	80699	422.48	8.35E-26
pH*Peróxido	3	95973	31991	167.48	1.22E-19
Hierro*Peróxido	9	213738	23749	124.33	2.58E-22
pH*Hierro*Peróxido	9	83669	9297	48.67	3.75E-16
Error	32	6113	191		
Total	63	1182365			

Nota. Las siglas GL hacen referencia a los grados de libertad que hay en cada factor y las siglas SM hacen alusión a la suma de cuadrados de estos. Las ecuaciones para la estimación de estos parámetros se encuentran en el Apéndice A.

Estableciendo el nivel de significancia en $\alpha=0,05$ y comparándolo con los valores *p* de la Tabla 7, se concluye que en todos los escenarios se rechaza la hipótesis nula. Esta hipótesis sostiene que el término en cuestión no ejerce efecto sobre la variable de respuesta. Mediante esta

comparación se evidencia una contundencia del valor p respecto al valor de significancia, lo que explica que es difícil que los supuestos del modelo cambien la conclusión obtenida frente al efecto que ejerce la fuente de variación frente a la DQO. Este análisis conjunto fortalece la evidencia de que los factores considerados, como el pH, Hierro y Peróxido, sí tienen un impacto estadísticamente significativo en la DQO, lo que refuerza la validez y la importancia de los resultados obtenidos en el estudio.

En las Figuras 6, 7 y 8, se exhiben los puntos medios de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) resultantes de las diversas interacciones entre dos factores. En las Figuras 6 y 7 se destaca que los puntos correspondientes a un pH de 2 exhiben una media notablemente baja, lo cual es beneficioso para el procedimiento. Además, se observa que, en el nivel de concentración de Hierro con un valor de 50, los resultados no son favorables tanto en comparación con el pH como con la concentración de peróxido. Estos hallazgos sugieren la posibilidad de descartar este punto en consideración de la optimización del proceso.

Figura 6

Interacción para DQO con medias ajustadas frente al pH y concentración de hierro

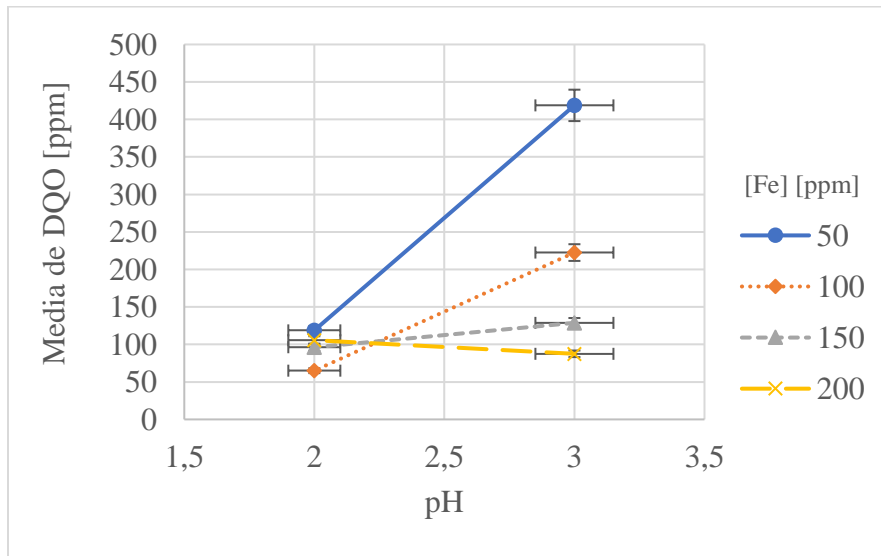


Figura 7

Interacción para DQO con medias ajustadas frente al pH y la concentración de peróxido de hidrógeno

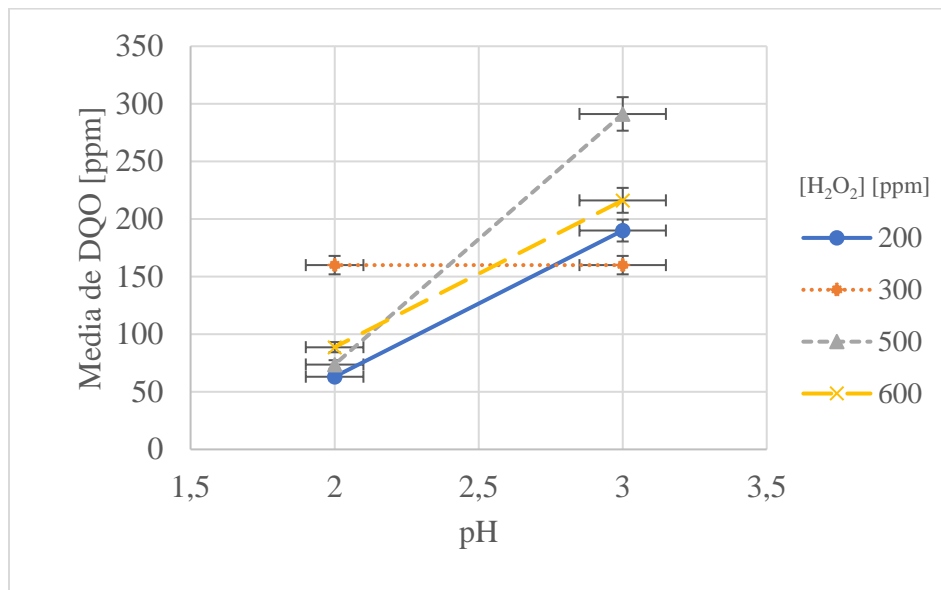


Figura 8

Interacción para DQO con medias ajustadas frente a la concentración de hierro y la concentración de peróxido de hidrógeno

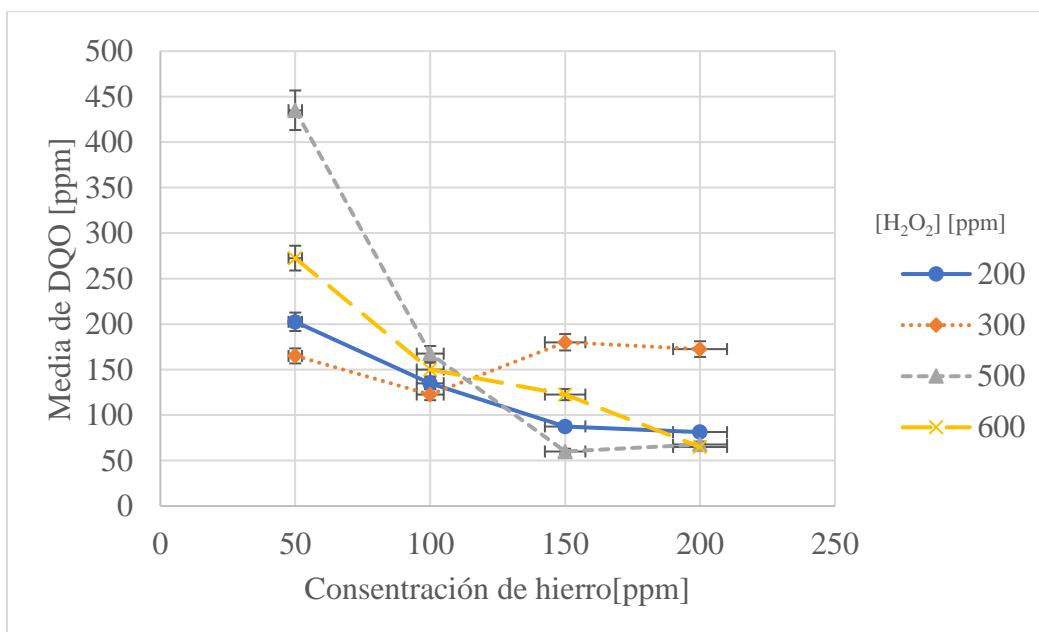


Figura 9

Efectos principales para el DQO frente al factor pH

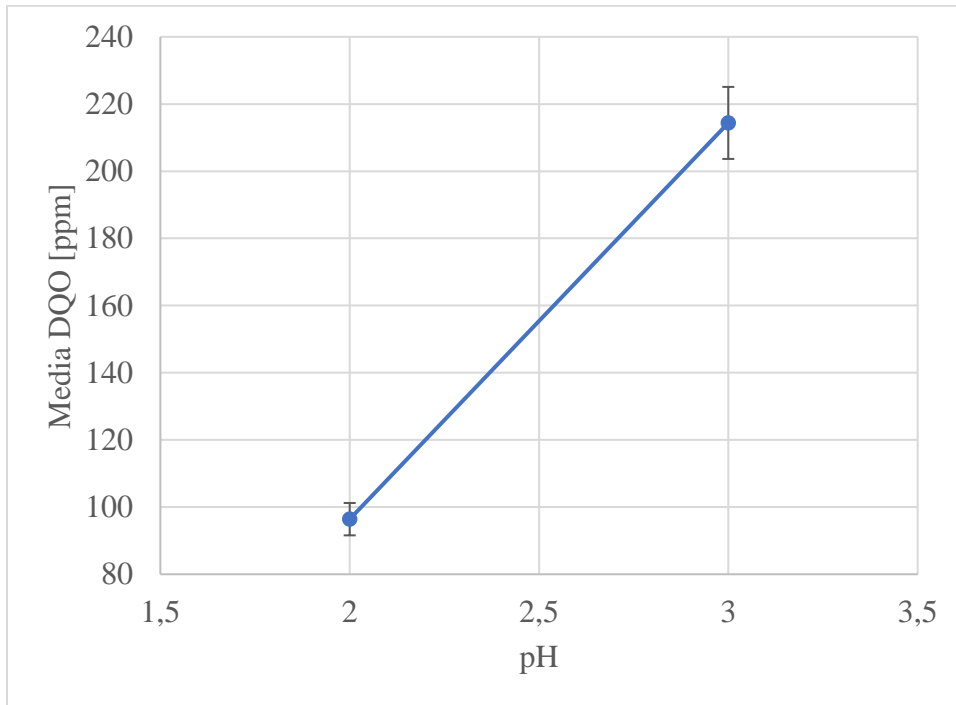


Figura 10

Efectos principales para el DQO frente a la concentración de hierro

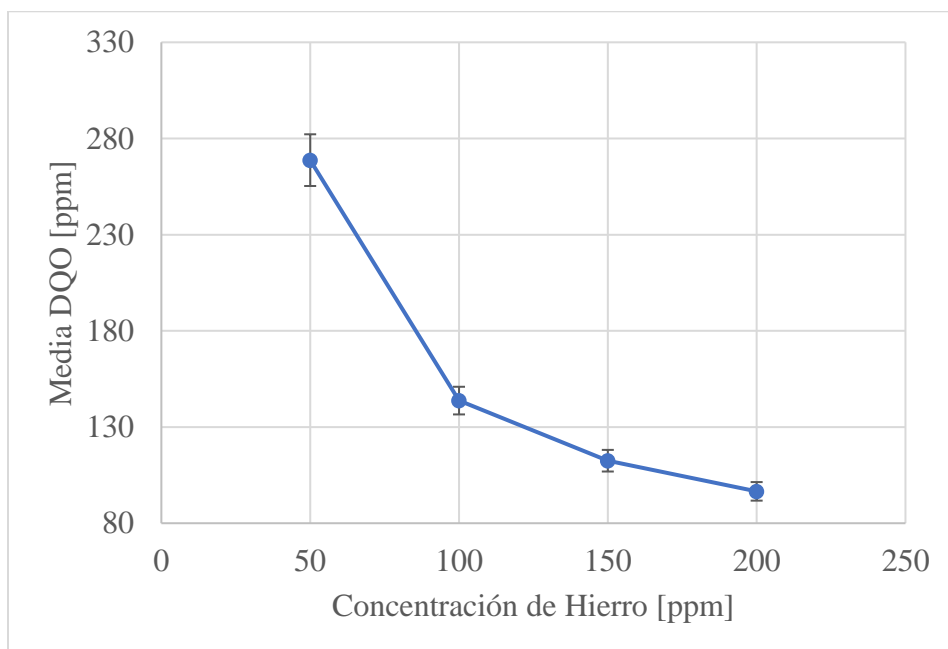
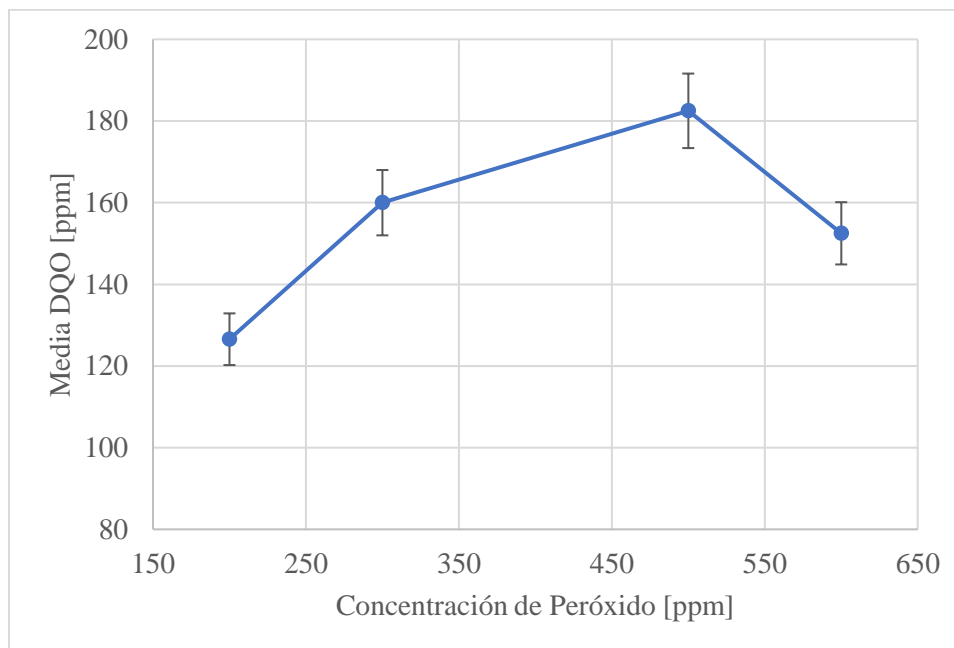


Figura 11

Efectos principales para el DQO frente a la concentración de peróxido de hidrógeno



En el conjunto de Figuras 9, 10 y 11 se observan las medias de DQO que presenta el factor respectivo con el objetivo de evaluar el comportamiento que se obtienen los niveles respectivos.

En la Figura 9 se observa que existe una clara diferencia de medias de DQO entre ambos niveles de pH, siendo el pH 2 el punto con mejor media de DQO (96.4) frente al pH 3 (214.3), reafirmando las observaciones realizadas en las Figuras 6 y 7, lo que representa que una mayor cantidad de pruebas realizadas en el medio de pH 2 obtienen valores de DQO más bajos. En la Figura 10 se nota una disminución proporcional de la media de DQO respecto al aumento del valor de la concentración de hierro; sin embargo, el último nivel se sospecha un comportamiento más constante. Por último, en la Figura 11 se evidencian dos comportamientos. En primera instancia, a medida que aumenta el nivel de la concentración de peróxido aumenta la media de la DQO, esto puede deberse a la desaparición del ion hidroxilo como se explicó en el conjunto de ecuaciones de la 5 a la 12; esta desaparición se ve reflejada en un aumento de la DQO por la formación de otras especies no oxidantes.

Se realiza el porcentaje de remoción con el objetivo de buscar el punto óptimo en donde se logró una disminución máxima de la DQO mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Remoción} = \left(1 - \frac{x_i}{x_o}\right) * 100 \quad (13)$$

Donde x_o representa el valor inicial de DQO en la entrada de material, que en este caso obtiene el valor de 1040 ppm O_2 como se evidencia en la Tabla 5 y el término x_i indica los valores obtenidos en cada una de las pruebas realizadas.

Tabla 8

Porcentaje de remoción de DQO para los lodos en base agua después del proceso Fenton

[Fe ²⁺] [ppm]	pH							
	3				2			
	[H ₂ O ₂] [ppm]				[H ₂ O ₂] [ppm]			
	200	300	500	600	200	300	500	600
50	74.0%	75.0%	32.7%	57.7%	85.6%	93.3%	85.6%	88.5%
	73.1%	76.9%	29.8%	58.7%	89.4%	91.3%	84.6%	90.4%
100	78.8%	83.7%	76.0%	78.8%	98.1%	94.2%	91.3%	94.2%
	76.0%	81.7%	76.0%	77.9%	95.2%	93.3%	92.3%	91.3%
150	86.5%	86.5%	90.4%	87.5%	97.1%	76.9%	98.1%	90.4%
	86.5%	87.5%	90.4%	85.6%	96.2%	79.8%	98.1%	89.4%
200	88.5%	94.2%	90.4%	94.2%	95.2%	72.1%	97.1%	93.3%
	90.4%	91.3%	90.4%	93.3%	94.7%	76.0%	96.2%	94.2%

Los porcentajes de remoción significativamente altos en condiciones de pH 2 (ver Tabla 8), que corroboran los patrones previamente ilustrados en las figuras anteriores, subrayan la eficacia de este nivel de acidez en el proceso de disminución de la DQO. No obstante, es crucial resaltar que, operativamente, un pH de 3 demuestra ser igualmente eficiente, presentando valores de remoción superiores al 90%. Esto es particularmente relevante desde una perspectiva práctica, ya que un pH de 3 es más manejable y ofrece potencialidades operativas más sencillas, dado que

las cantidades de ácido y base necesarias para mantener el medio en condiciones óptimas son mayores para un pH 2 que para un pH 3.

En la Tabla 8, se evidencia que el punto con una mayor remoción de la DQO es cuando el medio se encuentra en un pH de 2 a una concentración de hierro de 150 ppm FeSO_4 y una concentración de peróxido de hidrógeno de 500 ppm H_2O_2 , reflejando un promedio de remoción del 98.1% y unos valores de 20 ppm O_2 los cuales cumplen a cabalidad con los límites permisibles de 180 ppm O_2 para la DQO.

4.4 Turbidez

En la Tabla 9 se exponen los datos reclutados en las pruebas de turbidez realizadas para cada escenario contemplado en el diseño experimental, brindando una idea del comportamiento inherente del proceso Fenton frente a los sólidos suspendidos existentes en los lodos de perforación. Además, proporciona soporte a las pruebas de DQO para la determinación del punto óptimo de remoción.

Tabla 9

Turbidez presentada en NTU para los lodos en base agua después del proceso Fenton

[Fe ²⁺] [ppm]	pH							
	3				2			
	[H ₂ O ₂] [ppm]				[H ₂ O ₂] [ppm]			
	200	300	500	600	200	300	500	600
50	276	117	163	263	44.1	27.81	38.22	68
	276	116	164	257	40.96	26.73	37.69	69
100	148	81	114	111	50	18.67	47.48	72
	147	82	114	112	50	18.44	47.84	72
150	111	117	91	34.25	11.15	59	35.23	58
	113	116	95	35.82	10.36	54	34.67	63
200	94	59	58	45.92	33.47	63	33.58	47.99
	94	58	59	45.56	34.93	62	32.34	46.14

Los datos presentados en la Tabla 9 están dados en NTU (Nephelometric Turbidity Unit) ya que es la unidad en la que se mide la turbidez de un fluido. Sin embargo, la equivalencia de NTU a ppm de sólidos suspendidos (SS) está dada por una relación de 3 a 1; es decir, 3 NTU equivale a 1 ppm de SS (Tecnoconverting Engineering, 2018).

Como se expuso en la Tabla 4, la medida de turbidez inicial que presenta el lodo es de 864 NTU y realizando una comparación con los datos obtenidos en las pruebas de turbidez expuestos en la Tabla 9, se evidencia una notoria disminución en los SS. Se cree que esto se debe al rompimiento de los enlaces de las moléculas de mayor tamaño que presentan los estabilizantes que son agregados en la formulación del lodo, como se menciona en el mecanismo de reacción del proceso Fenton, lo que potencia la floculación y facilita la sedimentación

Se realiza el porcentaje de remoción para la turbidez mediante la Ecuación 13 como en el caso de la DQO, con el fin de dar soporte al criterio de selección del punto óptimo de remoción.

Tabla 10

Porcentaje de remoción de los sólidos suspendidos para los lodos en base agua después del proceso Fenton

[Fe ²⁺] [ppm]	pH							
	3				2			
	[H ₂ O ₂] [ppm]				[H ₂ O ₂] [ppm]			
	200	300	500	600	200	300	500	600
50	68.1%	86.5%	81.1%	69.6%	94.9%	96.8%	95.6%	92.1%
	68.1%	86.6%	81.0%	70.3%	95.3%	96.9%	95.6%	92.0%
100	82.9%	90.6%	86.8%	87.2%	94.2%	97.8%	94.5%	91.7%
	83.0%	90.5%	86.8%	87.0%	94.2%	97.9%	94.5%	91.7%
150	87.2%	86.5%	89.5%	96.0%	98.7%	93.2%	95.9%	93.3%
	86.9%	86.6%	89.0%	95.9%	98.8%	93.8%	96.0%	92.7%
200	89.1%	93.2%	93.3%	94.7%	96.1%	92.7%	96.1%	94.4%
	89.1%	93.3%	93.2%	94.7%	96.0%	92.8%	96.3%	94.7%

En el caso de los sólidos disueltos el punto con mayor remoción se encuentra en condiciones del medio con un pH 2, a una concentración de hierro 150 ppm FeSO₄ y a una

concentración de peróxido de hidrógeno 200 ppm H_2O_2 . Distinto al punto óptimo obtenido en la remoción de DQO debido a la permanencia de sustancias no susceptibles a oxidación como sólidos suspendidos que aportarán a la turbidez.

En definitiva, se obtienen resultados interesantes en la remoción de DQO y de turbidez. Sin embargo, la condición más favorable operativamente hablando se encuentra en un medio con pH 3, dada la facilidad en el manejo como la cantidad de ácido y base necesaria para acondicionar el mismo, y concentraciones con valores de 200 ppm $FeSO_4$ y 300 ppm H_2O_2 dado los porcentajes de remoción obtenidos para la DQO con un promedio de 92.7%, además del promedio de porcentajes de remoción de la turbidez de un 93.3%, lo que permite estar dentro del límite máximo permisible de DQO de 180 ppm O_2 .

5. Conclusiones

Se han identificado las variables operativas fundamentales en el proceso actual implementado en Solam S.A.S. Estas variables incluyen el pH, que determina el nivel de acidez o alcalinidad necesario para llevar a cabo el tratamiento; la densidad y el volumen del material, que son cruciales para calcular la cantidad de carbono orgánico que debe degradarse mediante la inoculación de bacterias eficaces o las bacterias autóctonas presentes en el suelo nativo; los hidrocarburos totales de petróleo (TPH), las sales orgánicas e inorgánicas, así como la dureza y la alcalinidad expresadas como concentración de carbonato de calcio. Cada una de estas variables contribuye de manera significativa a la Demanda Química de Oxígeno (DQO) del material, proporcionando una comprensión integral del proceso de tratamiento.

El pH, la concentración de hierro y de peróxido son variables que influyen en la eficiencia del proceso Fenton, y para el presente estudio se observó que el pH tiene mayor influencia en la DQO frente a las otras dos variables (concentración de hierro y de peróxido), lo que significa que es un parámetro crítico en la remoción de sustancias susceptibles a oxidación mediante la metodología Fenton. Igualmente, los valores obtenidos en las pruebas de remoción de DQO sugieren que el proceso Fenton es una alternativa atractiva en el tratamiento de los lodos de perforación base agua. Operativamente se recomienda trabajar con un pH de 3, una concentración de 200 ppm para FeSO_4 y de 300 ppm para H_2O_2 . A estas condiciones se observa una reducción del DQO (92.7%) y de la turbidez de (93.2%) garantizando el cumplimiento de la norma para la disposición de estos desechos.

Recomendaciones

Bajo los resultados obtenidos y el análisis realizado, se hace la recomendación a Solam S.A.S. de implementar la metodología Fenton para el tratamiento de lodos de perforación base agua con un porcentaje de humedad 90% por su buena efectividad a la hora de la eliminación de sustancias susceptibles a oxidación cumpliendo con la norma estipulada. Además, presenta un bajo costo: usando el método Fenton, para una cantidad de 100 m³ de lodo a tratar, los reactivos tendrían un costo de \$481,440 a condiciones de pH 3 y concentraciones de 200 ppm FeSO₄ y 300 ppm H₂O₂. Para la adecuación del pH del medio se recomienda el uso e implementación de ácido sulfúrico ya que su acidez es mayor al ácido usado para este trabajo, lo que representaría menor cantidad de ácido a emplear.

Referencias Bibliográficas

- Arévalo Peña, J. J. (2018). *Valoración de alternativas de tratamiento de fluidos de perforación en la industria petrolera* [Trabajo de Grado, Universidad Militar Nueva Granada]. <http://hdl.handle.net/10654/17707>
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557-572. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
- Barb, W. G., Baxendale, J. H., George, P., & Hargrave, K. R. (1949). Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. *Nature*, 163(4148), 692-694. <https://doi.org/10.1038/163692a0>
- Bautista, P., Mohedano, A. F., Casas, J. A., Zazo, J. A., & Rodríguez, J. J. (2008). An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 83(10), 1323-1338. <https://doi.org/10.1002/jctb.1988>
- Çalık, Ç., & Çifçi, D. İ. (2022). Comparison of kinetics and costs of Fenton and photo-Fenton processes used for the treatment of a textile industry wastewater. *Journal of environmental management*, 304(1), 114234. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114234>
- Castañeda Jiménez, A. C. (2014). *Procesos de oxidación avanzada aplicados en el tratamiento de agua de la industria del petróleo* [Proyecto de Grado, Escuela Colombiana de Ingeniería “Julio Garavito”]. <https://repositorio.escuelaing.edu.co/handle/001/84>

Decreto 4741 de 2005 [con fuerza de ley]. Por el cual se reglamenta parcialmente la prevención y el manejo de los residuos o desechos peligrosos generados en el marco de la gestión integral. 30 de diciembre de 2005. D.O. No. 46.137.

Ferreira Do Nascimento, T. C., Santos Oliveira, F. J., & Pessoa De Franca, F. (2013). Biorremediación de un suelo tropical contaminado con residuos aceitosos intemperizados. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 29(1), 21-28.

Growcock, F., & Harvey, T. (2005). Drilling Fluids. En ASME, *Drilling Fluids Processing Handbook* (pp. 15-16). Elsevier Inc.

Gutiérrez Pulido, H., & De la Vara Salazar, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos*. México. McGraw-Hill. ISBN-13: 978-970-10-6526-6.

Haber, F., & Weiss, J. (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 147(861), 332-351. <https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0221>

Ismail, A. R., Alias, A. H., Sulaiman, W. R. W., Jaafar, M. Z., & Ismail, I. (2017). Drilling fluid waste management in drilling for oil and gas wells. *Chemical Engineering Transactions*, 56, 1351-1356. <https://doi.org/10.3303/CET1756226>

Kang, Y. W., & Hwang, K. Y. (2000). Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water research*, 34(10), 2786-2790. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00388-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00388-7)

Lin, S. H., & Lo, C. C. (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water research*, 31(8), 2050-2056. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00024-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00024-9)

Malíková, P., Hajduková, J., & Nezvalová, L. (2009). Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons by Fenton reaction. *GeoScience Engineering*, LV (4), 23-28.

- Ortiz Valbuena, M. (2016). *Manejo ambiental de la disposición final de los fluidos base utilizados en la perforación de algunos pozos petroleros en Colombia* [Monografía, Fundación Universidad de América]. <http://hdl.handle.net/20.500.11839/633>
- Pey Clemente, J. (2008). *Aplicación de procesos de oxidación avanzada (Fotocatálisis solar) para el tratamiento y reutilización de efluentes textiles* [Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de València]. <https://riunet.upv.es/handle/10251/2241>
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical reviews in environmental science and technology*, 36(1), 1-84. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>
- Resolución 631 de 2015 [Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible]. Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones. 17 de marzo de 2015. D.O. No. 49.486. <https://www.minambiente.gov.co/wp-content/uploads/2021/11/resolucion-631-de-2015.pdf>
- Ribeiro, J. P., & Nunes, M. I. (2021). Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review. *Environmental Research*, 197, 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110957>
- Rivas, F. J., Beltrán, F. J., Frades, J., & Buxeda, P. (2001). Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Water research*, 35(2), 387-396. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00285-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00285-2)

- Rubio-Clemente, A., Chica, E. L., & Peñuela, G. A. (2014). Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico. *Ingeniería y competitividad*, 16(2), 211-223. <https://doi.org/10.25100/iyc.v16i2.3696>
- Sierra, M. A., & Salazar, G. (1999). Principales tipos de lodos empleados en la perforación de pozos de gas, aceite o agua. *Boletín de Ciencias de la Tierra*, (13), 118-131. <https://revistas.unal.edu.co/index.php/rbct/article/view/95258>
- Sivagami, K., Sakthivel, K. P., & Nambi, I. M. (2018). Advanced oxidation processes for the treatment of tannery wastewater. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(3), 3656-3663. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.004>
- SLB Energy Glossary. (29 de noviembre de 2012). *Lodo de Perforación*. Shlumberger. https://glossary.slb.com/es/terms/d/drilling_mud
- TecnoConverting Engineering. (2018). *¿Qué es la NTU?*. <https://www.tecnoconverting.es/articulos-tecnicos/que-es-la-ntu/>

Apéndices

Apéndice A. Análisis de Varianza ANOVA

En el presente apéndice se encuentran las ecuaciones utilizadas en la generación de la Tabla 7 análisis de varianza ANOVA, estas ecuaciones fueron tomadas del libro “Análisis y diseño de experimentos” de los autores Humberto Gutiérrez Pulido y Román De La Vara Salazar (Gutiérrez Pulido y de la Vara Salazar, 2008).

$$Y_{ijkl} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + (\alpha\beta)_{ij} + (\alpha\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\alpha\beta\gamma)_{ijk} + \varepsilon_{ijkl} \quad (A1)$$

$$i = 1, 2, \dots, a; j = 1, 2, \dots, b; k = 1, 2, \dots, c; l = 1, 2, \dots, n$$

$$a = 2; b = 4; c = 4; n = 2$$

Donde μ es la media general, α_i es el efecto del nivel i -ésimo del factor A, β_j es el efecto del nivel j del factor B y γ_k es el efecto del nivel k en el factor C; $(\alpha\beta)_{ij}$, $(\alpha\gamma)_{ik}$ y $(\beta\gamma)_{jk}$ son los efectos de interacción dobles y respectivamente $(\alpha\beta\gamma)_{ijk}$ equivale a la interacción triple en el punto ijk . Por último el término ε_{ijkl} representa el error aleatorio de la combinación $ijkl$ donde l son las réplicas del experimento.

Las sumas de cuadrados están dadas por:

$$SC_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \sum_{l=1}^n Y_{ijkl}^2 - \frac{Y_{\dots}^2}{N} \quad (A2)$$

$$SC_A = \sum_{i=1}^a \frac{Y_{i\dots}^2}{bcn} - \frac{Y_{\dots}^2}{N}; SC_B = \sum_{j=1}^b \frac{Y_{j\dots}^2}{acn} - \frac{Y_{\dots}^2}{N}; SC_C = \sum_{k=1}^c \frac{Y_{\dots k}^2}{abn} - \frac{Y_{\dots}^2}{N}; \quad (A3)$$

$$SC_{AB} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{Y_{ij\dots}^2}{cn} - \frac{Y_{\dots}^2}{N} - SC_A - SC_B; \quad (A4)$$

$$SC_{AC} = \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^c \frac{Y_{i.k.}^2}{bn} - \frac{Y_{\dots}^2}{N} - SC_A - SC_C \quad (A5)$$

$$SC_{BC} = \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \frac{Y_{.jk.}^2}{an} - \frac{Y_{\dots}^2}{N} - SC_B - SC_C \quad (A6)$$

Donde N=abcn es el número total de observaciones en el experimento, para este caso son 64.

Tabla 11*Tabla ANOVA*

FV	SC	GL	CM	F	Valor-p
Efecto A	SC_A	$a - 1$	CM_A	CM_A / CM_E	$P(F > F_0^A)$
Efecto B	SC_B	$b - 1$	CM_B	CM_B / CM_E	$P(F > F_0^B)$
Efecto C	SC_C	$c - 1$	CM_C	CM_C / CM_E	$P(F > F_0^C)$
Efecto AB	SC_{AB}	$(a - 1)(b - 1)$	CM_{AB}	CM_{AB} / CM_E	$P(F > F_0^{AB})$
Efecto AC	SC_{AC}	$(a - 1)(c - 1)$	CM_{AC}	CM_{AC} / CM_E	$P(F > F_0^{AC})$
Efecto BC	SC_{BC}	$(b - 1)(c - 1)$	CM_{BC}	CM_{BC} / CM_E	$P(F > F_0^{BC})$
Efecto ABC	SC_{ABC}	$(a - 1)(b - 1)(c - 1)$	CM_{ABC}	CM_{ABC} / CM_E	$P(F > F_0^{ABC})$
Error	SC_E	$abc(n - 1)$	CM_E		
Total	SC_T	$abcn - 1$			

Donde FV= es la fuente de variación, SC= suma de cuadrados, GL= grados de libertad, CM= cuadrados medios

$$SC_{ABC} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \frac{Y_{ijk.}^2}{n} - \frac{Y_{\dots}^2}{N} - SC_{AB} - SC_{AC} - SC_{BC} \quad (A7)$$

$$SC_E = SC_T - SC_A - SC_B - SC_C - SC_{AB} - SC_{AC} - SC_{BC} - SC_{ABC} \quad (A8)$$

Los cuadrados medios se calculan dividiendo la suma de cuadrados entre los grados de libertad.