

**SELECCIÓN A TRAVÉS DEL ANÁLISIS COMPARATIVO DE LA MEJOR
ALTERNATIVA DE REMOCIÓN DE FENOL EN EL EFLUENTE DE LA PLANTA
DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES GERENCIA REFINERÍA DE
BARRANCABERMEJA**

JOSÉ NICOLÁS RODOLFO GONZÁLEZ GALVIS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

**SELECCIÓN A TRAVÉS DEL ANÁLISIS COMPARATIVO DE LA MEJOR
ALTERNATIVA DE REMOCIÓN DE FENOL EN EL EFLUENTE DE LA PLANTA
DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES GERENCIA REFINERÍA DE
BARRANCABERMEJA**

JOSÉ NICOLÁS RODOLFO GONZÁLEZ GALVIS

**Trabajo de aplicación presentado como requisito parcial para optar
al título de Magister en Ingeniería Química**

Director:

CRISOSTOMO BARAJAS FERREIRA

Ingeniero Químico M.Sc.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	16
1.1 ANTECEDENTES.....	16
1.2 REQUERIMIENTOS DE LEY.....	19
1.3 CONTENIDO DE FENOL EN AFLUENTE Y EFLUENTE DE PTAR-GRB.....	19
2. MARCO REFERENCIAL.....	21
2.1 FENOL COMO CONTAMINANTE ORGÁNICO DE LA INDUSTRIA PETROLERA	21
2.2 PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES PTAR-GRB.....	23
2.2.1. Operaciones de la planta de tratamiento de aguas residuales PTAR- GRB	24
2.3 MARCO JURÍDICO.....	29
2.4 TECNOLOGÍAS PARA LA REMOCIÓN DE FENOLES.....	32
2.4.1 Tratamientos avanzados.....	33
2.4.2. Tratamientos no destructivos	34
2.4.3 Tratamientos destructivos	36
2.5 TECNOLOGÍAS PARA LA REMOCIÓN DE FENOLES EVALUADAS EN EL PRESENTE TRABAJO DE APLICACIÓN	39
2.5.1 Oxidación química con peróxido catalizado con hierro	39
2.5.2 Fotocatalisis heterogenea con TiO ₂	41
2.5.3 Aireación inducida y su efecto en el tratamiento biológico de la PTAR GRB.....	45
2.5.4 Oxidación electroquímica.....	47

3. OBJETIVOS.....	49
3.1 OBJETIVO GENERAL	49
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	49
4. METODOLOGÍA	50
4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	51
4.2 METODO DE ANALISIS DE FENOL	51
4.3 ENSAYOS DE OXIDACIÓN QUÍMICA CON PERÓXIDO CATALIZADO (Multitreat WW 8091 + Multitreat WW 8090).....	52
4.3.1 Peróxido catalizado.....	52
4.3.2 Dispositivo experimental de los ensayos de oxidación química con peróxido catalizado con hierro.	54
4.3.3 Desarrollo experimental de los ensayos de oxidación química con peróxido catalizado con hierro.	54
4.4 ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN CON TiO ₂	56
4.4.1 Dióxido de titanio	56
4.4.2 Dispositivo experimental de los ensayos de fotodegradación en disolución con TiO	57
4.4.3 Desarrollo experimental de los ensayos de fotodegradación en disolución con TiO	58
4.5 ENSAYOS DE BIODEGRADACIÓN DE FENOL CON AIREACIÓN INDUCIDA.....	60
4.5.1 Efectos de la aireación inducida en la biodegradación	60
4.5.2 Dispositivo experimental efecto de la aireación inducida en la biodegradación de fenoles.....	60
4.5.2 Desarrollo experimental de los ensayos de biodegradación de fenol con aireación inducida.....	62
4.6 ENSAYOS DE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA	62
4.6.1 Dispositivo experimental de los ensayos de oxidación electroquímica	62
4.6.2 Desarrollo experimental de los ensayos de oxidación electroquímica.	64

4.7 PROCESO DE ANÁLISIS JERARQUICO DE ALTERNATIVAS.....	65
4.7.1 Descripción del proceso de análisis jerárquico (PAJ)	65
4.7.2 Desarrollo del proceso de análisis jerárquico (paj)	70
5. RESULTADOS.....	74
5.1 AIREACIÓN INDUCIDA EN EL TRATAMIENTO ACTUAL DE BIODEGRADACIÓN DE FENOL.	74
5.2 FOTODEGRADACIÓN DE FENOL EN DISOLUCIÓN CON DIÓXIDO DE TITANIO.....	77
5.3 OXIDACIÓN QUÍMICA DEL FENOL CON PERÓXIDO CATALIZADO CON HIERRO	80
5.4 ENSAYOS DE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA	87
5.5 PROCESO DE ANÁLISIS JERÁRQUICO DE LAS ALTERNATIVAS EVALUADAS	89
6. CONCLUSIONES	91
REFERENCIAS	93
BIBLIOGRAFÍA.....	97
ANEXOS	99

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Descripción de procesos de la PTAR-GRB	18
Figura 2. Estructura molecular del fenol	21
Figura 3. Tecnologías existentes para la depuración de aguas en función de la carga orgánica y del caudal de la corriente a tratar.	39
Figura 4. Estructura de bandas y distribución de electrones a 0K para un metal (a) y para un semiconductor intrínseco (b). Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a 0 K (c) y a $T \gg 0$ K. El color gris indica los estados ocupados por electrones; E_F es la energía de Fermi.	42
Figura 5. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.	44
Figura 6. Descripción global de las etapas secuenciales.	50
Figura 7. Dispositivo experimental utilizado en los ensayos de oxidación química con peróxido catalizado.	55
Figura 8. Espectro de emisión de la lámpara de mercurio utilizada.	57
Figura 9. Dispositivo experimental utilizado en los ensayos de fotodegradación de fenol en disolución con TiO_2	59
Figura 10. Dispositivo experimental utilizado en los ensayos de biodegradación de fenol con aireación inducida	61
Figura 11. Planta de Oxidación electro química tecnología SPHERIC	63
Figura 12. Resultados de los ensayos 1, 2 y 3 de fotodegradación de fenol en disolución con TiO_2 . (semana 1)	78
Figura 13. Resultados de los ensayos 4, 5 y 6 de fotodegradación de fenol en disolución con TiO_2 . (semana 2)	79

Figura 14. Reducción de fenol con peróxido catalizado con hierro sobre muestras preparadas	81
Figura 15. Remoción de fenoles a diferentes dosis de peróxido catalizado	83
Figura 16. Aplicación de diferentes dosis de tratamiento de oxidación química con valores de fenol y DQO superiores a 40 ppm y 1000 ppm respectivamente ..	85
Figura 17. Resultados Tratamiento Químico BA 4010 a dosis diferentes.....	87
Figura 18. Fotografías antes y después de los resultados de los ensayos de oxidación electroquímica de una muestra de 50 L tratada en forma continua.	88

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Contenido promedio de fenol de entrada y salida del tratamiento biológico en la PTAR-GRB.	20
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del fenol.	22
Tabla 3. Principales parámetros a monitorear y sus valores permisibles para la actividad Refino.	30
Tabla 4. Principales tecnologías para el tratamiento del fenol en aguas residuales	33
Tabla 5. Principales características de la luz U.V. utilizada.	58
Tabla 6. Volumen de caldos microbianos utilizados en los ensayos.	61
Tabla 7. Oxígeno disuelto manejado en los ensayos.	62
Tabla 8. Criterio 1. Capacidad de remoción de contaminantes específicos.	65
Tabla 9. Criterio 2. Consumo de recursos por parte de la tecnología para la remoción deseada.	66
Tabla 10. Criterio 2 modificado. Costos de implementación de la tecnología para la remoción deseada.	67
Tabla 11. Criterio 3. Requerimientos de Pre o Post tratamientos.	67
Tabla 12. Criterio 4. Durabilidad de la tecnología de tratamiento.	68
Tabla 13. Criterio 5. Movilidad de la unidad de tratamiento.	68
Tabla 14. Criterio 6. Concentración de contaminantes del agua a tratar.	69
Tabla 15. Oxidación anódica: Desarrollo del cálculo para determinación de criterios de valoración PAJ.	70
Tabla 16. Oxidación química (peróxido catalizado): Desarrollo del cálculo para determinación de criterios de valoración PAJ.	70
Tabla 17. Fotocatálisis heterogénea (Dióxido de titanio y luz U.V.): Desarrollo del cálculo para determinación de criterios de valoración PAJ.	71

Tabla 18. Aireación inducida (como complemento a la Biodegradación): Desarrollo del cálculo para determinación de criterios de valoración PAJ.....	72
Tabla 19: Resultados de los ensayos de biodegradación con aireación inducida y oxígeno disuelto 6ppm.....	74
Tabla 20. Resultados de los ensayos de biodegradación del fenol con aireación inducida y oxígeno disuelto 3,5 ppm.	75
Tabla 21. Resultados de los ensayos de biodegradación con aireación inducida y oxígeno disuelto ppm.....	76
Tabla 22. Resultados de los ensayos 1, 2 y 3 de fotodegradación de fenol en disolución con TiO ₂ . (Semana 1)	77
Tabla 23. Resultados de los ensayos 4, 5 y 6 de fotodegradación de fenol en disolución con TiO ₂ . (semana 2)	78
Tabla 24. Reducción de fenol con peróxido catalizado con hierro sobre muestras preparadas	81
Tabla 25. Dosis de Peróxido (Multitreat WW 8091) y catalizador (Multitreat WW 8090).....	82
Tabla 26. Dosis de Multitreat WW 8090 / Multitreat WW 8091 en BA4010.....	84
Tabla 27. Datos muestras analizadas BA 4010	86
Tabla 28: Resultados de los ensayos de remoción de fenol con oxidación electro química.....	89
Tabla 29. Resultados del proceso de análisis jerárquico de alternativas.....	90

RESUMEN

TITULO: SELECCIÓN A TRAVÉS DEL ANÁLISIS COMPARATIVO DE LA MEJOR ALTERNATIVA DE REMOCIÓN DE FENOL EN EL EFLUENTE DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES GERENCIA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA*

AUTOR: NICOLÁS GONZÁLEZ GALVIS**

PALABRAS CLAVES: Aguas residuales industriales, fenol, peróxido catalizado, fenton, fotocátalisis heterogénea, dióxido de titanio, aireación forzada, biodegradación, remoción de fenoles, tratamiento biológico.

CONTENIDO:

La Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de la Gerencia Refinería de Barrancabermeja de ECOPETROL S.A. trata las corrientes residuales de esta refinería que generaron para el año 2015 un promedio diario de 130.000 barriles de agua residual.

La eficiencia de la Planta de Tratamiento es buena respecto al cumplimiento de todos los parámetros requeridos en la Resolución 631 del 2015, excepto las concentraciones de fenoles, ya que los monitoreos mensuales (realizados por ECOPETROL S.A. entre julio a septiembre de 2016) reportan valores entre 10 a 15 mg/L. (Valor de la resolución 631/15: 0,2 mg/L).

Con el fin de mejorar esta situación en el presente trabajo de aplicación se evaluó la degradación del compuesto orgánico fenol a través de tres tecnologías previamente definidas y disponibles para el tratamiento del fenol en aguas residuales. En este sentido fue evaluada la corriente de salida de la planta a través de la oxidación de fenol con peróxido de hidrogeno catalizado con hierro, se evaluó la remoción a través de fotocátalisis heterogénea con dióxido de titanio y como tercer caso fue evaluado el efecto de la aireación inducida en el tratamiento de biodegradación de fenol actualmente aplicado en la planta.

A través de las tres tecnologías evaluadas se observó que la tendencia en la reducción de fenoles es positiva, lográndose a escala de laboratorio el cumplimiento del decreto. Los resultados obtenidos permitieron identificar a través del análisis comparativo de alternativas los beneficios ambientales de mejorar el tratamiento actual y complementarlo con la implementación combinada de la aireación inducida y la oxidación química al final de la planta como pulimento.

* Trabajo de Maestría

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Maestría en Ingeniería Química Director: M. Sc. Crisóstomo Barajas Ferreira

ABSTRACT

TITLE: SELECTING THE BEST ALTERNATIVE OF PHENOL REMOVAL THROUGH THE COMPARATIVE ANALYSIS IN OUTPUT FLOW FROM ECOPETROL REFINERY'S WASTEWATER TREATMENT PLANT*

AUTHOR: NICOLÁS GONZÁLEZ GALVIS**

KEY WORDS: industrial wastewaters, phenol, catalysed peroxide, fenton, heterogeneous photocatalysis, titanium dioxide, induced aeration, bioremediation, biological treatment,

DESCRIPTION:

Ecopetrol refinery's wastewater treatment plant, treats whole wastewaters output flow. Daily average in 2015 was 130.000 wastewaters barrels.

The efficiency of the treatment plant is good regarding compliance with all the parameters required by Resolution 631 of 2015, with exception of phenols concentration, the monthly monitoring (performed by ECOPETROL S.A. from July to September 2016) reported values between 10 to 19 mg/L. (Resolution 631/15 Value: 0.2 mg/L).

In order to improve this situation in the present application work, three previously defined and available phenol degradation technologies were used. In this sense was evaluated output flow plant through oxidation of phenol by catalysed peroxide hydrogen, removal was too valued by heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide and as third case was evaluated the effect of induced aeration in the treatment of phenol biodegradation currently applied in the treatment plant.

Through the three evaluated technologies it's observed that trend in reducing phenols was positive, test performed in the lab complies with national regulation established. The results obtained allowed the identification through comparative analysis of alternative environmental benefits of improving current treatment and supplement it with the combined implementation of induced aeration and chemical oxidation at the end of the treatment plant and polishing.

* Master thesis.

** Physicochemical engineering faculty. Chemical engineering school. Master in chemical engineering. Director: M. Sc. Crisóstomo Barajas Ferreira

INTRODUCCIÓN

La refinería colombiana de Barrancabermeja es la más importante y grande del país, con una capacidad instalada de procesamiento de 250.000 barriles diarios; sus inicios de fundación y montaje se remontan a los años 20, época en la cual con capital privado americano inicia su construcción y por ende el proceso de la refinación de petróleo en Colombia. Este proceso ha tenido importantes avances y cambios a lo largo de 95 años de historia, sin embargo, actualmente la planta física de la refinería opera algunos de sus procesos con tecnologías, unidades o equipos de proceso de hace 40 o 50 años; estas unidades o equipos no han sido modificados o actualizados de manera sustancial dentro un marco de sostenibilidad integral. Si bien es cierto que el mejoramiento o foco estratégico de inversión en el pasado se orientaba hacia el incremento en la capacidad instalada de las plantas, la dimensión ambiental y social que empezara a promulgarse a partir de los años 90 con el protocolo de Kioto ha incidido en gran medida, en la mayor exigencia que el estado ejerce sobre su máquina productiva mediante una legislación ambiental más robusta y por supuesto alineada dentro de la tendencia macro a nivel mundial.

Muchas actividades antropogénicas como la refinación de hidrocarburos, emiten fenoles al medio ambiente que pueden ser partícipes de la contaminación de un ecosistema o en algunos casos hasta ser degradados de forma natural. Dado que estas actividades industriales son básicas para suplir la mayor parte de la demanda energética mundial, es necesario tomar medidas de control de los procesos industriales para reducir el vertimiento de estas sustancias a la naturaleza y evitar niveles que puedan afectar la salud y la vida acuática.

La planta de Tratamiento de Aguas Residuales por sus siglas PTAR Gerencia Refinería de Barrancabermeja en adelante PTAR-GRB, no es ajena a exigencias de nivel ambiental, por ser la misma fuente de vertimientos líquidos regulados por la legislación ambiental, en componentes claves como el fenol el cual es una sustancia tóxica para la biota. La descripción del proceso y como es manejado en la actualidad la reducción de este compuesto se detalla en el capítulo 2 Marco Referencial.

Las caracterizaciones analíticas recientes de las concentraciones de fenol en el efluente de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales PTAR-GRB (10-19 ppm fenol frente a los 0,2 ppm Legislación), han permitido identificar oportunidades a nivel técnico y operativo. Estas oportunidades tienen que ver con la identificación y aplicación de nuevas tecnologías que permitan de manera sencilla o combinada la remoción del fenol en el efluente de la planta y el cumplimiento de la legislación vigente.

Consciente de esta problemática, la refinería de Barrancabermeja se ha propuesto dentro de su marco de responsabilidad social empresarial para el año 2017, implementar un proyecto macro ambiental que reduzca los vertimientos de fenol dentro de los parámetros permisibles por normatividad. El presente trabajo de aplicación realiza un análisis comparativo de las principales alternativas previamente definidas y disponibles en la actualidad para la reducción de fenoles y su aplicabilidad a los procesos industriales en la planta.

Los resultados obtenidos son argumentos válidos adicionales dentro de los criterios de toma de decisión para el proyecto y la organización en general. Permitieron evidenciar y cuantificar los factores positivos que representan para la remoción de fenoles cada una de las alternativas evaluadas con miras en su implementación y el cumplimiento con el medio ambiente.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 ANTECEDENTES

La Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de la Gerencia Refinería de Barrancabermeja PTAR-GRB de ECOPETROL S.A. fue diseñada a comienzos de los años ochenta para manejar la carga de los residuos líquidos de la Refinería.

Los tipos de agua maneja la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales PTAR-GRB son principalmente:

- Aguas Aceitosas (drenajes de tanques de almacenamiento, hidrocarburos aromáticos, alifáticos, parafínicos y nafténicos, drenajes)
- Aguas Ácidas (lavados de resinas)
- Aguas Agrias (torres despojadoras de amoniaco y H₂S)
- Aguas Cáusticas (tratamiento con soda a las gasolinas, lavado de equipos y resinas)
- Aguas Fenólicas (tratamiento bases parafínicas con fenol)

Siendo las sodas gastadas y las aguas agrias generadas las principales corrientes aportantes de fenol a la carga residual tratada en la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales.

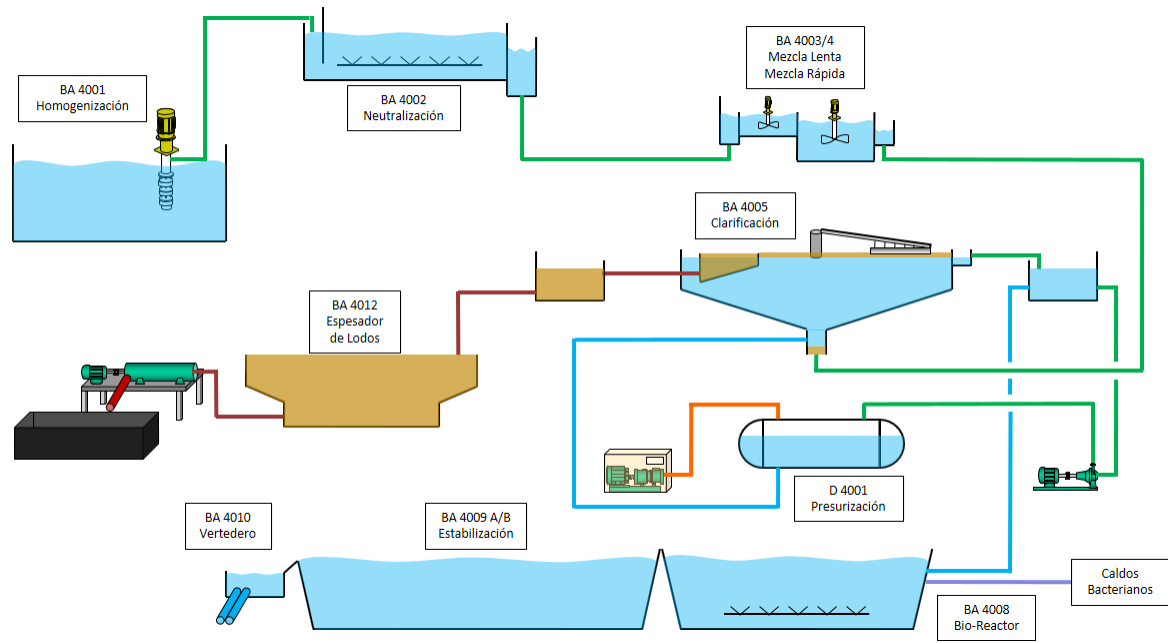
Desde su concepción inicial a comienzos de los años 80 la planta no contó con un tratamiento específico para la remoción del fenol generado en los procesos de la Refinería de Barrancabermeja y pese a que durante los últimos 15 años la refinería ha venido implementado varias alternativas de remoción y control del fenol este aún supera los requerimientos de ley en el efluente.

Alternativas implementadas en la Refinería de Barrancabermeja para el control del Fenol:

- **Tratamiento biológico de fenoles de las aguas tratadas:** Se lleva a cabo en el biorreactor nombrado BA-4008 parcialmente aireado. Los microorganismos empleados para llevar a cabo los procesos de biodegradación de hidrocarburos han sido identificados, aislados y bioaumentados en los laboratorios del Instituto Colombiano del Petróleo ICP.
- **Segregación de sodas gastadas:** Su finalidad es reducir el volumen generado y segregar la totalidad de las sodas gastadas hacia PTAR para su vertimiento controlado.
- **Re-uso de aguas agrias:** Busca disminuir esta corriente reutilizándola como agua de inyección a los desaladores de crudo de la Refinería Barrancabermeja.
- **Revisión de metalurgia y puesta a punto de la Planta de Tratamiento de Sodas Gastadas RESOX:** Busca reducir el contenido del fenol en las sodas mediante un tratamiento de adsorción con fenol y retornar este a las unidades de proceso.

En la actualidad la PTAR-GRB cuenta con tres procesos principales: Tratamiento de aguas residuales, tratamiento de lodos y tratamiento biológico de fenoles de las aguas tratadas.

Figura 1. Descripción de procesos de la PTAR-GRB



Fuente: RWD. Manual de descripción de procesos de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales PTAR-GRB 2015.

En la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR-GRB), se realiza la purificación de una mezcla de flujos mediante una serie de etapas: Homogenización (mezcla del afluente), Neutralización (ajuste de pH), Clarificación del agua residual (a través de los procesos secuenciales de coagulación, floculación y flotación) realizada en la BA-4005.

La biodegradación de fenoles y la estabilización de las aguas residuales realizada en los reactores BA-4008 y BA-4009 A y B ubicados en el efluente de la planta.

La biodegradación se lleva a cabo en el biorreactor aerobio (aireado) BA-4008 en este se realiza el riego de los microorganismos empleados para llevar a cabo los procesos de biodegradación los cuales han sido identificados, aislados y potencializados en los laboratorios del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) a partir de especies nativas tomadas del agua residual a tratar. La estabilización

ocurre en los reactores BA4009 A y B conocidas como lagunas de estabilización, este sistema es uno de los más utilizados por su eficacia y sencillez de operación. En las piscinas de estabilización final, el agua sufre una foto-oxidación y aireación natural, allí el agua tiene un tiempo de residencia aproximado de 8 horas en cada una antes de ser enviada a la fuente receptora.

1.2 REQUERIMIENTOS DE LEY

Debido a la naturaleza tóxica de algunos de estos compuestos la EPA Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos ha establecido un estándar de purificación de agua de menos de 1 parte por billón de fenol en aguas superficiales. En Colombia, el límite de los fenoles en vertimientos de aguas residuales del sector refino de la industria del petróleo es de 0,2 ppm, según el artículo 11 de la resolución 631 del 17 de marzo de 2015 del ministerio de ambiente y desarrollo sostenible.

1.3 CONTENIDO DE FENOL EN AFLUENTE Y EFLUENTE DE PTAR-GRB.

En la siguiente tabla se muestra el contenido de fenol a la entrada del biorreactor BA-4008 y en el vertimiento final de la planta BA-4010, después del proceso de biodegradación de fenoles. Los datos presentados cubren el periodo comprendido entre enero a junio de 2016.

Tabla 1. Contenido promedio de fenol de entrada y salida del tratamiento biológico en la PTAR-GRB.

	Flujo GPM	TRH (Horas)	FENOL (ppm)			
			Entrada BA-4008		Salida BA-4010	
			Día	Noche	Día	Noche
Promedio	3981	7	51	50	19	19
Máximo	6561	10	126	118	71	59
Mínimo	3250	4	21	11	1	1

Fuente: Datos de laboratorio de la planta.

El valor promedio de fenol en la entrada del tratamiento biológico de las aguas (piscina BA-4008) es de 50 ppm, el tratamiento biológico actual permite reducir el vertimiento al río Magdalena (BA-4010 salida de la planta) entre los 10 a 19 ppm de fenol, presentando un incumplimiento al artículo 11 de la resolución 631 del 17 de marzo de 2015 del ministerio de ambiente y desarrollo sostenible.

Dado que con la biodegradación de fenoles es posible disminuir en algunos casos el contenido de fenol a un dígito, es requerido por tanto evaluar alternativas que lleven el tratamiento a control y cumplimiento legal, por lo que se hace inminente evaluar alternativas que sean sostenibles y factibles técnico económicamente, para aplicar en la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales PTAR-GRB que permitan su sostenibilidad ambiental.

2. MARCO REFERENCIAL

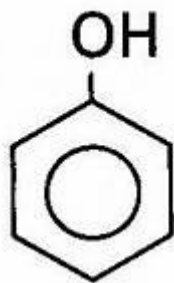
2.1 FENOL COMO CONTAMINANTE ORGÁNICO DE LA INDUSTRIA PETROLERA

Gran parte de los desechos que genera la industria química y otras industrias relacionadas con ella están en forma de corrientes acuosas que en muchos casos contienen compuestos orgánicos en una concentración muy baja para que su recuperación sea rentable, pero lo suficientemente alta como para constituirse en una fuente de contaminación.

Muchos de estos compuestos son extremadamente tóxicos y recalcitrantes, por lo que el tratamiento biológico convencional no es factible. Este es el caso de los compuestos fenólicos, que se emplean en una gran variedad de industrias como en la de antioxidante, petroquímica, colorantes, explosivos, desinfectantes, biocidas, etc. [1]

El fenol es un hidrocarburo cuya base es el benceno y posee un grupo hidroxilo como sustituyente, su estructura se representa en la siguiente figura 2:

Figura 2. Estructura molecular del fenol



El fenol es un poderoso bactericida, es tóxico en concentraciones de (1 – 10) ppm en aguas. Su toxicidad depende de la tolerancia natural de cada individuo expuesto, sus características eco-fisiológicas y de grupos funcionales que se enlazan al anillo, lo que le proporciona un mayor o menor grado de toxicidad y biodegradabilidad.

Las propiedades del fenol se resumen en la tabla 2.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del fenol.

Constantes	Valores
Peso molecular	94,11
Punto de fusión (a 760 mmHg)	40,9°C
Punto de ebullición (a 760 mmHg)	181,9
Gravedad específica (a 25°C)	1078
Punto de ignición	715°C
Punto de inflamación	7,4°C
Temperatura crítica	419°C
Presión crítica	60,5 atm
Densidad del vapor (aire = 1)	3,24

Además de los efectos nocivos que posee el propio fenol, es muy importante la formación de sus derivados que pueden llegar a ser altamente tóxicos. Los más importantes se forman por sustituciones en la molécula de fenol con grupos clorados o que contienen nitrógeno, incrementándose de este modo su toxicidad con el número de sustituyentes que se incorporan. Una idea del grado de toxicidad de estos compuestos es que algunos de ellos aparecen en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de la unión europea [2] y están registrados por la Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), junto con el fenol, como contaminantes no deseables debido a su toxicidad y baja biodegradabilidad [3].

2.2 PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES PTAR-GRB¹

La Planta de Tratamiento de Aguas Residuales, es consecuencia de una disposición de la Gerencia General emanada el 30 de noviembre de 1971 y que dio origen al Proyecto 72-014.

La Gerencia Refinería de Barrancabermeja GRB de ECOPETROL S.A., consciente de la necesidad de preservar el máspreciado recurso natural – el agua - y temiendo su deterioro por efectos de la expansión de la industria del petróleo, tan necesaria para el desarrollo industrial del país; dispuso parte de su personal técnico especializado y destinó ingentes recursos económicos para afrontar su responsabilidad social y legal de planificar la defensa de nuestro medio ambiente.

La ingeniería básica de diseño de la planta, de acuerdo con las características propias de la Gerencia Refinería de Barrancabermeja, fue encomendada a la firma UOP de los Estados Unidos y la ingeniería de montaje y construcción fue realizada por DEGÉMONT de Francia. La interventoría de la obra estuvo a cargo de la firma TPL de Italia, conjuntamente con el departamento de interventoría de ECOPETROL.

En la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR), se realiza la remoción de contaminantes, y adecuación del agua residual para ser vertida una parte y la restante al reúso en sistema de sellos y enfriamiento y contra incendios, proveniente de los efluentes de Separadores API, las aguas residuales de la Unidad de Balance, los drenajes del cuarto de químicos, y las aguas que se recirculan del proceso.

Todo el control de proceso se hace mediante un Sistema de Control Distribuido DCS, desde consolas ubicadas en el cuarto de control. El DCS permite al

¹ Manual de la PTAR-GRB

operador realizar operaciones de monitoreo, control directo, control regulatorio, funciones de control avanzado, funciones de control supervisorio, y adquisición de datos.

2.2.1. Operaciones de la planta de tratamiento de aguas residuales PTAR-GRB La planta cuenta con las siguientes operaciones básicas:

Homogenización, neutralización, clarificación (coagulación – floculación – flotación), biodegradación de fenoles y estabilización.

HOMOGENIZACIÓN

El flujo de entrada a la unidad se recibe en la piscina de homogenización o de carga BA-4001, este flujo consiste en: efluente de separadores gravitacionales, aguas agrias de la unidad ubicada en el área de balance y todos los drenajes de la planta.

Los flujos mencionados se homogenizan en esta piscina con el fin de evitar su estratificación y disminuir así el impacto de variación del pH del agua de carga. El flujo de carga es impulsado por tres bombas verticales denominadas SP-4001 A/B/C de 6600 gpm cada una.

NEUTRALIZACIÓN

La piscina de neutralización denominada BA-4002 está diseñada para el ajuste puntual del pH del agua de carga a fin de que éste salga neutro (pH 7,0) hacia el siguiente proceso de tratamiento (coagulación).

En esta piscina la carga sufre una agitación con aire, por difusión; el cual es inyectado por la parte más baja de la estructura, mediante dos cabezales de tubos

perforados alineados en forma de espina de pescado. El aire se envía por medio de dos sopladores en línea denominados C-4002 A/B, uno en servicio a flujo máximo y otro como relevo.

El pH se ajustará a la cifra óptima seleccionada (generalmente en 7,0), a fin de permitir una buena coagulación química. Puesto que el flujo de carga tendrá valores variables de pH, el valor de ajuste se obtendrá por la adición automática de ácido sulfúrico o soda cáustica.

Las bombas dosificadoras denominadas P-4005 C/D (para inyección de ácido sulfúrico) y P-4016 A/B (para soda cáustica) están controladas electrónicamente por un sistema de regulación y ajuste de pH operado desde el DCS.

COAGULACIÓN

El propósito de la coagulación es reunir los sólidos suspendidos y materias coloidales muy finas y que se encuentran disueltas en el agua, las cuales sin un tratamiento adecuado no precipitarían y el agua saldría con la misma turbiedad de entrada. El pH del medio es muy importante en la coagulación. Los coloides presentes en forma natural en el agua impiden la coagulación; por esta razón, una cantidad mayor de coloides inhiben el efecto de la dosificación óptima del coagulante, implicando un consumo mayor de reactivos para la clarificación del agua.

La naturaleza de los hidrocarburos influye sobre la coagulación más que su concentración y no hay una relación simple entre esta concentración y la cantidad requerida de coagulante. Su eliminación primaria se facilita dado que la densidad de la suspensión es inferior a la del agua, lo que ocasiona inicialmente una separación gravitacional de la interfase agua-hidrocarburo. No así el hidrocarburo

disuelto, emulsionado con la turbidez del agua, que requiere entonces la adición de un coagulante y su separación es más efectiva en un medio neutro (pH de 7.0). La dosificación del ayudante de coagulación, así como su selección, depende de la naturaleza del agua a tratar y solo se puede determinar apropiadamente después de realizar numerosas pruebas de laboratorio.

FLOCULACIÓN

La floculación es un proceso consecutivo a la coagulación y consiste en agrupar los grumos en forma de un precipitado voluminoso y pesado (FLOC). Esto se logra al introducir en el agua un ayudante electroquímico, generalmente un polímero sintético; con el cual, mediante una agitación lenta, se obtiene el contacto íntimo entre los grumos ya formados facilitando su adherencia a las moléculas del polímero. La agitación lenta de esta mezcla de agua y flocs aumenta las posibilidades de colisión y atracción entre las partículas coaguladas y por tanto facilita la formación de nuevos flocs.

El ayudante más utilizado es un polielectrolito, cuya carga iónica depende de la conductividad del agua a tratar. Este polímero solo reacciona a pH de 6.0 y su dosificación se determina, al igual que el ayudante de coagulación, mediante el ensayo de jarras. El pH del agua no sufre variación.

FLOTACIÓN

La flotación puede definirse, en forma general, como un proceso de clarificación mediante la separación ascensional de los sólidos suspendidos en un líquido. Este proceso hace uso de la densidad aparentemente más baja de estos sólidos, para tratar de agruparlos y recogerlos sobre la superficie del líquido en un tiempo muy corto. La flotación puede ocurrir en forma natural cuando el volumen y la densidad de las partículas a eliminar es menor que la del agua. Puede ser también

provocada y resulta de la fijación de aire o burbujas de oxígeno a las partículas a remover. Esto hace que el promedio de la densidad de las partículas se haga menor que el mismo valor para el agua.

La presurización es una técnica empleada en la producción de micro burbujas. Estas son las obtenidas por descomposición de una solución acuosa enriquecida con el aire bajo una presión de varias atmósferas. Una disminución brusca de la presión nuevamente a la presión atmosférica hace que el aire que se había disuelto en exceso de la concentración de saturación, se escape formando pequeñas burbujas; las cuales arrastran las partículas hacia la superficie del líquido. En sistemas pequeños el flujo completo se presuriza a 50 o 60 PSIG por medio de una bomba añadiendo aire comprimido a la descarga de la bomba. El líquido mezclado con el aire se almacena en un tambor, bajo presión, por un espacio corto de tiempo y luego se lleva al tanque de flotación, donde se mezcla con el agua a clarificar.

BIODEGRADACIÓN DE FENOLES.

Luego del proceso de clarificación el agua residual pasa al biorreactor BA-4008 donde ocurre el tratamiento biológico de fenoles de las aguas tratadas. Este reactor cuenta con un volumen útil de 4000 m³ y un tiempo de residencia de 8 horas, en este biorreactor se aplica el consorcio microbiano aerobio especializado en el consumo y degradación de fenoles. Este consorcio desarrollo de ECOPETROL S.A. [4] está constituido por un conjunto de microorganismos aislados de aguas aceitosas y lodos aceitosos. Este trabajo de aislamiento y confirmación de sus capacidades biodegradadoras se realizó en un proyecto de investigación y desarrollo que se efectuó en el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), constituido por fases de experimentación a escala de laboratorio y de planta piloto. Una vez el consorcio microbiano y las condiciones de reacción se determinaron, se dio inicio a la aplicación de la tecnología de biorremediación a escala industrial para el

tratamiento biológico de fenoles en la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de la Refinería de Barrancabermeja.

ESTABILIZACIÓN.

Los efluentes clarificados en los Trenes de Flotación-Clarificación se envían, por gravedad, desde las columnas de equilibrio hacia el área de estabilización conformada por el biorreactor BA-4008, y piscinas de estabilización BA-4009A/B y obra de salida al Río Magdalena BA-4010.

Las lagunas de estabilización, también llamadas lagunas de oxidación, son depósitos de agua de profundidad de entre 1 y 3.5 m, y tienen como finalidad estabilizar la materia orgánica presente en las aguas residuales. Este tipo de tratamiento se emplea extensamente por su flexibilidad, bajo costo de inversión, operación y mantenimiento, es una opción a los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales.

La clasificación de estas lagunas de tratamiento depende de factores tales como: tiempo de retención, carga orgánica por unidad de área, proceso de estabilización (aerobio, anaerobio o mixto), profundidad de la laguna, etc. En términos generales las lagunas se pueden clasificar como lagunas de estabilización si este es el primer paso de tratamiento de las aguas residuales, o como lagunas de oxidación, en caso de que las lagunas sean un paso posterior a otro previo proceso de tratamiento.

2.3 MARCO JURÍDICO

REQUERIMIENTOS DE LEY

Debido a la naturaleza tóxica de algunos de compuestos, en Colombia se ha establecido el límite máximo para el vertimiento de fenoles provenientes de aguas residuales industriales hacia cuerpos de agua a través de la Resolución 631 de marzo 17 de 2015. Esta nueva norma de vertimientos *“Por la cual se establecen los parámetros y 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”* [5] reglamenta el artículo 28 del Decreto 3930 del 25 de Octubre de 2010 del ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial, y actualiza el decreto 1594 de 1984, respondiendo a la nueva realidad urbana, industrial y ambiental del país.

La resolución 631 del 17 de marzo de 2015 del ministerio de ambiente y desarrollo sostenible modifica el sistema de medición de los factores contaminantes que pueden presentarse en las aguas residuales; ahora se definen unos límites máximos de las concentraciones de cada uno de los parámetros contaminantes, clasificándolos por las diversas actividades económicas desarrolladas por las empresas, lo cual vuelve más exigente los requerimientos para obtener los permisos de vertimientos. La resolución 631 del 2015 deberá ser aplicada por todos aquellos que realicen vertimientos a los sistemas de alcantarillado público y a aguas superficiales; no incluye vertimientos a aguas marinas o al suelo.

La legislación actual permite el control de las sustancias contaminantes que llegan a los cuerpos de agua vertidas por 73 actividades productivas presentes en los siguientes siete (7) sectores económicos del país:

1. Agroindustria
2. Ganadería
3. Actividades de minería
4. Actividades hidrocarburos
5. Actividades de elaboración de productos alimenticios y bebidas
6. Actividades de fabricación y manufactura de bienes
7. Actividades asociadas con servicios y otras actividades.

La Resolución 631 de 2015 a su vez divide el sector de hidrocarburos en cuatro actividades así:

1. Actividades de exploración y producción (upstream)
2. Actividad refino
3. Actividad de venta y distribución (downstream)
4. Actividad de transporte y almacenamiento (midstream)

A continuación, se presenta un resumen del artículo 11 de la resolución 631 de 2015 para la actividad refinación de hidrocarburos. La tabla 3 presenta los parámetros a monitorear y sus valores máximos permisibles en los vertimientos puntuales de aguas residuales no domésticas ARnD para el sector de hidrocarburos, actividad refino.

Tabla 3. Principales parámetros a monitorear y sus valores permisibles para la actividad Refino.

Parámetro	Unidades	Refino
Generales		
pH	Unidades de pH	6,00 a 9,00
Demanda química de oxígeno (DQO)	mg/L O ₂	400,00
Demanda bioquímica de oxígeno (DBO5)	mg/L O ₂	200,00
Sólidos suspendidos totales (SST)	mg/L	50,00
Sólidos sedimentables (SSED)	ml/L	1,00
Grasas y aceites	mg/L	15,00

Parámetro	Unidades	Refino
Fenoles	mg/L	0,20
Hidrocarburos totales (HTP)	mg/L	10,00

Fuente: Resolución 631 de marzo 17 de 2015

El ministerio de ambiente estableció un tiempo de transición para la aplicación de la resolución 631 de la siguiente forma:

1. Si la empresa cuenta con el permiso de vertimientos actualmente y cumple con todos los parámetros exigidos a la fecha, se otorgan 2 años para efectuar la transición; por lo cual el plazo vence en marzo de 2017
2. Para aquellas empresas que actualmente cuentan con los permisos de vertimientos, cumplen con la normatividad actual y adicionalmente optan por implementar un plan de reconversión a tecnologías limpias, se otorgan en total 5 años para efectuar la transición; por lo cual el plazo vence en marzo de 2020
3. Si la empresa cuenta con el permiso de vertimientos actualmente pero no cumple con todos los parámetros exigidos a la fecha, se otorgan 1,5 años para efectuar la transición; por lo cual el plazo vence en septiembre de 2016.
4. Para aquellas empresas que actualmente cuentan con los permisos de vertimientos, aunque no cumplen con toda la normatividad actual, pero optan por implementar un plan de reconversión a tecnologías limpias se otorgan en total 3,5 años para efectuar la transición; por lo cual el plazo vence en septiembre de 2018, en esta categoría de transición se ubica la PTAR-GRB.

Una vez cumplido el plazo, las empresas que no cumplan con los límites permisibles en sus aguas residuales podrán hacerse acreedoras de sanciones estipuladas por ley.

2.4 TECNOLOGÍAS PARA LA REMOCIÓN DE FENOLES

En general existen tres formas para remover la mayor cantidad de contaminantes de las aguas residuales: La retención (adsorción) sobre un agente externo cuya reutilización o disposición final esté asegurada, el uso de agentes físicos que destruyen químicamente las moléculas para llevarlas a subproductos menos contaminantes, y técnicas que se basan en el aprovechamiento de la capacidad de los fenoles para reaccionar con otras sustancias dando lugar a compuestos de menor solubilidad. La tecnología a utilizar depende de cada caso en particular. Por tanto, para seleccionar el tipo de tratamiento más adecuado para un efluente concreto habrá que tener en cuenta distintos factores como el caudal, tipo y concentración de contaminantes del efluente a tratar, los parámetros de calidad exigidos antes de su vertido final al sistema de tratamiento integral y, por otro lado, la disponibilidad y costos finales totales de los diferentes tratamientos posibles.

Los fenoles son compuestos orgánicos recalcitrantes y de toxicidad considerable, los cuales se encuentran generalmente en aguas residuales de industrias petroquímicas, papeleras, de producción de pesticidas y herbicidas, entre otras. Convencionalmente estos compuestos son tratados por: adsorción, electroquímica, biodegradación o incineración, sin lograr una remoción óptima [6]

Para el caso de la planta de tratamiento de aguas residuales de Ecopetrol Barrancabermeja en la actualidad se han implementado alternativas para el control de fenoles como son:

- La reducción y segregación en la fuente
- La biodegradación de fenoles
- El re-uso de aguas agrias
- La implementación de la planta de tratamiento de sodas gastadas Resox (tratamiento de extracción líquido a líquido) la cual se encuentra en período de revisión de metalurgia para puesta a punto y operación finalizando el año 2018.

Por lo que las alternativas de este trabajo de aplicación buscan lograr el cumplimiento legal ambiental en el efluente de la planta.

Las principales tecnologías para el tratamiento del Fenol en aguas residuales se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Principales tecnologías para el tratamiento del fenol en aguas residuales

Contaminante	Tipo de tratamiento	Tecnología
Fenol	Físicos	Adsorción
		Membranas
	Químicos	Extracción
		Adsorción
		Incineración
		Oxidación no catalítica con aire húmedo (WAO)
		Oxidación catalítica con aire húmedo (CWAO)
		Ozono
		Reacción Fenton ($H_2O_2 + Fe$)
		Oxidación húmeda con peróxido (CWPO)
		Oxidación Electroquímica
		Fotocatálisis heterogénea (TiO_2)
		Biológicos
	Anaerobios	

Fuente: Adaptado de: Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment / Management Systems in the Chemical Sector February 2003 pag 8.

2.4.1 Tratamientos avanzados Hoy en día existen distintos procesos destructivos o no y tecnologías alternativas y avanzadas para el tratamiento de efluentes contaminados con compuestos orgánicos altamente tóxicos, refractarios y difícilmente biodegradables, bien para eliminarlos, o bien para reducir su toxicidad

y contenido de materia orgánica como tratamiento previo, donde se transformen en compuestos más fácilmente biodegradables por un posterior tratamiento biológico final.

2.4.2. Tratamientos no destructivos Entre los procesos no destructivos destacan la adsorción, la desorción o stripping, extracción en fase líquida con disolventes y la tecnología de membranas. [7]

Adsorción: se lleva a cabo empleando carbones activos, arcillas o resinas poliméricas como adsorbentes, es decir, materiales que tengan la capacidad de adsorber en su superficie gran variedad de moléculas orgánicas [8]. Estos tratamientos están limitados a corrientes acuosas no muy concentradas, con DQO inferiores a 2 g·L⁻¹. Estos procesos presentan serios inconvenientes desde el punto de vista de los residuos finales generados, por lo que la clave de la economía del proceso radica en la posibilidad de la regeneración y la reutilización del adsorbente.

Las **membranas** son barreras físicas semipermeables que separan dos fases, impidiendo su íntimo contacto y restringiendo el movimiento de las moléculas a través de ella de forma selectiva. Este hecho permite la separación de las sustancias contaminantes del agua, generando un efluente acuoso depurado y otro concentrado en el contaminante. Su aplicación depende del tipo de membrana utilizada y uno de sus principales problemas es el ensuciamiento. Entre los procesos existentes, la nanofiltración y la ósmosis inversa han resultado viables para la eliminación de contaminantes orgánicos hasta niveles traza en aguas purificadas [9] y su combinación con procesos de oxidación puede ser un proceso eficiente para la eliminación de este tipo de contaminantes [10].

Extracción líquido a líquido: Para la remoción del Fenol se trabaja con un solvente, el cual se pone en contacto con el Fenol en fase acuosa, dando lugar a

una transferencia de masa del contaminante desde la fase acuosa hacia el solvente, por el cual el Fenol tiene gran afinidad. Este método se argumenta cuando la concentración es superior a 1000ppm, sin embargo, se presentan problemas de contaminación por las pérdidas de solvente y quedan Fenoles presentes en el agua en niveles superiores a 100ppm. El presente trabajo de aplicación no ahondará en los tratamientos de extracción con solventes dado que la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de la refinería de Barrancabermeja cuenta con una planta en revisión de metalurgia para puesta a punto la cual utilizaría la extracción fase líquida con fenol. Por lo que las alternativas identificadas en este trabajo en ese orden de ideas serían de aplicación provisional mientras se solucionan los inconvenientes técnicos presentados en la unidad Resox.

Biodegradación Es un proceso en el cual los microorganismos utilizan los compuestos fenólicos presentes en el agua como fuente de carbono y energía que transforman en biomasa, gas carbónico, agua y otros intermediarios.

En algunos casos los compuestos fenólicos generan toxicidad en los microorganismos biodegradadores, aun a concentraciones bajas (<200ppm), afectando gravemente el proceso. Igualmente, en estas aguas existen Fenoles que son recalcitrantes o no biodegradables y otros compuestos pueden también afectar el porcentaje de remoción del proceso.

En una biodegradación ideal, los materiales originales son mineralizados, esto es para una biodegradación aeróbica, un compuesto orgánico es convertido en dióxido de carbono, agua y energía para la producción celular.

El principal requerimiento crítico para el éxito del biotratamiento incluye una población altamente específica y saludable, oxígeno, nutrientes y un ambiente con pH balanceado. [11]

En una biodegradación aeróbica, el compuesto es reducido a metano, iones inorgánicos y bajo ciertas condiciones a sulfuro de hidrógeno. La biodegradación con apropiada ingeniería puede ser costo efectiva y alcanzar metas de remoción.

En la PTAR-GRB se usan microorganismos sin modificación genética, es decir los llamados microorganismos nativos. Este tipo de biota se prefiere porque está adaptada al hábitat específico, aunque en algunas oportunidades no poseen todas las enzimas requeridas para degradar un contaminante específico.

La Biodegradación es muy sensible a cambios imprevistos en las concentraciones del vertimiento a tratar, pues pueden actuar como biosidas o disminuir considerablemente la velocidad del proceso. Otras de las desventajas de este proceso son: la necesidad de contar con grandes volúmenes de almacenamiento ya que el tiempo de residencia requerido para el proceso es de varios días, el incremento de los sólidos suspendidos, la turbiedad, el color, la salinidad y alta generación de lodo.

2.4.3 Tratamientos destructivos Los tratamientos destructivos pueden dividirse a su vez en tratamientos de reducción y de oxidación química.

Tratamientos de reducción

Los tratamientos de reducción que se han aplicado para la eliminación de contaminantes en aguas son fundamentalmente la **hidrodehalogenación**, en particular la hidrodecloración, y la **hidrodesnitrificación**, esta última para la reducción de nitratos.

La **hidrodecloración** consiste en la ruptura del enlace carbono-cloro de una molécula orgánica clorada mediante su hidrogenación, convirtiéndola en los correspondientes compuestos orgánicos sin cloro, el cual se elimina como HCl.

Este tratamiento ha resultado muy eficiente para la transformación de los orgánicos clorados en otros compuestos más inocuos o que puedan ser eliminados por otros tratamientos [12,13]. Además, frente a la oxidación presenta la ventaja de no generar compuestos clorados parcialmente oxidados, como dioxinas y furanos, altamente tóxicos [13,14].

Tratamientos de oxidación química

Entre los tratamientos destructivos de oxidación destacan la incineración, oxidación húmeda y oxidación húmeda catalítica, la oxidación en condiciones supercríticas y la oxidación avanzada.

El proceso de **incineración** es una técnica convencional del tratamiento de lodos [39]. Suele ser aplicable al tratamiento de corrientes acuosas de caudales bajos o medios (inferior a $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}$) y con alta carga orgánica, del orden de DQO superior a $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ o carga de carbono orgánico total (COT) de $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ya que en otras condiciones el coste energético del proceso sería muy elevado y, por tanto, no rentable.

La **oxidación húmeda** (WAO, Wet Air Oxidation) es un proceso de oxidación de la materia orgánica presente en el agua empleando una fuente de oxígeno en fase gas, normalmente aire u oxígeno molecular, a altas temperaturas comprendidas entre 200°C y la temperatura crítica del agua, 374°C . La presión de operación suele estar comprendida entre 70-200 atm, siendo la presión crítica del agua, 221 atm, la máxima que puede emplearse [12]. En estas condiciones de presión se incrementa la solubilidad del oxígeno en el agua y muchos de los contaminantes pueden ser oxidados. El proceso se emplea cuando las concentraciones de materia orgánica a tratar son relativamente elevadas, pero no lo suficiente como para que la incineración sea viable, y puede auto mantenerse térmicamente cuando la DQO del efluente supera los $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ [12]. Sin embargo, el tratamiento

es bastante caro debido a las condiciones extremas de presión y temperatura que tienen que soportar los equipos.

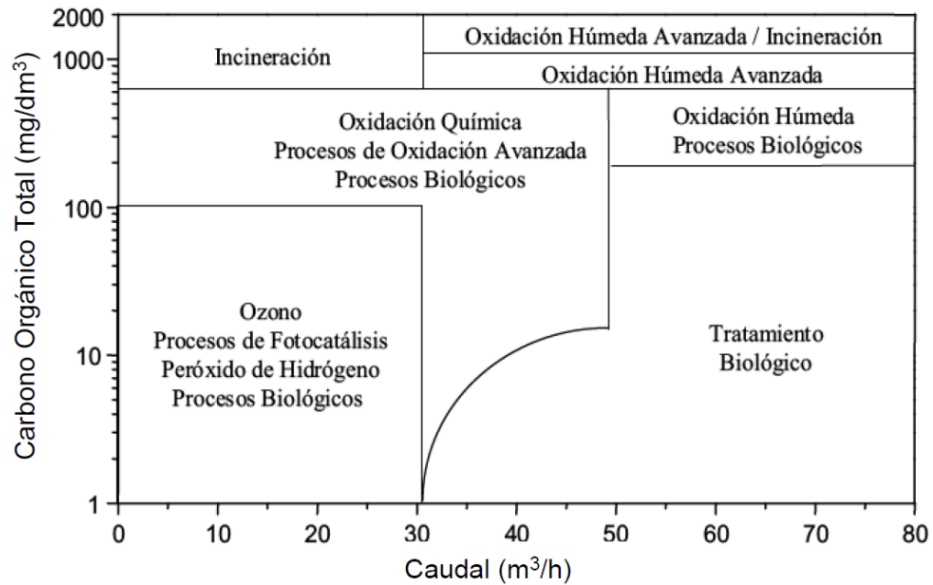
Para contrarrestar los inconvenientes de la oxidación húmeda se han desarrollado los procesos de **oxidación húmeda catalítica** (CWAO, Catalytic Wet Air Oxidation), en los que empleando distintos catalizadores se consigue aumentar la velocidad de reacción del proceso, operando en condiciones más suaves de presión y temperatura. Esta tecnología ha sido ampliamente estudiada para la eliminación de diversos contaminantes orgánicos, entre ellos el fenol y compuestos fenólicos, objeto de estudio del presente trabajo [15,16].

Los **procesos de oxidación avanzada** (AOPs, Advanced Oxidation Processes) están basados en procesos fisicoquímicos, catalíticos y no catalíticos, capaces de generar radicales hidroxilos en el medio de reacción, especies altamente inestables que reaccionan oxidando la materia orgánica en condiciones suaves de presión y temperatura [17]. Los AOPs son aplicables a aguas residuales con concentraciones moderadas de contaminantes orgánicos debido a los costos asociados a las fuentes utilizadas para producir los radicales hidroxilos (O_3 , H_2O_2 , UV, etc.).

La mineralización total de la materia orgánica a dióxido de carbono y agua puede resultar muy cara. Por lo que se considera como una alternativa rentable y eficaz, realizar una oxidación parcial de la materia orgánica y luego aplicar un tratamiento biológico posterior [18,19,20,21].

En la Figura 3 Se muestran las Tecnologías existentes para la depuración de aguas en función de la carga orgánica y del caudal de la corriente a tratar.

Figura 3. Tecnologías existentes para la depuración de aguas en función de la carga orgánica y del caudal de la corriente a tratar.



Fuente: Blesa, M.A “Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. 2da edición” Ed Cabrerros, B.S. y Blesa, M.A, CIEMAT, Madrid, 2003.

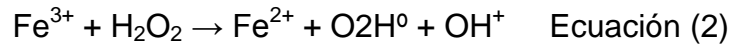
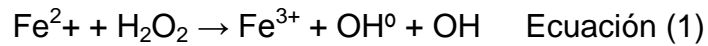
2.5 TECNOLOGÍAS PARA LA REMOCIÓN DE FENOLES EVALUADAS EN EL PRESENTE TRABAJO DE APLICACIÓN

En el presente trabajo de aplicación se revisa los siguientes tratamientos para la remoción de fenol en el efluente de la PTAR – GRB:

- Oxidación química con peróxido catalizado con hierro
- Fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio
- Aireación inducida y su efecto en el tratamiento biológico de fenoles
- Oxidación electroquímica

2.5.1 Oxidación química con peróxido catalizado con hierro La adición de sales de hierro como catalizador en presencia de peróxido de hidrógeno, conocida como reactivo Fenton, es uno de los métodos clásicos de producción de radicales

hidroxilos resultando así uno de los agentes oxidantes más potentes a pH ácidos (pH 3 – 5). El hierro puede ser añadido como sal ferrosa o férrica. Estos radicales inician una cadena de reacciones para eliminar toda la materia oxidable. [22], [23]



Recientemente se ha descubierto cómo la reacción UV/visible acelera las reacciones Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$, Fe^{2+}), favoreciéndose así la degradación de contaminantes orgánicos, incluidos compuestos aromáticos y alifáticos. Este reactivo presenta una mayor efectividad a pH ácido, debido a la aparición de hidróxidos de hierro como precipitados coloidales a pH mayor de 3, lo cual hace necesario su separación mediante un proceso adicional de tipo coagulación, sedimentación o filtración. Además, algunos intermedios de reacción pueden alterar la reactividad del hierro debido a la formación de complejos. Cuando se tienen pH inferiores a 3 la reacción es autocatalítica, ya que el Fe(III) descompone el H_2O_2 en O_2 y en H_2O . [22], [23]

El Fe^{3+} formado, puede reaccionar con el H_2O_2 para dar Fe^{2+} , aunque la velocidad con la que se produce esta reacción es muy inferior a la anterior [7]. La concentración de Fe^{2+} en el medio es uno de los factores controlantes del rendimiento del reactivo Fenton puesto que, en general, determina la velocidad de la reacción de oxidación, por ello la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} es vital en el proceso global [24]. El sistema $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ presenta su máxima actividad catalítica a un pH óptimo alrededor de 3, que corresponde con la máxima concentración de especies activas de hierro en el medio. Un incremento o disminución de este valor del pH reduce bruscamente la actividad catalítica. Para valores más altos de pH, el Fe^{3+} precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que descompone el peróxido de hidrógeno a H_2O y O_2 , mientras que para valores más ácidos, la regeneración del Fe^{3+} por el H_2O_2 se

ve inhibida [25]. La concentración de H_2O_2 inicial determina la extensión final de la mineralización. Se suelen emplear cantidades superiores a la relación estequiométrica, entendida como tal, la cantidad teórica de H_2O_2 necesaria para oxidar el contaminante orgánico totalmente a CO_2 y H_2O [26]. Sin embargo, un aumento de la misma provoca un aumento de la velocidad de reacción hasta un punto, a partir del cual, puede incluso llegar a inhibir la oxidación de la materia orgánica debido a la recombinación de los radicales formados.

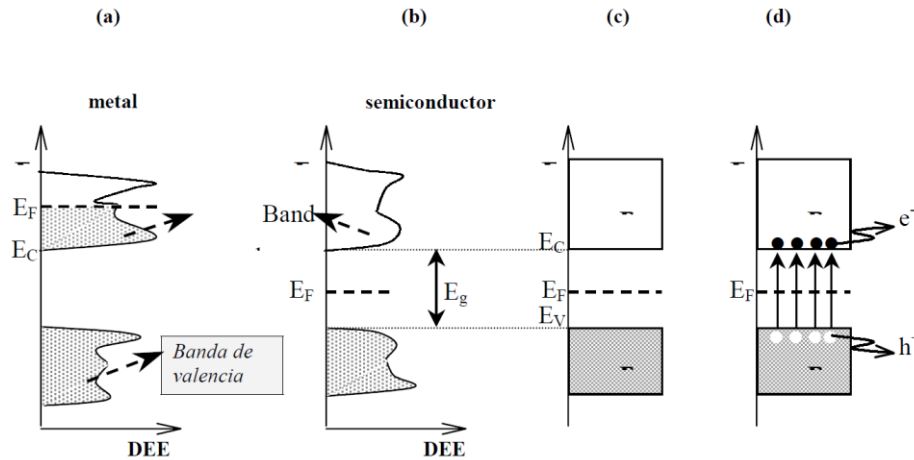
2.5.2 Fotocatálisis heterogénea con TiO_2 La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

En este trabajo se tocará el primer punto el cual es el más general y de mayor aplicabilidad en fotocatalisis heterogénea. [27]

El solapamiento de los orbitales atómicos de los electrones de valencia en el semiconductor forman bandas de estados electrónicos permitidos que se separan por una banda de energía prohibida (en inglés bandgap), la cual limita la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. La Figura 4 muestra tal efecto

Figura 4. Estructura de bandas y distribución de electrones a 0K para un metal (a) y para un semiconductor intrínseco (b). Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a 0 K (c) y a $T \gg 0$ K. El color gris indica los estados ocupados por electrones; E_F es la energía de Fermi.

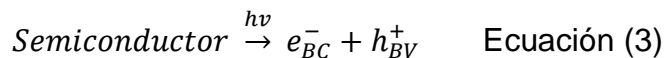


Fuente: Candal, R; Bilmes, S; Blesa, M "Semiconductores con actividad fotocatalítica", Ciemat, Madrid, 2004, Cap 4. p 80.

La posición de la energía de Fermi con respecto a las bandas de conducción y valencia distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los metales E_F cae sobre la banda de conducción, mientras que para los semiconductores y aislantes está en la zona de energía prohibida (en inglés bandgap). Para los semiconductores E_g es suficientemente pequeño como para que sea posible excitar electrones de la banda de valencia a la de conducción (e_{BC}^-), dejando espacios vacíos o huecos en la banda de valencia, los cuales se comportan frente a un campo eléctrico como una partícula con carga positiva del mismo módulo que la carga del electrón. Dichos huecos se denotan h_{BV}^+ .

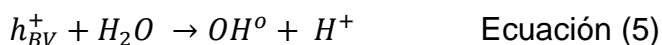
Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros). Al ser éstos irradiados con fotones cuya energía es igual o superior a la energía del bandgap E_g se promueve la movilización de electrones de la banda de valencia a la de conducción (e_{BC}^-) y quedan huecos en la banda de

valencia (h_{bv}⁺) los cuales junto con los electrones son los portadores de carga. La ecuación 2.29 denota tal efecto [28]



Las especies fotogeneradas se consideran dinámicamente activas puesto que migran rápidamente a la superficie y participan en diferentes reacciones químicas.

Los huecos pueden reaccionar con sustratos orgánicos para formar radiales libres (ecuación 4). A su vez, pueden reaccionar con moléculas de agua o grupos hidroxilos absorbidos en la superficie del catalizador formando radiales libres hidroxilos de acuerdo a las reacciones siguientes (ecuaciones 5 y 6).



Los electrones de la banda de conducción suelen reaccionar con el oxígeno disuelto para formar el radical superóxido (ecuación 7)



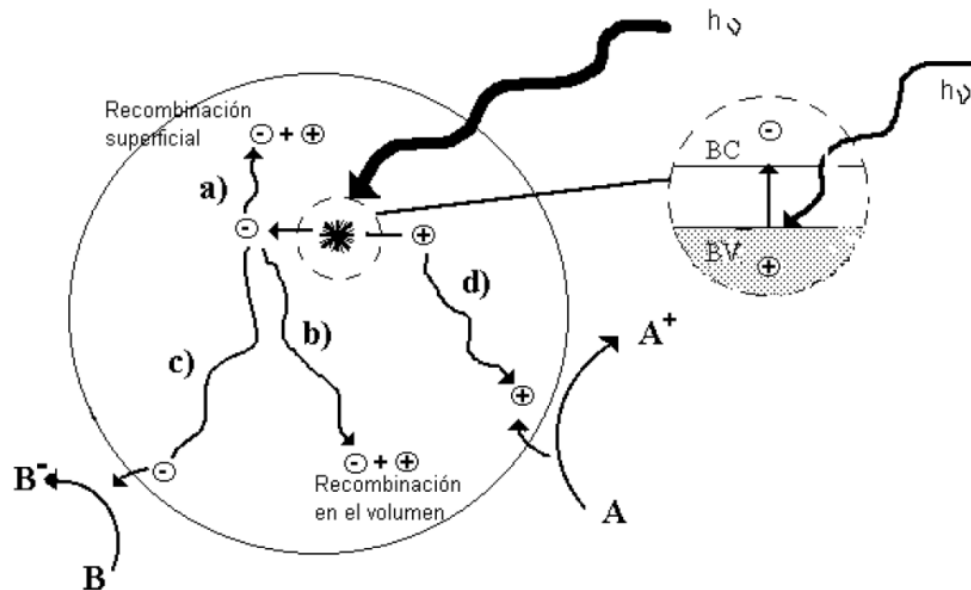
Finalmente, los radicales libres formados por los huecos o vacantes son altamente reactivos y p y especies absorbidas.

Finalmente, los radicales libres formados por los huecos o vacantes son altamente reactivos y promueven la oxidación de sustratos orgánicos por medio de

reacciones de abstracción de hidrógeno, adición a dobles enlaces o anillos aromáticos; el sistema redox es completado con la reducción del oxígeno disuelto.

La figura 5 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d) [29]. Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente). El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A (por ejemplo, O_2 y materia orgánica).

Figura 5. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.



Fuente: Domènech, X; Jardim, W; Litter, M "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes", Ciemat, Madrid, 2004, Cap 1. p 23.

2.5.3 Aireación inducida y su efecto en el tratamiento biológico de la PTAR

GRB La aireación de un cuerpo de agua cumple la finalidad de abastecer una cantidad necesaria y suficiente de oxígeno al cuerpo receptor o reactor con el fin que ocurra una depuración de las aguas residuales por medio de la oxidación de la materia orgánica. Si bien tanto la DBO_5 como los fenoles pueden ser degradados aeróbica y anaeróbicamente; generalmente, las cinéticas de remoción de fenoles y de la DBO_5 por microorganismos son más rápidas en presencia de oxígeno que en condiciones anaerobias. Por lo cual, los procesos aerobios son los más comúnmente empleados para este tipo de contaminación orgánica, además de no propiciar condiciones para la generación de malos olores durante el tratamiento del agua. [30]

Para el caso concreto del reactor BA-4008 ubicado en PTAR-GRB, en este se aplican los microorganismos especializados en el consumo y degradación de fenoles propiedad de ECOPETROL S.A. Este reactor está dotado de un circuito de espigas de pescado el cual recibe el flujo (mezcla agua aire) de unos eyectores atmosféricos los cuales consisten en unos dispositivos tipo Venturi que producen la aspiración del aire a través de un flujo de agua proporcionado por el equipo de bombeo.

En la actualidad este sistema de inducción de aire logra mantener valores en el reactor de entre 0,1 a 0,3 mg/l de oxígeno disuelto. La temperatura del reactor oscila entre los 38 a 40°C y el porcentaje de biodegradación del fenol oscila entre el 55 al 75% de remoción, valor inferior al 90% de remoción esperado. Por lo que resulta muy importante evaluar la aireación inducida y el mantenimiento de valores sostenidos superiores de oxígeno disuelto y su efecto en la biodegradación de fenoles ocurrida en la planta.

Dado que la agitación en estas piscinas es baja, la acumulación de lodos sedimentados es importante. Dicha situación reduce la zona aeróbica (presencia

de oxígeno) a la parte superficial de la piscina y aumenta la zona anaerobia (fondo de la piscina), mostrando poca eficiencia en la remoción de la DBO₅ y de fenoles como se puede leer de los resultados históricos de tratamiento.

Con el fin de favorecer las condiciones aerobias, es necesario: (1) mejorar la agitación en la piscina de oxidación para evitar la acumulación excesiva de lodos en la piscina. Un aumento en la agitación y mezclado de la piscina significará un aumento en la concentración de sólidos suspendidos a la salida del sistema por lo cual resulta necesario emplear una zona para la decantación de lodos después de la piscina donde se realice la aireación y así garantizar la separación de sólidos suspendidos totales exigida en la norma ambiental de vertimiento; (2) Aumentar la transferencia de oxígeno al sistema.

En un sistema de mezcla completa (agitación adecuada) la demanda teórica de oxígeno para la eliminación de la materia orgánica carbonosa presente en las aguas de producción se puede calcular mediante la ecuación 8 [31]:

$$\text{Demanda teorica de Oxigeno} = \frac{Q*(S_0-S)}{f} - 1,42P_x \quad \text{Ecuación (8)}$$

Donde,

Q= Caudal de entrada, m³/día.

S₀= Concentración de DBO en el afluente, kg/m³

S= Concentración de DBO en el efluente, kg/m³

f= factor de conversión, para nuestro caso es igual a 0,68 [31].

P_x = producción diaria neta de lodos, medida en términos de sólidos suspendidos volátiles, kg/día.

$$P_x = \frac{Q*Y*(S_0-S)}{1+k_d*\theta_c} \quad \text{Ecuación (9)}$$

Donde,

k_d = coeficiente de degradación endógena, d^{-1} .

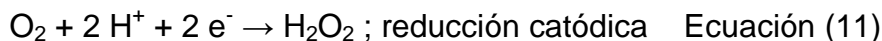
Y = Coeficiente de producción celular, kg de biomasa producida/kg de materia orgánica eliminada.

Θ_c = tiempo medio de retención celular (en días) basado en el volumen de la piscina de aireación. En condiciones de mezcla completa y sin recirculación de lodos, es igual al tiempo medio de retención hidráulico (volumen de la piscina (V)/ Caudal del efluente tratado (Q)).

El volumen del biorreactor BA4008 es de 4000 m^3 . De acuerdo a los resultados de los muestreos del ICP, la DBO_5 promedio en la salida es de 209 mg/l y a la entrada 374 mg/l con un caudal de $20714 \text{ m}^3/\text{día}$.

Con esto valores la máxima demanda de oxígeno requerida (ignorando el segundo término de la ecuación 8 y suponiendo remoción completa de la DBO_5 de entrada) para la BA4008 es de $30462 \text{ kg O}_2/\text{día}$.

2.5.4 Oxidación electroquímica La aplicación de corriente eléctrica entre dos electrodos adecuados. En agua produce reacciones químicas primarias, con la generación de $\text{HO}\cdot$, que oxida luego la materia orgánica:



La eficiencia del sistema puede mejorarse por agregado de Fe(II) , y el proceso se conoce como electro-Fenton. Si se usa un ánodo de sacrificio de Fe , que provee cantidades estequiométricas de Fe para la reacción de Fenton, el proceso se

conoce como peroxicoagulación. Por ejemplo, la degradación por oxidación anódica de una solución de anilina mediante una corriente de 20 A conduce a un 18 % de eliminación del carbono orgánico total (COT) al cabo de 6 horas. Si el proceso se lleva a cabo empleando el método electro-Fenton, se consigue un 61% de disminución del COT al cabo de 2 horas, mientras que por peroxicoagulación se elimina un 91 % en sólo 1 hora en iguales condiciones [27].

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Seleccionar a través del análisis comparativo la mejor alternativa de remoción de fenoles en el efluente de la planta de tratamiento de aguas residuales de la gerencia refinería de Barrancabermeja

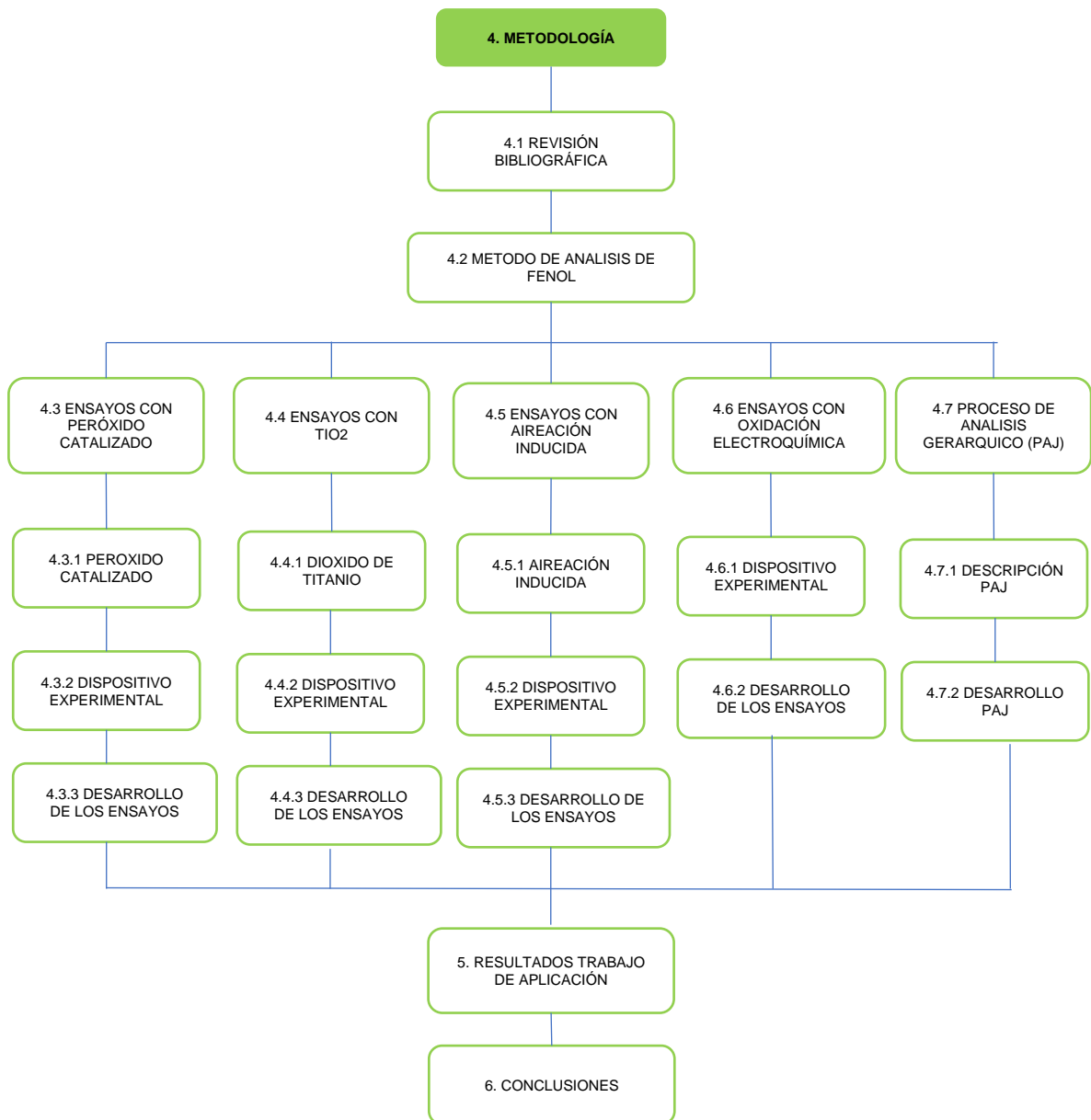
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar mediante revisión de literatura o consulta a expertos las tecnologías disponibles para evaluar la remoción de fenoles en el efluente de la planta de aguas residuales de la refinería de Barrancabermeja.
- Realizar diseño experimental, ensayos y análisis de laboratorio para evaluar los porcentajes de remoción de fenol a través de las tecnologías identificadas de oxidación química con peróxido catalizado con hierro, la fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio, la oxidación anódica y el efecto de la aireación inducida en el tratamiento actual de biodegradación.
- Definir a través de un modelo de análisis jerárquico de alternativas la selección de la mejor alternativa que evalúe aspectos técnicos de remoción de fenol, costos y afectación de otras variables (positivas o negativas) de cada una de las alternativas seleccionadas.

4. METODOLOGÍA

En la figura 6. se muestra un esquema general de las etapas secuenciales desarrolladas para la ejecución del presente trabajo.

Figura 6. Descripción global de las etapas secuenciales.



4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La etapa de revisión bibliográfica realizada se centró en:

- Consultas sobre el estado del arte y aplicaciones para reducción de fenoles en la industria y procesos del petróleo (Capítulo 2).
- Información sobre el proceso de tratamiento biológico de remoción de fenoles ocurrido en la PTAR-GRB (sección 2.4.2).
- Revisar información relacionada con tecnologías y plantas para la remoción de fenol en la industria petrolera.
- Conocer en detalle tecnologías de tratamiento de fenoles como la oxidación química con peróxido catalizado con hierro, la fotocatalisis con TiO_2 , así como el efecto de la aireación inducida en el proceso de biodegradación.
- Considerar la legislación o normativa ambiental de referencia para vertimientos a cuerpos de agua de la industria Refino Resolución 631 de 2015.
- Examinar información técnica y artículos científicos de fuentes como el centro de información técnica (CIT) de la Refinería Barrancabermeja, la base de datos de la Universidad Industrial de Santander y la base de datos de Elsevier.com para obtener las herramientas y parámetros o normativa.

4.2 METODO DE ANALISIS DE FENOL

Los análisis de fenoles llevados a cabo durante los ensayos de laboratorio de las diferentes pruebas Los análisis de fenoles llevados a cabo durante los ensayos de

laboratorio de las diferentes pruebas realizadas de remoción fueron realizados mediante el método fotométrico directo de la técnica 5530-D del estándar método. Este método cubre la preparación de la muestra y la determinación de la concentración de compuestos fenólicos en agua. Está basado en la reacción con color del fenol (C_6H_5OH) con 4- Amino antipirina y cualquier color producido por la reacción de otros compuestos fenólicos están reportados como fenol.

METODO DE ENSAYO FOTOMETRICO DIRECTO

Este método está basado en la reacción de vapor destilable de compuestos fenólicos con 4 -amino antipirina a un pH de 10 ± 0.2 en presencia de $K_3Fe(CN)_6$ El color de la antipirina formado en una solución acuosa es medido a 510 nm. La concentración de los compuestos fenólicos en la muestra es expresada en términos de miligramos de fenol (C_6H_5OH) por litro (ppm).

Este método es aplicado a aguas que contienen más de 0,1 mg /L de compuestos fenólicos y es el que se aplica en los análisis de las aguas residuales industriales que llegan a la PTAR de la refinería de Barrancabermeja.

Este método fue aprobado en afluentes y efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales, agua de lagos, ríos y efluente de plantas de tratamiento industrial.

4.3 ENSAYOS DE OXIDACIÓN QUÍMICA CON PERÓXIDO CATALIZADO (Multitreat WW 8091 + Multitreat WW 8090)

4.3.1 Peróxido catalizado (Multitreat WW 8091 + Multitreat WW 8090 de la firma Clariant (Colombia) S.A.)

Es el tratamiento de oxidación catalizada con modificadores de reacción para formar en sitio un proceso de oxidación.

Para lograr el objetivo de reducción de fenoles en el agua de la planta de tratamiento de aguas residuales de la GRB se utilizó una mezcla de dos productos:

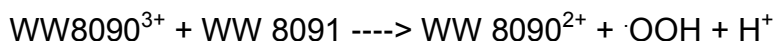
- Multitreat WW 8091: agente oxidante el cual hace parte de la tecnología de Clariant para oxidar los fenoles de corrientes de aguas residuales en Refinerías de petróleo.
- Multitreat WW 8090, catalizador estabilizado diseñado como parte de la tecnología de Clariant para oxidar los fenoles de corrientes de aguas residuales, reformulado para las condiciones especiales de las aguas residuales de la GRB, debe ser utilizado junto al Multitreat WW 8091 para obtener los resultados esperados en la oxidación de fenoles.

Multitreat WW 8091 + Multitreat WW 8090 = REDUCCIÓN DE FENOLES

El producto trabaja en pH alcalinos y ácidos.

Mecanismo de Reacción:

Al mezclar en línea el MULTITREAT WW 8090 y 8091, se generan los radicales hidroxilo tal y como se muestra en las siguientes ecuaciones:



De los resultados de la experimentación de oxidación química, se pudo verificar que las reacciones de oxidación se generan sin variaciones de pH cuando los

valores de BQO se encuentran por debajo de los 1000 ppm y el fenol es inferior a 20 ppm. Esta aplicación se desarrolló por la firma Clariant Colombia con una reacción fenton modificada

Los radicales libres trabajan para oxidar los fenoles de acuerdo a 4 tipos diferentes de reacciones:

1. Adición: $\cdot\text{OH} + \text{Contaminante} \rightarrow (\text{OH})\text{-Contaminante}$
2. Abstracción de hidrógeno: $\text{OH} + \text{Contaminante} \rightarrow \text{Contaminante OH} + \text{H}_2\text{O}$
3. Transferencia de Electrones: $\cdot\text{OH} + \text{Contaminante} \rightarrow [\text{Contaminante}]^{3-} + \text{OH}^-$
4. Interacción del Radical: $\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Oxidante}$

4.3.2 Dispositivo experimental de los ensayos de oxidación química con peróxido catalizado con hierro. El dispositivo experimental consistió en un reactor cilíndrico. El montaje experimental se muestra la figura 6. El sistema está compuesto por:

- Un reactor
- Sistema de agitación
- termómetro
- medidor de pH

El reactor empleado consistió en un vaso de precipitado con capacidad de 1000ml, para asegurar la mezcla en el interior del reactor se utilizó un equipo de prueba de jarras con unas paletas de velocidad que se regulaba en 30 rpm con el fin de simular la turbulencia del reactor BA-4008.

4.3.3 Desarrollo experimental de los ensayos de oxidación química con peróxido catalizado con hierro. A continuación, se describe la metodología seguida para la realización de los ensayos oxidación química con peróxido catalizado con hierro.

Los experimentos se realizaron tanto con blancos preparados con agua destilada adicionando fenol reactivo, así como con muestras reales de la PTAR-GRB, para ambos casos se utilizaban vasos de precipitado de 1000 ml cada uno, se medía la concentración de fenol al inicio y al final de cada ensayo.

Los ensayos de oxidación química con peróxido consistieron en poner en contacto el oxidante (base peróxido) multitreat WW8091 y el catalizador estabilizado WW8090 de la firma Clariant (Colombia) S.A. y la disolución de fenol en un vaso de precipitado de 1000ml (con concentración real del efluente de la PTAR-GRB) bajo agitación continua. En todos los ensayos se utilizó un equipo de prueba de jarras cuyas paletas permanecían en agitación a 30 rpm durante toda la prueba. Dada la velocidad de reacción cada uno de los ensayos tenía una duración de 15 minutos, se tomaban alícuotas de 20 ml de la disolución para analizar su composición de fenol mediante el método fotométrico directo de la técnica 5530D del estándar método

Figura 7. Dispositivo experimental utilizado en los ensayos de oxidación química con peróxido catalizado

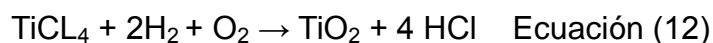


Fuente: El autor

4.4 ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN CON TiO₂

4.4.1 Dióxido de titanio Debido a sus propiedades como fotocatalizador fue elegido como material de referencia el Dióxido de titanio comercial P-25 (Anatasa y Rutilo) de la compañía Evonik Degussa.

El dióxido de titanio se sintetiza a partir de la hidrólisis del tetracloruro de titanio en fase gas, en presencia de hidrógeno y oxígeno a una temperatura superior a 1200°C, con base en la ecuación:



La elevada fotorreactividad de esta sustancia es atribuida a los cristales en sus fases de Anatasa y Rutilo, lo que promueve la separación del par de cargas electrón-hueco, inhibiendo su recombinación [32]. Para la muestra utilizada en este trabajo con un diámetro medio de partícula de 21 nm, si bien es habitual que las partículas formen agregados complejos de aproximadamente 0,1 µm de diámetro.

La superficie de las partículas de este óxido metálico es anfótera como consecuencia de grupos titanol (TiOH) que participan en un equilibrio ácido-base con base en las siguientes reacciones:



De esta manera el pH superficial de dióxido de titanio viene dado por:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) \quad \text{Ecuación (15)}$$

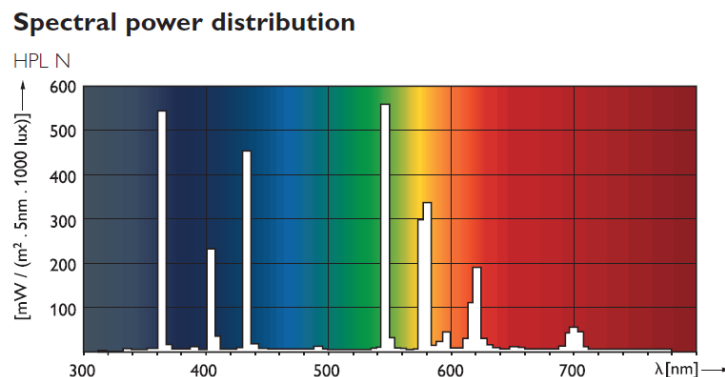
Siendo su valor teórico 6,25 [33]

4.4.2 Dispositivo experimental de los ensayos de fotodegradación en disolución con TiO_2 El dispositivo experimental consistió en un reactor cilíndrico. El montaje experimental se muestra la figura 8. El sistema está compuesto por:

- Un reactor
- Sistema de agitación
- lámpara de luz ultravioleta
- termómetro
- medidor de pH

El reactor empleado consistió en un vaso de precipitado con capacidad de 1000ml, para asegurar la mezcla en el interior del reactor se utilizó un equipo de prueba de jarras con unas paletas de velocidad ajustada a 30 rpm, como fuente de luz ultravioleta de se utilizó una lámpara Philips HPL-N de mercurio de alta presión de 125 Watt cuyo flujo fotónico barre el espectro de emisión comprendido entre los 300-600nm como se describe en la siguiente figura.

Figura 8. Espectro de emisión de la lámpara de mercurio utilizada



Fuente: Philips HPL-N Standard high pressure mercury lamp

Tabla 5. Principales características de la luz U.V. utilizada.

Fuente	Potencia (W)	Flujo fotónico (einstein/s)	Densidad de flujo fotónico (einstein/dm ³ .s)
Vapor de mercurio (alta presión)	125	1,19x10 ⁻⁵	2,97x10 ⁻⁵

Fuente: Fuente: Philips HPL-N Standard high pressure mercury lamp

4.4.3 Desarrollo experimental de los ensayos de fotodegradación en disolución con TiO₂ A continuación se describe la metodología seguida para la realización de los ensayos fotodegradación de fenol llevados a cabo en disolución. En estos concurren fenómenos de fotólisis, adsorción y fotocatalisis.

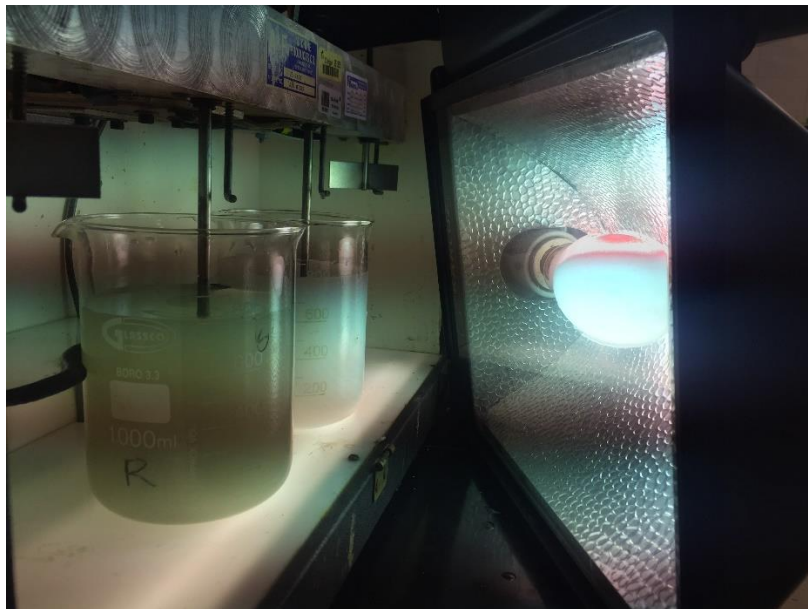
Los experimentos se realizaron tanto con blancos preparados con agua destilada adicionando fenol reactivo, así como con muestras reales de la PTAR-GRB, para ambos casos se utilizaban vasos de precipitado de 1000 ml cada uno, se medía la concentración de fenol al inicio y al final de cada ensayo.

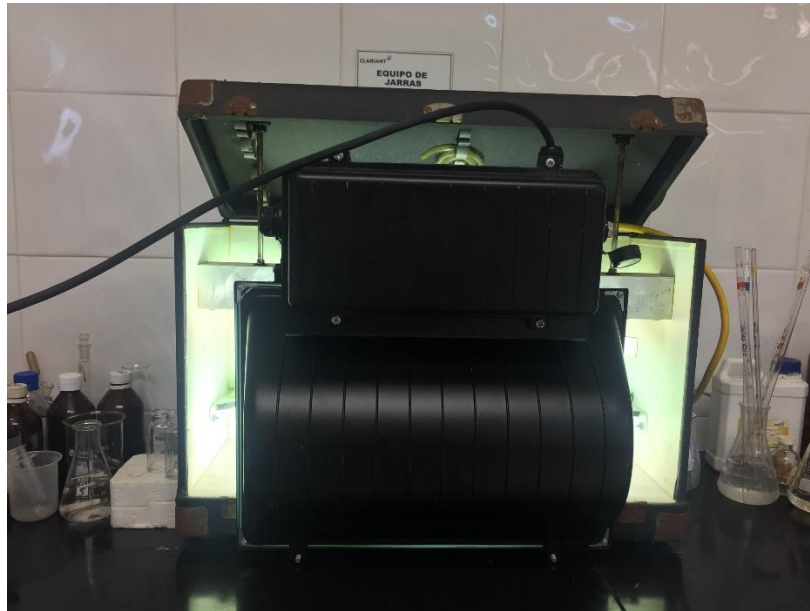
Para los ensayos de fotodegradación en disolución se puso en contacto el catalizador dióxido de titanio y la disolución de fenol en un vaso de precipitado de 1.000 ml (con concentración real del efluente de la PTAR-GRB) bajo agitación continua e irradiación ultravioleta durante todo el experimento, el reactor utilizado para los experimentos consistió en un vaso de precipitado de 1.000 ml de capacidad. Se utilizó un equipo de prueba de jarras cuyas paletas permanecían en agitación a 30 rpm durante toda la prueba. La lámpara de mercurio a alta presión fuente de la radiación ultravioleta puesta en servicio 20 minutos antes de la prueba con el fin que la intensidad de la luz fuese constante. Esta lámpara soportada y ubicada en un reflector frente a los dos vasos de precipitado durante toda la prueba. A intervalos de 2,5 horas se medía pH y temperatura y se toman alícuotas de 20ml de la disolución para analizar su composición mediante el método fotométrico directo de la técnica 5530D del estándar método.

Todos los experimentos se realizaron por duplicado utilizando un blanco preparado con agua destilada más fenol reactivo y una muestra real del efluente de la PTAR-GRB ambos en vasos de precipitado de 1.000 ml cada uno, inicialmente se medía la concentración del efluente de la planta y luego se preparaba el blanco con agua destilada y fenol reactivo con un valor cercano al del efluente de la planta.

Para los ensayos se utilizó dióxido de titanio comercial Degussa P-25 de la compañía Evonik Degussa, Todos los ensayos tenían una duración de 8 horas para correlacionar con el tiempo de residencia del reactor principal BA-4008 donde ocurre la biodegradación del fenol en la planta.

Figura 9. Dispositivo experimental utilizado en los ensayos de fotodegradación de fenol en disolución con TiO_2





Fuente: El autor

4.5 ENSAYOS DE BIODEGRADACIÓN DE FENOL CON AIREACIÓN INDUCIDA

4.5.1 Efectos de la aireación inducida en la biodegradación La aireación de un cuerpo de agua ha demostrado ser útil para la depuración de las aguas residuales por medio de la oxidación de la materia orgánica [34]. A continuación se describe la metodología de los ensayos de biodegradación de fenol con aireación inducida desarrollados.

4.5.2 Dispositivo experimental efecto de la aireación inducida en la biodegradación de fenoles El montaje experimental se muestra la figura 9. El sistema está compuesto por:

- Un reactor
- Pool bacteriano desarrollo de ECOPETROL - ICP
- Sistema de suministro de aire inducido
- Sistema de regulación de flujo de aire
- Medidor de pH

- Medidor de O.D.
- Termómetro
- Equipo microbiológico para conteo bacteriano.

Figura 10. Dispositivo experimental utilizado en los ensayos de biodegradación de fenol con aireación inducida



Fuente: El autor

Para los ensayos se utilizaron tres proporciones de suministro de caldos bacterianos así: igual a la dosificación actual, la mitad y el doble de la dosificación actual, inicialmente se medía la concentración de fenol del efluente de la planta y luego se preparaba el montaje experimental de biodegradación.

Tabla 6. Volumen de caldos microbianos utilizados en los ensayos.

Volumen ensayo	Volumen caldos
1000ml	39ml
1000ml	77ml
1000ml	150ml

Fuente: El autor.

Tabla 7. Oxígeno disuelto manejado en los ensayos.

Volumen ensayo	Oxígeno disuelto
1000ml	1 mg/l
1000ml	2 mg/l
1000ml	3 mg/l
1000ml	6 mg/l

Fuente: El autor.

4.5.2 Desarrollo experimental de los ensayos de biodegradación de fenol con aireación inducida

La metodología seguida para los ensayos de biodegradación de fenol con aireación inducida consistieron en poner en contacto un pool de caldos bacterianos desarrollado por ECOPETROL ICP con la solución de fenol con concentración real del efluente de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales Refinería de Barrancabermeja, bajo suministro de aire continuo a través de una bomba de acuario regulando la concentración de oxígeno disuelto durante los ensayos en 3 y 6 ppm de oxígeno disuelto OD, El reactor donde se llevaron a cabo los ensayos consiste en un matraz Erlenmeyer de 1000 ml, el flujo de aire y la temperatura se mantuvieron constantes durante todo el experimento.

Todos los ensayos tenían una duración de 8 horas para correlacionar con el tiempo de residencia del reactor principal BA-4008 donde ocurre la biodegradación del fenol en la planta. A intervalos de 8 horas se medía pH, temperatura y oxígeno disuelto, se toman alícuotas de 20ml de la disolución para analizar su composición mediante el método fotométrico directo de la técnica 5530D del estándar método. Adicionalmente se realizaba conteo microbiológico en cada una de las muestras.

4.6 ENSAYOS DE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA

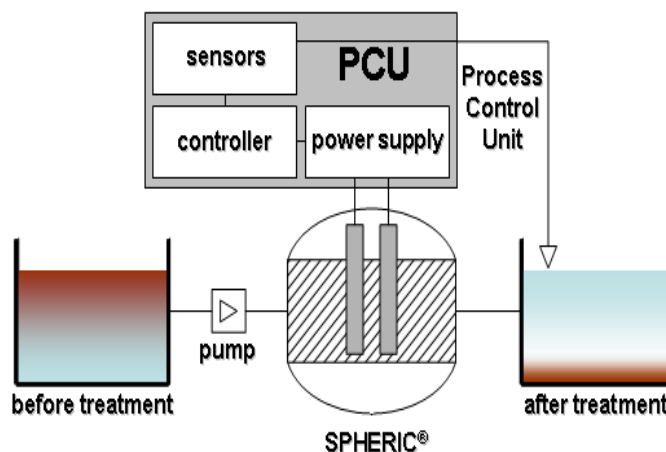
4.6.1 Dispositivo experimental de los ensayos de oxidación electroquímica El dispositivo experimental de los ensayos de oxidación química consistió en un

reactor cilíndrico. El montaje experimental se muestra la figura 10. El sistema está compuesto por:

- Una planta piloto de tratamiento SPHERIC®
- Sistema electroquímico
- Sistema automatizado de control y monitoreo
- lámpara de luz ultravioleta
- termómetro
- medidor de pH.

La planta piloto con tecnología electroquímica está equipada con un sistema de bombeo, unidad principal con cátodos y ánodos especiales y una unidad de control de procesos. La planta con una capacidad para caudales hasta de 100 bbl/d y un completo sistema de acondicionamiento de los efluentes, para la inyección selectiva de aditivos que hacen posible la adaptación de la tecnología a cualquier aplicación.

Figura 11. Planta de Oxidación electro química tecnología SPHERIC



Fuente: Esquema de la tecnología SPHERIC® (izq.), foto de la planta con capacidad para 100 bbl/d (der.)

4.6.2 Desarrollo experimental de los ensayos de oxidación electroquímica. A continuación, se describe la metodología seguida para la realización de los ensayos de oxidación electroquímica llevados a cabo.

Producto del interés en contribuir con la operación eficiente de las actividades de producción y refinamiento de la industria nacional de los hidrocarburos, fue adaptada la tecnología colombo alemana SPHERIC[®] a las necesidades operativas de ECOPETROL S.A., en este sentido fueron realizadas pruebas en laboratorio a partir de aguas sintéticas preparadas con una concentración de 3 mg/L de fenol.

Una vez conocida la composición del agua en la calidad que se vierte desde la PTAR de la refinería de Barrancabermeja hacia el río Magdalena, se procedió a realizar una primera validación de la tecnología SPHERIC[®] a escala de laboratorio tomando una muestra de 50 litros del efluente del proceso de clarificación de la planta o entrada al reactor BA4008, siguiendo la información obtenida de las tablas de caracterización de las muestras tipo de la refinería, a partir de una concentración inicial de 39 mg/L, teniendo en cuenta el tamaño de la muestra (50L), hubo necesidad de restringir el flujo a 10 bwpd (66 L/h), con el fin de poder ajustar los parámetros de operación de la planta a la calidad del agua residual a tratar, todo esto a través de una serie de experimentos de prueba y error.

La planta piloto cuenta con una rápida acción de control del sistema electrónico, en sólo un minuto se logra estabilizar la operación, lo cual permite realizar múltiples experimentos con una mínima cantidad desperdiciada de la muestra (1,1 L/min). El error de las pruebas se consideró a partir de la concentración de fenol.

4.7 PROCESO DE ANÁLISIS JERARQUICO DE ALTERNATIVAS

4.7.1 Descripción del proceso de análisis jerárquico (PAJ) Los procesos de análisis jerárquico son modelos multicriterio para la toma de decisiones donde se selecciona la mejor alternativa dentro de un conjunto determinado o establecido con criterios tanto cuantitativos como cualitativos. Es así como para escalonar las diferentes tecnologías ha sido desarrollado por J.D Arthur y colaboradores en el *“Technical Summary of Oil and Gas Produced Water Treatment Technologies”* el siguiente procedimiento [35] que evalúa la efectividad y desempeño de cada una de las alternativas a evaluar y de cada una de ellas se da un valor ponderado. El procedimiento se realiza utilizando un grupo de seis (6) criterios de selección cuidadosamente establecidos. El escalonamiento de cada criterio depende del escalonamiento de las otras etapas. Las etapas son las siguientes:

Criterio 1. Capacidad de remoción de contaminantes específicos.

Criterio 2. Costos de Implementación.

Criterio 3. Requerimientos de Pre o Post tratamientos.

Criterio 4. Durabilidad de la tecnología de tratamiento.

Criterio 5. Movilidad de la unidad de tratamiento.

Criterio 6. Concentración de contaminantes del agua a tratar.

Tabla 8. Criterio 1. Capacidad de remoción de contaminantes específicos.

El escalonamiento en esta etapa se asigna en 5 categorías así:

% de Remoción	Clasificación
>95	5
90-95	4
75-90	3
50-75	2
>50	1

Tabla 9. Criterio 2. Consumo de recursos por parte de la tecnología para la remoción deseada.

Nivel de consumo de recursos	Clasificación
Bajo	5
Moderadamente bajo	4
Moderado	3
Alto	2
Muy alto	1

El consumo de recursos en términos de esfuerzos, costos, energía, fuentes naturales, etc. Debe ser considerado en el escalonamiento. Por ejemplo, para el caso de la Osmosis Inversa (RO del inglés Reverse Osmosis), si se desea una remoción entre 75-90 (Categoría 3, etapa 1) se requeriría un consumo moderado de energía (categoría 3, etapa 2). Mientras que una remoción de >95% (Categoría 5, etapa 1) requiere un consumo alto de energía (Categoría 2, etapa 2). Este ejemplo muestra claramente como el escalonamiento de cada etapa depende del escalonamiento de las otras etapas.

El grado necesario de pre o post tratamiento contribuye significativamente a la eficiencia global y a los costos ligados al uso de una tecnología, así como a los equipos requeridos y a la complejidad de la tecnología. El escalonamiento en esta etapa puede ser asignada en 5 categorías.

Teniendo en cuenta que se evaluaron alternativas disponibles para la refinería de Barrancabermeja, se modificó El Criterio 2 del esquema propuesto por J.D Arthur y colaboradores en el *“Technical Summary of Oil and Gas Produced Water Treatment Technologies”*. [35] aplicando la valoración económica para la toma de decisiones financieras así:

Tabla 10. Criterio 2 modificado. Costos de implementación de la tecnología para la remoción deseada.

Costos de implementación de la tecnología	Clasificación
USD <\$10k	5
USD \$10k a 100k	4
USD \$100k a 1M	3
USD \$1M a 10M	2
USD >\$10M	1

Tabla 11. Criterio 3. Requerimientos de Pre o Post tratamientos.

Requerimientos de Pre /Post tratamientos	Clasificación
Básico: Enfriamiento, calentamiento, sedimentación, amortiguación de flujo, etc.	5
Primario: Ajuste de pH, ablandamiento, adición de químicos, de-oiling, remoción de sólidos suspendidos, filtración en arena, etc. + tecnologías de la selección previa.	4
Secundario: Remoción de hidrocarburos solubles, carbón activado en grano, remoción de gases disueltos, tratamientos biológicos, desinfección, etc. + tecnologías de las secciones previas.	3
Moderado: Regeneración, prevención del ensuciamiento, filtros percoladores, humedales, UF, o NF, etc. + tecnologías de las secciones previas.	2
Significativo: Filtración de alta presión, Reverse Osmosis, remoción de compuestos radioactivos, etc. + tecnologías de las secciones previas.	1

Algunas tecnologías se apoyan en la activación automática de bombas y válvulas para mover el fluido, mientras que otras son conducidas mediante la gravedad. Las tecnologías más simples son más fáciles de mantener y tienen menos costos de operación asociados. El escalonamiento en esta etapa se muestra en la tabla 12.

Tabla 12. Criterio 4. Durabilidad de la tecnología de tratamiento.

Durabilidad	Clasificación
El afluente es impulsado por gravedad, sin partes móviles, las instalaciones no son propensas al ensuciamiento, el mantenimiento es programado a través de alertas automáticas.	4
Ciclos simples de bombes automáticos con pocos ajustes requeridos.	3
Ciclos complejos automatizados que requieren ajustes y reparaciones ocasionales.	2
Se requiere de un personal de operaciones todo el tiempo para realizar ajustes y reparaciones durante la operación.	1

El Criterio de movilidad descrita en la tabla 13. Muestra la facilidad que ofrece la tecnología para funcionar como una unidad móvil, lo que facilita y agrega flexibilidad durante las operaciones de Oil&Gas. Si las unidades son móviles el operador puede cambiar la ubicación según la necesidad del área de ubicación de la tecnología. Si bien muchas unidades pueden ser móviles, algunos de los procesos de pre/post tratamiento que requieren de ellas pueden solo ser desarrolladas por unidades fijas. En este escalamiento, este tipo de tecnología es clasificada como parcialmente móvil.

Tabla 13. Criterio 5. Movilidad de la unidad de tratamiento.

Movilidad	Clasificación
Totalmente móvil	2
Parcialmente móvil	1,5
Fija	1

El escalamiento en la etapa de concentración de contaminantes en el agua a tratar es mostrado en la tabla 14.

Tabla 14. Criterio 6. Concentración de contaminantes del agua a tratar.

Concentración de contaminantes	Clasificación
Bajo: SS, concentración moderada de aceite disperso y soluble, nivel de dureza bajo, grasas fácilmente removibles. SDT <5000ppm y COT, HPT < 30ppm.	5
Medio: Amonio, boro, iones de dureza, BTEX, gases disueltos, partículas finas de aceite, iones metálicos, SDT 5000-10000ppm y COT, HTP >30-100ppm.	4
Alto: H ₂ S, metales pesados, iones débiles, compuestos radioactivos, sales monovalentes, trazas de compuestos orgánicos solubles. SDT >1000-35000 ppm y COT, HTP > 100ppm + contaminantes de las secciones anteriores.	3

Después de cada una de los criterios, la formula final que se describe a continuación, permite el escalonamiento global. El ranking más alto posible es 7 y el más bajo es 1 en una escala de 7. La tecnología de tratamiento con más alto ranking confirma mejor desempeño, economía y flexibilidad. La fórmula es la siguiente:

$$\text{Ranking} = \frac{\sum_{i=1}^5 \text{Etapa } i}{\text{Etapa } 6} \quad \text{Ecuación (16)}$$

La fórmula es sensible hasta dos puntos decimales. Inclusive una diferencia de 0,05 puede ser significativa.

4.7.2 Desarrollo del proceso de análisis jerárquico (paj)

Tabla 15. Oxidación anódica: Desarrollo del cálculo para determinación de criterios de valoración PAJ.

Criterio	Oxidación Anódica
Criterio 1. Capacidad de remoción (5)	La capacidad de remoción de la oxidación anódica supera el 95% por lo que se da la mayor puntuación
Criterio 2. Costos (4)	Inversión 2 unidades de oxidación electroquímica + spare: USD 27,330 año Factor Lan 3,26 (Ingeniería, montaje, puesta en marcha) Factor mantenimiento preventivo + mayor: 20%
Criterio 3. Requerimientos de Pre o Post tratamientos (5)	Con la oxidación anódica no es requerida la compra de insumos, no se hace necesario ningún tratamiento Pre o Post Tratamiento. Por lo que se da la más alta
Criterio 4. Durabilidad (3)	Ciclos simples de bombeos automáticos con pocos ajustes requeridos.
Criterio 5. Movilidad (1)	Parcialmente móvil
Criterio 6. Concentración de contaminantes en carga (5)	Bajo: SS, concentración moderada de aceite disperso y soluble, nivel de dureza bajo, grasas fácilmente removibles. SDT <5000ppm y COT, HPT < 30ppm.
Ranking: 3,7	1

Fuente: Adaptado de J.D. Arthur, B.G. Langhus, C. Patel, Technical Summary of Oil and Gas Produced Water Treatment Technologies, 2005.

Tabla 16. Oxidación química (peróxido catalizado): Desarrollo del cálculo para determinación de criterios de valoración PAJ.

Criterio	Oxidación Química
Criterio 1. Capacidad de remoción: 5	La capacidad de remoción de la oxidación anódica supera el 95% por lo que se da la mayor puntuación

Criterio	Oxidación Química
Criterio 2. Costos: 2	Inversión Compra de insumos peróxido catalizado: USD 2,1M año Factor Lan 3,26 (Ingeniería, montaje, puesta en marcha): No aplica Factor mantenimiento preventivo + mayor: Despreciable
Criterio 3. Requerimientos de Pre o Post tratamientos: 4	Con la oxidación química es requerido garantizar que la DQO <1000ppm y el fenol <20ppm, caso contrario se afecta la variable pH y es requerida una segunda neutralización.
Criterio 4. Durabilidad: 3	Instalación simple, ciclos simples de bombes automáticos con pocos ajustes requeridos.
Criterio 5. Movilidad: 2	Totalmente móvil
Criterio 6. Concentración de contaminantes en carga: 5	Bajo: SS, concentración moderada de aceite disperso y soluble, nivel de dureza bajo, grasas fácilmente removibles. SDT <5000ppm y COT, HPT < 30ppm.
Ranking: 3,2	3

Fuente: Adaptado de J.D. Arthur, B.G. Langhus, C. Patel, Technical Summary of Oil and Gas Produced Water Treatment Technologies, 2005.

Tabla 17. Fotocatálisis heterogénea (Dióxido de titanio y luz U.V.): Desarrollo del cálculo para determinación de criterios de valoración PAJ.

Criterio	Fotocatálisis con TiO₂
Criterio 1. Capacidad de remoción: 2	La capacidad de remoción de la oxidación anódica oscila entre el 50 al 75%.
Criterio 2. Costos: 2	Inversión Compra de insumos (Dióxido de titanio) seis recambios año: USD 2,2M año Factor Lan 3,26 (Ingeniería, montaje, puesta en marcha): No aplica Factor mantenimiento preventivo + mayor: Despreciable
Criterio 3.	Con la fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio es

Criterio	Fotocatálisis con TiO₂
Requerimientos de Pre o Post tratamientos: 4	requerida la implementación de lechos filtrantes para evitar el arrastre del TiO ₂ , se ve afectado el parámetro de sólidos suspendidos.
Criterio 4. Durabilidad: 3	Instalación simple, ciclos simples de bombeos automáticos con pocos ajustes requeridos.
Criterio 5. Movilidad: 1	Fijo
Criterio 6. Concentración de contaminantes en carga: 5	Bajo: SS, concentración moderada de aceite disperso y soluble, nivel de dureza bajo, grasas fácilmente removibles. SDT <5000ppm y COT, HPT < 30ppm.
Ranking: 2,4	4

Fuente: Adaptado de J.D. Arthur, B.G. Langhus, C. Patel, Technical Summary of Oil and Gas Produced Water Treatment Technologies, 2005.

**Tabla 18. Aireación inducida (como complemento a la Biodegradación):
Desarrollo del cálculo para determinación de criterios de valoración PAJ.**

Criterio	Aireación Inducida
Criterio 1. Capacidad de remoción: 4	La capacidad de remoción con aireación inducida alcanza entre el 90% al 95%.
Criterio 2. Costos: 4	Inversión 2 sopladores centrífugos (principal y spare): USD 27,600 año Factor Lan 3,26 (Ingeniería, montaje, puesta en marcha) Factor mantenimiento preventivo + mayor: 20%
Criterio 3. Requerimientos de Pre o Post tratamientos: 5	Con la aireación inducida no es requerida la compra de insumos, no se hace necesario ningún tratamiento Pre o Post Tratamiento. Por lo que se da la más alta puntuación en este criterio
Criterio 4. Durabilidad: 3	Ciclos simples de bombeos automáticos con pocos ajustes requeridos.
Criterio 5. Movilidad: 1,5	Parcialmente móvil
Criterio 6. Concentración de contaminantes en	Bajo: SS, concentración moderada de aceite disperso y soluble, nivel de dureza bajo, grasas fácilmente removibles. SDT <5000ppm y COT, HPT < 30ppm.

Criterio	Aireación Inducida
carga: 5	
Ranking: 3,5	2

Fuente: Adaptado de J.D. Arthur, B.G. Langhus, C. Patel, Technical Summary of Oil and Gas Produced Water Treatment Technologies, 2005.

5. RESULTADOS

5.1 AIREACIÓN INDUCIDA EN EL TRATAMIENTO ACTUAL DE BIODEGRADACIÓN DE FENOL.

En las tablas 19 a 21 se han recopilado los resultados obtenidos en la degradación de fenol con el tratamiento actual de biodegradación con una adición de aireación inducida variando en estos las concentraciones de oxígeno disuelto y la proporción de los caldos bacterianos aplicados.

La tabla 19 muestra los resultados de los ensayos de biodegradación manteniendo el oxígeno disuelto en agua en 6 ppm y se variando la dosis de caldos bacterianos en 39ml, 77ml y 155 ml por cada 1000 ml de muestra.

Tabla 19: Resultados de los ensayos de biodegradación con aireación inducida y oxígeno disuelto 6ppm.

Tiempo (horas)	Conc. Fenol (ppm)	Vol caldos (ml)	Ph	Oxígeno Disuelto (ppm)	Remoción
0:01	35,4	39	7,85	6	
8:00	15	-	7,78	6	58%

Tiempo (horas)	Conc. Fenol (ppm)	Vol caldos (ml)	Ph	Oxígeno Disuelto (ppm)	Remoción
0:01	35,4	77	8,0	6	
8:00	0,3	-	7,6	6	99%

Tiempo (horas)	Conc. Fenol (ppm)	Vol caldos (ml)	pH	Oxígeno Disuelto (ppm)	Remoción
0:01	35,4	155	8,2	6	
8:00	0	-	7,9	6	100%

En los ensayos de la tabla 20 se mantuvo el oxígeno disuelto en agua en 3,5 ppm y se varió la dosis aplicada de caldos bacterianos con microorganismos degradadores de fenol en 39ml, 77ml y 155 ml por cada 1000 ml de muestra.

Tabla 20. Resultados de los ensayos de biodegradación del fenol con aireación inducida y oxígeno disuelto 3,5 ppm.

Tiempo (horas)	Conc. Fenol (ppm)	Vol caldos (ml)	pH	Oxígeno Disuelto (ppm)	Remoción
0:01	40	39	7,85	3,5	-
8:00	2	-	7,78	3,5	95%

Tiempo (horas)	Conc. Fenol (ppm)	Vol caldos (ml)	pH	Oxígeno Disuelto (ppm)	Remoción
0:01	40	77	8,1	3,5	-
8:00	3,5	-	7,54	3,5	91%

Tiempo (horas)	Conc. Fenol (ppm)	Vol caldos (ml)	pH	Oxígeno Disuelto (ppm)	Remoción
0:01	40	155	8,2	3,5	-
8:00	1,5	-	7,84	3,5	96%

Para los ensayos mostrados en la tabla 21 se mantuvo el oxígeno disuelto en agua en 6 ppm y se varió la dosis aplicada de caldos bacterianos con microorganismos degradadores de fenol en 39ml, 77ml y 155 ml por cada 1000 ml de muestra.

Tabla 21. Resultados de los ensayos de biodegradación con aireación inducida y oxígeno disuelto ppm.

Tiempo (horas)	Conc. Fenol (ppm)	Vol caldos (ml)	pH	Oxígeno Disuelto (ppm)	Remoción
0:01	32	39	7,85	6	-
8:00	17,6	-	7,78	6	45%

Tiempo (horas)	Conc. Fenol (ppm)	Vol caldos (ml)	pH	Oxígeno Disuelto (ppm)	Remoción
0:01	32	77	8,1	6	-
8:00	0,3	-	7,54	6	99%

Tiempo (horas)	Conc. Fenol (ppm)	Vol caldos (ml)	pH	Oxígeno Disuelto (ppm)	Remoción
0:01	32	155	8,2	6	-
8:00	3,15	-	7,84	6	90%

En los resultados puede observarse que la concentración de fenol disminuye en todas las muestras en porcentajes de remoción entre el 90 y 100%, para las dosis de caldos bacterianos utilizadas actualmente en la planta.

En los casos donde se dosifica la mitad de la dosis de caldos bacterianos aplicada en la planta la remoción es inferior a la presentada en el primer bloque de resultados y oscila en rangos del 45 al 58% de remoción. EL número de unidades formadoras de colonia (ufc) de todos los ensayos con aplicación de microorganismos degradadores de fenol fue de 1×10^6 ufc/ml estos caldos fueron preparados mediante un escalado de tres pasos, partiendo de unos microorganismos en base seca, adicionando nutrientes (N, P, K) sustrato, agua industrial y manteniendo controlados el oxígeno disuelto el pH y la temperatura.

5.2 FOTODEGRADACIÓN DE FENOL EN DISOLUCIÓN CON DIÓXIDO DE TITANIO.

En la tabla 22 y figura 12, se presentan los resultados obtenidos en la degradación de fenol empleando como catalizador dióxido de titanio Degussa P-25 y luz ultravioleta para los ensayos realizados en la semana 1. Para todos los ensayos se utilizó un volumen de 1 g/L de TiO_2 y un volumen de muestra de 1000 ml tomados directamente de la planta.

Tabla 22. Resultados de los ensayos 1, 2 y 3 de fotodegradación de fenol en disolución con TiO_2 . (Semana 1)

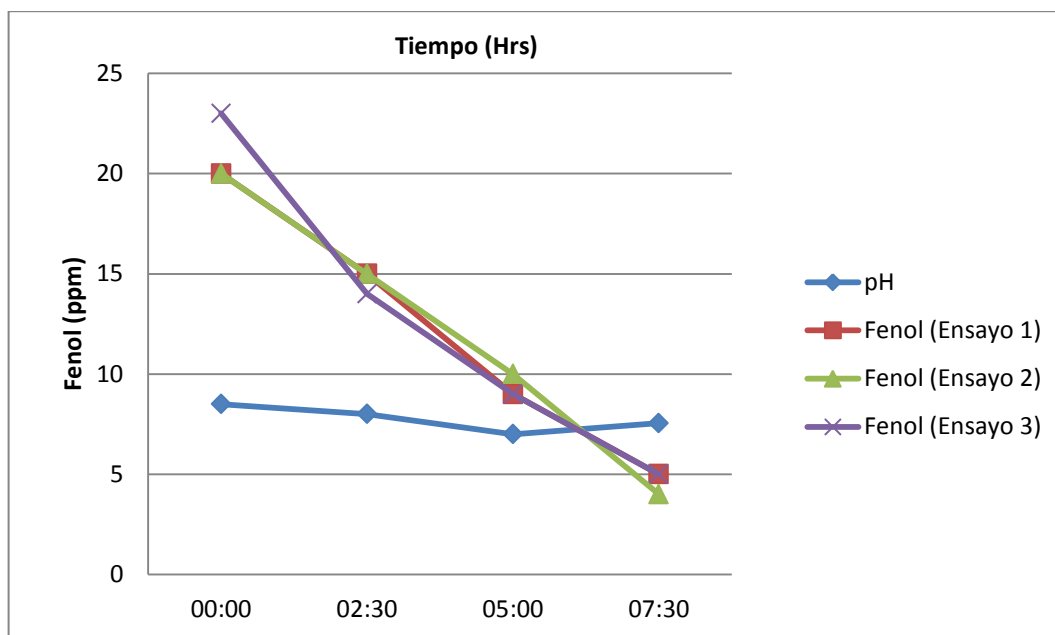
Tiempo (horas)	Conc. Fenol (ppm)	pH	Remoción
00:00	20	8,5	-
02:30	15		
05:00	9		
07:30	5	7,9	75%

Tiempo (horas)	Conc. Fenol (ppm)	Ph	Remoción
00:00	20	8,5	-
02:30	15		
05:00	10		
07:30	4	7,88	80%

Tiempo (horas)	Conc. Fenol (ppm)	Ph	Remoción
00:00	23	7,13	-
02:30	14		
05:00	9		
07:30	5	7,55	78%

Puede observarse que la concentración de fenol disminuye en todas las muestras en porcentajes de remoción entre el 75 y 80%.

Figura 12. Resultados de los ensayos 1, 2 y 3 de fotodegradación de fenol en disolución con TiO₂. (semana 1)



En la tabla 23 y figura 13, se presentan los resultados obtenidos en la degradación de fenol empleando como catalizador dióxido de titanio Degussa P-25 y luz ultravioleta para los ensayos realizados en la semana 2. Para todos los ensayos se utilizó un volumen de 1 g/L de TiO₂ y un volumen de muestra de 1000 ml tomados directamente de la planta.

Tabla 23. Resultados de los ensayos 4, 5 y 6 de fotodegradación de fenol en disolución con TiO₂. (semana 2)

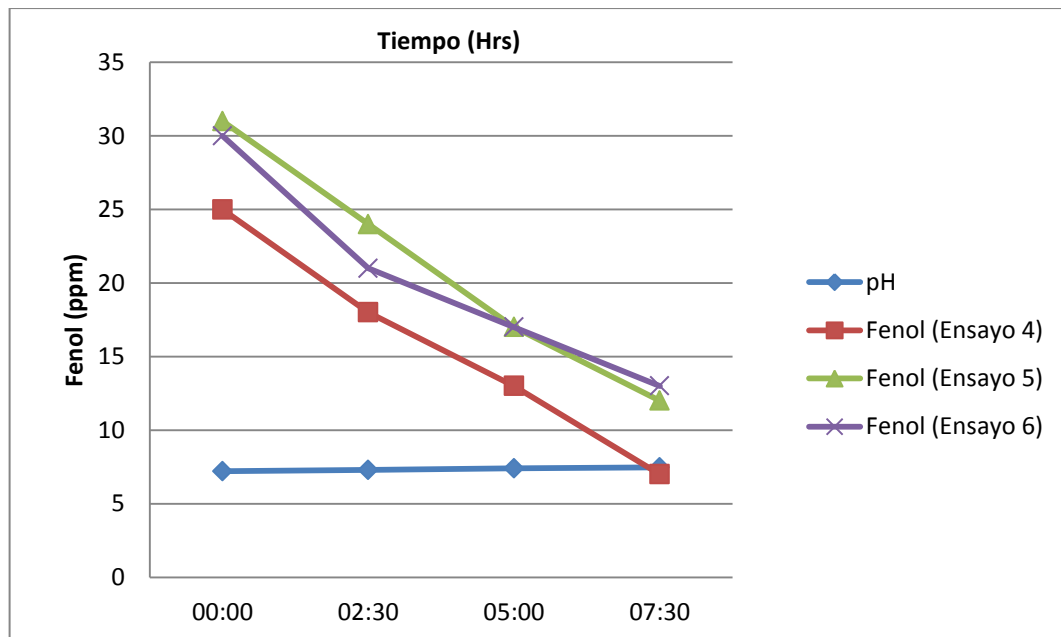
Tiempo (horas)	Conc. Fenol (ppm)	pH	Remoción
00:00	25	7	-
02:30	18		
05:00	13		
07:30	7	6,99	72%

Tiempo (horas)	Conc. Fenol (ppm)	pH	Remoción
00:00	31	7,24	-
02:30	24		
05:00	17		
07:30	12	7,78	61%

Tiempo (horas)	Conc. Fenol (ppm)	pH	Remoción
00:00	30	7,4	-
02:30	21		
05:00	17		
07:30	13	7,65	57%

Puede observarse que la concentración de fenol disminuye en todas las muestras en porcentajes de remoción entre el 57 y 72%.

Figura 13. Resultados de los ensayos 4, 5 y 6 de fotodegradación de fenol en disolución con TiO₂. (semana 2)



Los porcentajes de remoción en los seis ensayos realizados con dióxido de titanio y luz ultravioleta oscilan entre el 57 al 80%. Si bien esta remoción es alta no se logra cumplir con el valor de la Resolución 631 del 17 de marzo de 2015 del ministerio de ambiente y desarrollo sostenible.

5.3 OXIDACIÓN QUÍMICA DEL FENOL CON PERÓXIDO CATALIZADO CON HIERRO

Las pruebas de reproducibilidad y repetitividad de los ensayos de oxidación química se corrieron por un periodo de dos (2) meses para definir la dosis óptima del peróxido catalizado con hierro, además de determinar posibles interferencias que puedan ser eliminadas o minimizadas mediante un tratamiento de contingencia.

La primera parte del proceso de verificación de la repetitividad y reproducibilidad de los resultados consistió en definir la eficiencia del tratamiento y estabilidad de los productos químicos mediante la aplicación de los productos químicos seleccionados en las dosis propuestas, a muestras preparadas a nivel de laboratorio con agua destilada y patrón de fenol.

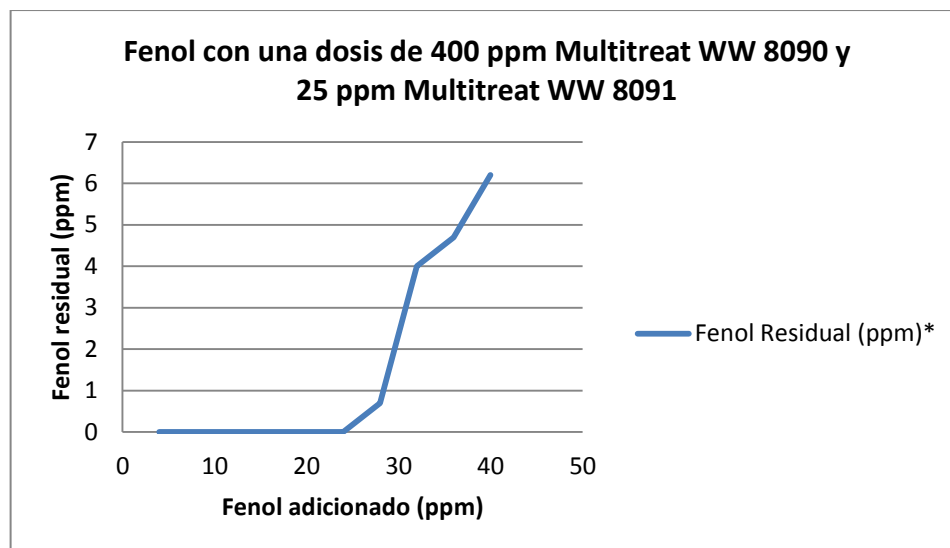
En el anexo A se muestra una base consolidada de revisiones y ensayos realizados previamente, que permitieron determinar las proporciones de peróxido catalizado por cada parte por millón de fenol a tratar. Se pudo determinar que se requieren 2,5 ppm de Peróxido (Multitreat WW 8091) y 20 ppm de catalizador (Multitreat WW 8090). Para verificar la estabilidad de los productos químicos propuestos se prepararon muestras con agua destilada y fenol reactivo a varias concentraciones y se analizaron luego del tratamiento de oxidación propuesto, como se observa en la tabla 24 y figura 14.

Tabla 24. Reducción de fenol con peróxido catalizado con hierro sobre muestras preparadas

Fenol Adicionado (ppm)	Fenol Residual (ppm)
4	0
8	0
12	0
16	0
20	0
24	0
28	0,7
32	4
36	4,7
40	6,2

(Dosis: 25 ppm de peróxido / 400 ppm catalizador)

Figura 14. Reducción de fenol con peróxido catalizado con hierro sobre muestras preparadas



En esta segunda parte se valida la relación de 2,5 ppm de Peróxido y 20 ppm de catalizador por cada ppm de fenol para condiciones de DQO menor a 700 mg/l.

Durante la realización de las analíticas de laboratorio de ésta etapa se observaron interferencias en el método por alto contenido de hierro y sulfuros, por lo cual fue necesario adicionar EDTA con el fin de acomplejar las interferencias y eliminarlas para obtener resultados confiables del valor de remoción de fenol tanto del agua cruda, como del agua tratada mediante el peróxido catalizado utilizado.

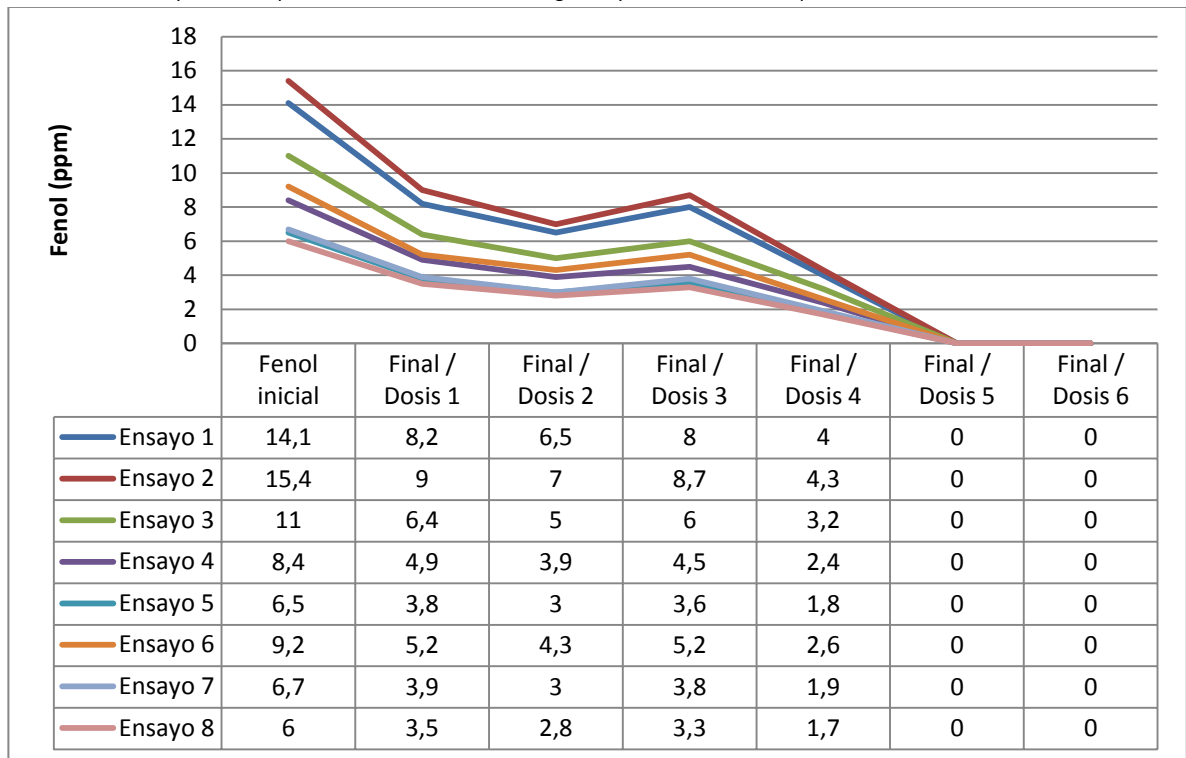
Para validar las dosis de peróxido catalizado previamente definidas se corrieron pruebas con las muestras tomadas en el efluente de la planta en la BA-4010 a diferentes dosis peróxido y catalizador, estas relaciones se muestran en la tabla 25. Durante el periodo de evaluación el valor promedio de DQO fue de 536 mg O₂/L y de 7,3 unidades de pH, en la figura 14 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 25. Dosis de Peróxido (Multitreat WW 8091) y catalizador (Multitreat WW 8090)

	Catalizador Relación (ppm Fenol: ppm Producto)	Peróxido Relación (ppm Fenol: ppm Producto)
Dosis 1	1:20	1:1
Dosis 2	1:15	1:2,5
Dosis 3	1:15	1:4
Dosis 4	1:10	1:10
Dosis 5	1:20	1:2,5
Dosis 6	1:25	1:4

Figura 15. Remoción de fenoles a diferentes dosis de peróxido catalizado

Durante estos ensayos el valor promedio de DQO fue de 536 mg O₂/L y de 7,3 unidades de pH



El valor promedio de DQO durante los años 2015 al 2016 en la entrada al proceso de biodegradación (BA-4008) es de 756,4 mg O₂/L y en la salida de este (BA-4010) es de 597,8 mg O₂/L.

En la tercera parte de la realización de estos ensayos se presentaron disturbios operacionales externos e internos que se mencionan a continuación y que favorecieron el aumento en el valor de la Demanda Química de Oxígeno de la carga de la planta en valores superiores a los 1000 mg/L:

- Disturbios operacionales presentados en las torres de aguas agrias de la unidad de cracking UOP-I que aportaron altos valores de DQO por la presencia de sulfito, sulfuros y compuestos nitrogenados.

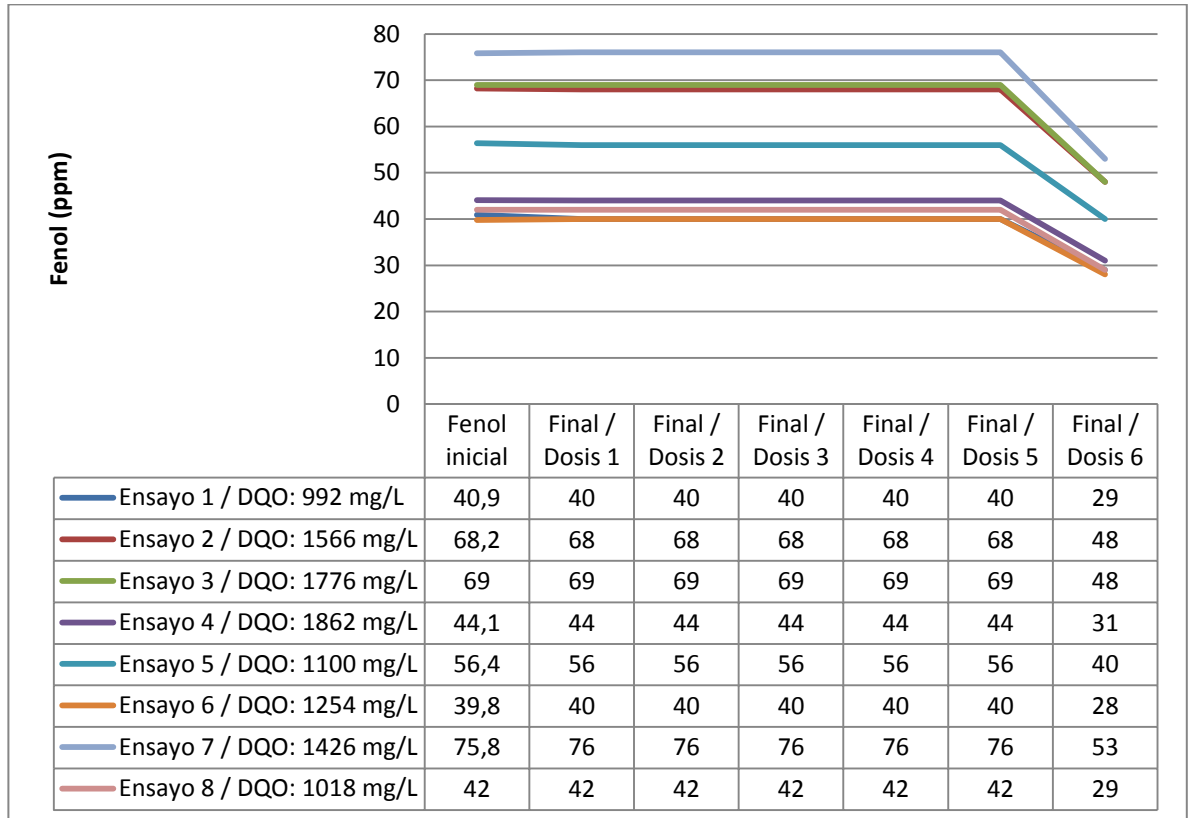
- Altas dosificaciones de soda gastada debido a altos inventarios en tanques de almacenamiento permitieron el aumento de ésta variable.
- El flujo de carga a la planta disminuyó en un 25% y por lo tanto se presenta menor efecto de dilución de la carga contaminante.

La tabla 26 ilustra las dosis aplicadas a los ensayos relacionados en la figura 16, esta a su vez muestra los resultados obtenidos en las muestras sometidas a tratamiento químico de reducción de fenoles con valores de fenol y DQO superiores a la definida previamente para condiciones normales (40 ppm para el fenol y 1000 ppm para la DQO). Se pudo verificar que los valores de DQO superiores a 1000 ppm aumentan sustancialmente la dosis requerida para obtener resultados mínimos de remoción, de igual manera se pudo verificar que el aumento de dosis de peróxido catalizado con hierro, en estas condiciones afecta la variable pH bajándola entre 3,5 y 4 unidades incumpliendo en este sentido la Resolución 631 del 17 de marzo de 2015 del ministerio de ambiente y desarrollo sostenible.

Tabla 26. Dosis de Multitreat WW 8090 / Multitreat WW 8091 en BA4010

	Multitreat WW 8090 Relación (ppm Fenol: ppm Producto)	Multitreat WW 8091 Relación (ppm Fenol: ppm Producto)
Dosis 1	1:20	1:2,5
Dosis 2	1:25	1:4
Dosis 3	1:60	1:20
Dosis 4	1:300	1:37,5
Dosis 5	1:800	1:100
Dosis 6	1:1600	1:160

Figura 16. Aplicación de diferentes dosis de tratamiento de oxidación química con valores de fenol y DQO superiores a 40 ppm y 1000 ppm respectivamente



Aún con altas dosificaciones de peróxido catalizado como se observa en las dosis mostradas de la tabla 26. no se logra disminuir la concentración de fenol a los valores estipulados en la normatividad ambiental, principalmente por la alta carga de compuestos susceptibles a oxidación (sulfuros, sulfitos, compuestos nitrogenados) que consumen el oxidante catalizado antes de los compuestos fenólicos.

Debido a estos resultados se realizan once (11) ensayos adicionales. Los valores de fenol inicial, DQO y pH se muestran en la tabla 27. Lo resultados obtenidos durante estos ensayos se muestran en la figura 17 y evidencian la interferencia en la reducción del contenido de fenoles por alto DQO, especialmente por la

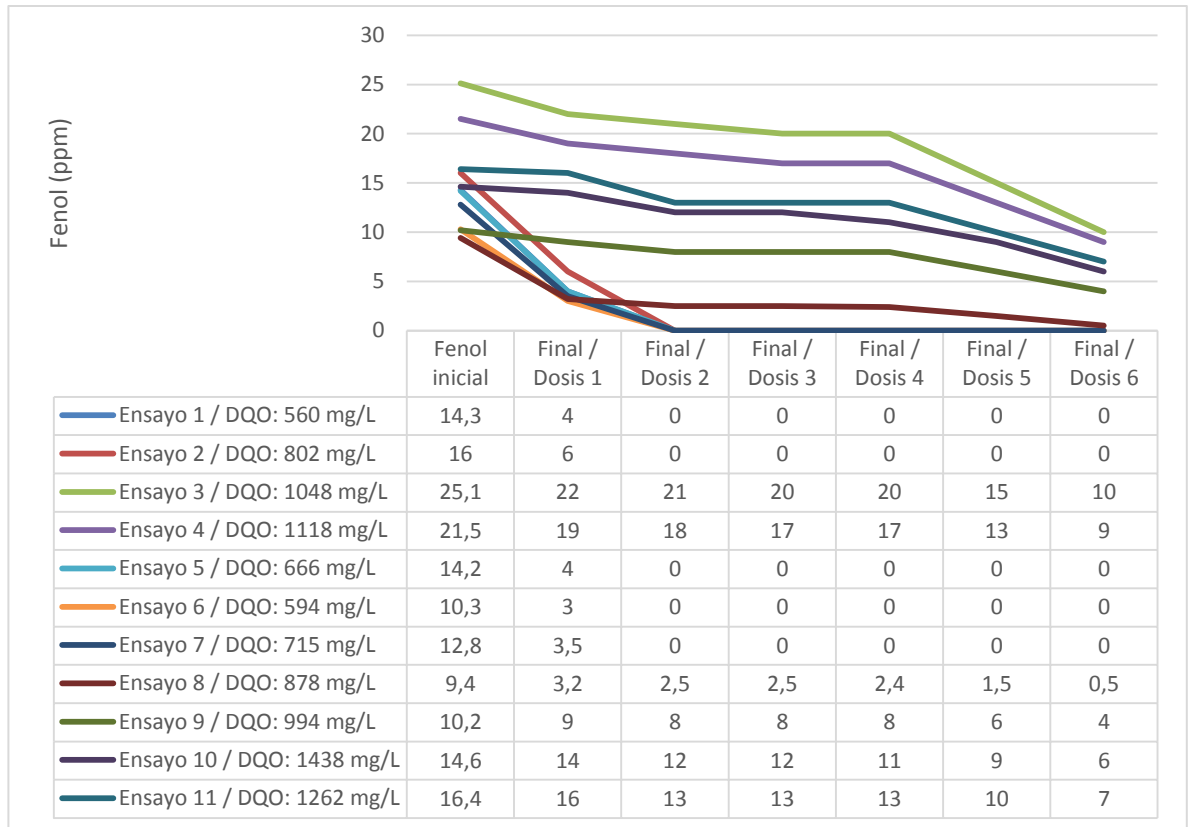
presencia no sólo de materia orgánica, sino de sustancias inorgánicas susceptibles a ser oxidadas (sulfuros, sulfitos, compuestos nitrogenados), que también se reflejan en la medida y hacen parte de las aguas agrias vertidas hacia la PTAR, especialmente cuando las torres de tratamiento de aguas agrias operan en falla.

Durante éste periodo se presenta una variabilidad en los valores de DQO. En el gráfico se observa la eficiencia del tratamiento para las muestras con valores de DQO inferiores a 900 mg O₂/ L y la disminución de la eficiencia de reducción de fenol con altos valores de DQO superiores a 1000 mg/L.

Tabla 27. Datos muestras analizadas BA 4010

	Fenol inicial (ppm)	DQO (mg O ₂ /L)	pH
Ensayo 1	14,3	560	8,9
Ensayo 2	16,0	802	8,5
Ensayo 3	25,1	1048	9,1
Ensayo 4	21,5	1118	9,3
Ensayo 5	14,2	666	9,1
Ensayo 6	10,3	594	8,6
Ensayo 7	12,8	715	
Ensayo 8	9,4	878	7,6
Ensayo 9	10,2	994	8,3
Ensayo 10	14,6	1438	9,0
Ensayo 11	16,4	1262	8,7

Figura 17. Resultados Tratamiento Químico BA 4010 a dosis diferentes



Valores superiores a 1000 mg O₂/L de DQO indican que un mayor consumo de los productos seleccionados para obtener resultados de fenol menores a 0,2 ppm afectando la variable pH la cual baja hasta 3,5 y 4 unidades. Cuando la concentración de DQO es baja (< 1000) y el fenol a tratar en <20ppm, el tratamiento es eficiente lográndose el cumplimiento de la regulación ambiental en fenol y en unidades de pH.

5.4 ENSAYOS DE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA

Una vez realizados los ajustes necesarios de los parámetros para la operación adecuada de la planta portátil, se alcanza el objetivo de reducir el contenido de fenol por debajo de la normativa ambiental vigente (< 0.2 ppm), con un consumo

de energía de 96 Wh/bwpd y una producción total de lodo inferior a los 16g por barril de agua tratada. Las muestras del efluente del proceso de clarificación de la planta o entrada al reactor BA4008 (*figura 18 izquierda*) y después de la aplicación de la tecnología SPHERIC® (*figura 18 derecha*) se observan en la figura 18.

Figura 18. Fotografías antes y después de los resultados de los ensayos de oxidación electroquímica de una muestra de 50 L tratada en forma continua.



Fuente: Fotografía ensayos realizados con planta piloto tecnología SPHERIC®

En la tabla 28 se han recopilado los resultados obtenidos del tratamiento de las aguas del efluente del proceso de clarificación de la planta o entrada al reactor BA4008 y la degradación de fenol con el tratamiento de oxidación electroquímica tecnología SPHERIC®, en cada uno de los ensayos se utilizó 50 litros como volumen de muestra.

Tabla 28: Resultados de los ensayos de remoción de fenol con oxidación electro química.

Tiempo (horas)	Conc. Fenol (ppm)	pH	Remoción
0:01	39	7,5	-
1:00	0,1	7,0	58%

Tiempo (horas)	Conc. Fenol (ppm)	pH	Remoción
0:01	39	7,5	-
1:00	0,2	7,1	99%

Tiempo (horas)	Conc. Fenol (ppm)	pH	Remoción
0:01	39	7,5	-
1:00	0,1	7,1	100%

Fuente: Ensayos realizados con planta piloto tecnología SPHERIC®

5.5 PROCESO DE ANÁLISIS JERÁRQUICO DE LAS ALTERNATIVAS EVALUADAS

La tabla 29 muestra el resultado del proceso de análisis jerárquico realizado y con el cual fueron evaluadas las cuatro alternativas en el presente trabajo de aplicación. Los cálculos para asignación de criterios del proceso de análisis jerárquico de alternativas evaluadas son presentados en el numeral 4.7.2 DESARROLLO DEL PROCESO DE ANÁLISIS JERARQUICO PAJ.

Tabla 29. Resultados del proceso de análisis jerárquico de alternativas.

Criterio	Oxidación Anódica	Oxidación Química	Fotocatálisis con TiO2	Aireación Inducida
Criterio 1. Capacidad de remoción	5	5	2	4
Criterio 2. Costos	4	2	2	4
Criterio 3. Requerimientos de Pre o Post tratamientos	5	4	4	5
Criterio 4. Durabilidad	3	3	3	3
Criterio 5. Movilidad	1.5	2	1	1.5
Criterio 6. Concentración de contaminantes en carga	5	5	5	5
Ranking:	3,7	3,2	2,4	3,5

Fuente: Adaptado de J.D. Arthur, B.G. Langhus, C. Patel, Technical Summary of Oil and Gas Produced Water Treatment Technologies, 2005.

6. CONCLUSIONES

El estudio de las diferentes alternativas analizadas a lo largo del presente trabajo de aplicación, sus efectos individuales y combinados para la degradación del compuesto orgánico Fenol permiten concluir lo siguiente:

Los proceso de degradación de Fenol utilizando la oxidación anódica y la aireación inducida (como refuerzo de la biodegradación utilizada actualmente en la planta) presentaron la más alta eficiencia de entre el 95 al 100% de remoción de este contaminante, así como el más alto índice del proceso jerárquico de alternativas realizado presentando los mejores criterios de relación costo beneficio.

El proceso de oxidación química del fenol usando peróxido catalizado se ubica en el siguiente lugar dentro del ranking de alternativas, con una remoción del 100% del fenol, pero el costo de los insumos químicos y la necesidad de realizar una segunda neutralización en el efluente de la planta en los casos que el fenol > 25ppm y DQO >1.000ppm hacen que se afecte la valoración final.

El proceso de degradación de Fenol utilizando luz UV a una longitud de onda de $\lambda = 254$ nm en presencia de TiO_2 posee una eficiencia entre el 50 y 75% gracias a los radicales OH^\cdot generados. Los costos de compra del TiO_2 , el montaje de la infraestructura para la emisión de luz ultravioleta y la energía eléctrica consumida sumados a que el proceso requiere un tratamiento posterior para la remoción de los sólidos suspendidos de la planta hacen que esta alternativa se ubique al final de las alternativas revisadas.

Se evidencia que la las tecnologías de oxidación química con peróxido catalizado, la aireación inducida y la oxidación anódica del fenol logran a nivel de laboratorio

el cumplimiento de la norma colombiana de vertimientos (Resolución 631 del 17 de Marzo de 2015 del ministerio de ambiente y desarrollo sostenible) con valores por debajo de este límite. Por lo tanto esta experiencia se convierte en un referente para el uso de estas alternativas tanto en las refinerías de Ecopetrol S.A. como en otras áreas de la misma.

Los criterios utilizados en el proceso de análisis jerárquico de alternativas permiten que la implementación de la fórmula sea sensible hasta dos puntos decimales. E Inclusive una diferencia de 0,05 es significativa para la toma de decisiones.

REFERENCIAS

[1] Fiege, H., Voges, H.W., Hamamoto, T., Umemura, S., Iwata, T., Miki, H., Fujita, Y., Buysch, H.J., Garbe, D., Paulus W., *Phenol Derivatives* en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim (Alemania), 6ª edición (formato electrónico), Wiley- VCH, 2007.

[2] Decisión 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de noviembre de 2001, por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.

[3] EPA *Priority pollutants and toxic pollutants*. United Status Environmental Protection Agency (U.S. EPA), www.epa.gov (9/12/2009).

[4] RAMIREZ, N. Manual de procedimientos de operación área de tratamiento biológico ATB. *Instituto Colombiano del Petróleo (ICP)*. 2002, p.18-19.

[5] COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Decreto 631 (17, marzo, 2015). Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisible en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones. Bogotá D.C.: El Ministerio, p. 12-14.

[6] H, Claudia Marcela Rubiano, William Alejandro Laguna C, Carmen Elena Zapata S, and Juan Miguel Marin S. "Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso." *Gestión y Ambiente*, 2005. <http://148.215.2.10/resumen.oa?id=169421171002>.

- [7] REY BARROSO, A. Catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo para la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrogeno. *Instituto de Catálisis y Petroquímica (CSIC)*. 2010, p.31-32.
- [8] G. Centi, S. Perathoner, *Current Opinion Solid State Mat. Sci.* 4 (1999) 74.
- [9] B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele, *Environ. Pollut.* 122 (2003) 435.
- [10] R. Hellebrand, D. Mantzavinos, I. S. Metcalfe, A. G. Livingston, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 5054.
- [11] Laughlin, D. And Clark, B. Biological remediation technology for oil water treatment. *Soil Sediment and Groundwater*, October, Nov 2000.
- [12] Y. I. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 309.
- [13] G. Yuan, M. A. Keane, *Catal. Comm.* 4 (2003) 195.
- [14] B. Padilla, F. V. Díez, S. Ordóñez, *Ingeniería del Agua* 12 (2005) 361.
- [15] K. Pirkanniemi, M. Sillanpää, *Chemosphere* 48 (2002) 1047.
- [16] J. Levec, A. Pintar, *Catal. Today* 124 (2007) 172.
- [17] W. H. Glaze, J. W. Kang, D. H. Chapin, *Ozone Sci. Eng.* 9 (1987) 335.
- [18] J. P. Scott, D. F. Ollis, D. F., *Environ. Prog.* 14 (1995) 88.
- [19] D. Mantzavinos, M. Sahibzada, A. G. Livingston, I. S. Metcalfe, K. Hellgardt, K., *Catal. Today* 53 (1999) 93.

- [20] A. Pintar, *Catal. Today* 77 (2003) 451.
- [21] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodríguez, F. García-Ochoa, F., *Appl. Catal. B Environ.* 39 (2002) 97.
- [22] GARCES GIRALDO, Luis F. Fotocatálisis conTiO₂ de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar. Medellín, agosto 2003; 208 p. Tesis de maestría. Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería.
- [23].HINCAPIÉ P., Margarita y MARIN S., Juan M. Reacciones de fenton y foto-fenton en la Descontaminación de aguas residuales. En: Revista Ingeniería. Universidad de Medellín. Medellín. No 14 (ene. – jun. 2003); p. 53-63.
- [24] J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1.
- [25] N. Al-Hayek, J. P. Eymery, M. Doré, *Water Res.* 19 (1985) 657.
- [26] F. Lücking, H. Köser, M. Jank, A. Ritter, *Water Res.* 32 (1998) 2607.
- [27] Domènech, X; Jardim, W; Litter, M “Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes”, Ciemat, Madrid, 2004, Cap 1. p 11, 22 – 25.
- [28] SÁNCHEZ, Ángel Javier. *Estudio de la oxidación avanzada de fenol en combinación con catalizadores de óxidos de hierro*. Trabajo de Grado. Ingeniero Químico. Sartenejas. Universidad Simón Bolívar. Decanato de estudios profesionales. Coordinación de ingeniería química, 2011 20-24p.
- [29]. A. Mills y S. Le Hunte, *J.Photochem. Photobiol. A*, 108, 1-35 (1997).

[30] Propuesta para la degradación de fenoles y DBO5 en Caribe y Quilili /Grupo Tecnologías limpias Instituto Colombiano del Petróleo / Piedecuesta- Santander; Mayo 30 de 2014

[31]. Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización. Tercera Edición. Volúmenes 1 y 2. Metcalf&Eddy, INC. McGraw-Hill. 1995.

[32] Bickley, R.I., González-Carreño, T., Lees, J.S., Palmisano, L., Tilley, R.J.D, “A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts”, *Journal of Solid State Chemistry*, 92, 178-190, 1991.

[33] Kormann, C., Bahnemann, D.W., Hoffman, M.R., “Photolysis of chloform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions”, *Environmental Science and Technology*, 25, 494-500, 1991.

[34] Propuesta para la degradación de fenoles y DBO5 en Caribe y Quilili /Grupo Tecnologías limpias Instituto Colombiano del Petróleo / Piedecuesta- Santander; Mayo 30 de 2014

[35] J.D. Arthur, B.G. Langhus, C. Patel, Technical Summary of Oil and Gas Produced Water Treatment Technologies, 2005.

BIBLIOGRAFÍA

ABDELWAHAB, O., N. K. AMIN, and E-S. Z. EI-ASHTOUKHY. "Electrochemical Removal of Phenol from Oil Refinery Wastewater." *Journal of Hazardous Materials* 163, no. 2–3 (April 30, 2009): 711–16. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.016.

BUSCA, GUIDO, Silvia Berardinelli, CARLO RESINI, and LAURA ARRIGHI. "Technologies for the Removal of Phenol from Fluid Streams: A Short Review of Recent Developments." *Journal of Hazardous Materials* 160, no. 2–3 (December 30, 2008): 265–88. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.03.045.

DÍAZ, ALTAMIRA, Nancy RINCÓN, Julio César MARÍN, Elisabeth Behling, Elsa CHACÍN, and Nola FERNÁNDEZ. "Degradación de Fenoles Totales Durante El Tratamiento Biológico de Aguas de Producción Petroleras." *Ciencia* 13, no. 3 (September 2005): 281–91.

DOMÉNECH, Xavier, JARDIM, Wilson F.; Litter, Marta I. *Procesos Avanzados de Oxidación Para La Eliminación de Contaminantes.* Accessed October 23, 2014. [en línea] disponible en: <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/imprimir.asp?IdEntrega=2948>

EL-NAAS, MUFTAH H., SULAIMAN AL-ZUHAIR, AND MANAL ABU ALHAIJA. "Removal of Phenol from Petroleum Refinery Wastewater through Adsorption on Date-Pit Activated Carbon." *Chemical Engineering Journal* 162, no. 3 (September 1, 2010): 997–1005. doi:10.1016/j.cej.2010.07.007.

HERNANDEZ MORENO, C.P. Evaluación preliminar de la oxidación avanzada de compuestos fenólicos. Universidad de los Andes. Bogotá, Colombia. [en línea] disponible en: <http://www.google.com.co>

KARUNARATHNE, H. D. S. S., AND B. M. W. P. K. AMARASINGHE. "Fixed Bed Adsorption Column Studies for the Removal of Aqueous Phenol from Activated Carbon Prepared from Sugarcane Bagasse." *Energy Procedia*, 10th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, 34 (2013): 83–90. doi:10.1016/j.egypro.2013.06.736.

LITTER, Marta I. Curso Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas tecnologías. 5. Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares. [en línea] disponible en: <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/agua-pura/default.htm>

ANEXOS

**ANEXO A. DOSIFICACIÓN REQUERIDA DE PERÓXIDO CATALIZADO SEGÚN
LA CONCENTRACIÓN DE FENOL PARA LOS ENSAYOS REALIZADOS.**

DOSIFICACIÓN REQUERIDA PARA REMOCIÓN DE FENOL								
Fen ol	REMOCIÓN 100%		REMOCIÓN 90%		REMOCIÓN 80%		REMOCIÓN 50%	
	Multitr eat WW	Multitr eat WW	Multitr eat WW	Multitr eat WW	Multitr eat WW	Multitr eat WW	Multitr eat WW	Multitr eat WW
	8090	8091	8090	8091	8090	8091	8090	8091
ppm								
10	200	25	180	24	150	20	120	15
15	300	37,5	270	36	225	30	180	22,5
20	400	50	360	48	300	40	240	30
25	500	62,5	450	60	375	50	300	37,5
30	600	75	540	72	450	60	360	45
35	700	87,5	630	84	525	70	420	52,5
40	800	100	720	96	600	80	480	60
45	900	112,5	810	108	675	90	540	67,5
50	1000	125	900	120	750	100	600	75
55	1100	137,5	990	132	825	110	660	82,5
60	1200	150	1080	144	900	120	720	90
65	1300	162,5	1170	156	975	130	780	97,5
70	1400	175	1260	168	1050	140	840	105
75	1500	187,5	1350	180	1125	150	900	112,5
80	1600	200	1440	192	1200	160	960	120
85	1700	212,5	1530	204	1275	170	1020	127,5
90	1800	225	1620	216	1350	180	1080	135
95	1900	237,5	1710	228	1425	190	1140	142,5
100	2000	250	1800	240	1500	200	1200	150
105	2100	262,5	1890	252	1575	210	1260	157,5
110	2200	275	1980	264	1650	220	1320	165
115	2300	287,5	2070	276	1725	230	1380	172,5
120	2400	300	2160	288	1800	240	1440	180
125	2500	312,5	2250	300	1875	250	1500	187,5

DOSIFICACIÓN REQUERIDA PARA REMOCIÓN DE FENOL								
	REMOCIÓN 100%		REMOCIÓN 90%		REMOCIÓN 80%		REMOCIÓN 50%	
	Multitr eat	Multitr eat	Multitr eat	Multitr eat	Multitr eat	Multitr eat	Multitr eat	Multitr eat
Fenol	WW 8090	WW 8091	WW 8090	WW 8091	WW 8090	WW 8091	WW 8090	WW 8091
130	2600	325	2340	312	1950	260	1560	195
135	2700	337,5	2430	324	2025	270	1620	202,5
140	2800	350	2520	336	2100	280	1680	210
145	2900	362,5	2610	348	2175	290	1740	217,5
150	3000	375	2700	360	2250	300	1800	225

Por cada ppm de fenol a tratar se requieren 20 ppm de Multitreat WW 8090 y 2.5 ppm de Multitreat WW 8091.