



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

***ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN QUÍMICA Y DE LA
BIODEGRADABILIDAD EN LA DEPURACIÓN DEL EFLUENTE
ACUOSO FINAL DE UNA REFINERÍA: ELIMINACIÓN DE FENOLES E
HIDROCARBUROS.***

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:

**DOCTORA EN INGENIERÍA
(PROCESOS)**

P R E S E N T A

M en I Luz Maria Lazcano Arriola

Director de Tesis: Dr. Alfonso Durán Moreno





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

México D. F

2010

JURADO ASIGNADO

Presidente	Dr. Modesto Javier Cruz Gómez	Facultad de Química. UNAM
Secretario	Dra. Georgina Fernández Villagómez	Facultad de Ingeniería. UNAM
1er Vocal	Dr. Luis Arturo Godínez Mora Tovar	CIDETEQ
2do Vocal	Dr. Oscar González Barceló	Instituto de Ingeniería. UNAM
3er Vocal	Dr. Alfonso Durán Moreno	Facultad de Química. UNAM

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental. Laboratorio 301. Conjunto E. Facultad de Química. UNAM.

SUSTENTANTE: M en I Luz María Lazcano Arriola

DIRECTOR DE TESIS: Dr. Alfonso Durán Moreno

*A mis dos grandes amores:
Fede y Zeltzín
Con todo mi amor
Gracias*

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Alfonso Durán Moreno por su asesoría y apoyo a este trabajo de investigación.

A cada uno de los integrantes del comité tutorial por sus comentarios acertados durante mis estudios de Doctorado.

A cada uno de los integrantes del jurado asignado por sus comentarios en la revisión del documento de tesis.

Al CONACyT por otorgarme como estudiante una beca la cual me permitió concluir mis estudios de Doctorado.

A la M en C Isaura Yáñez Noguez por su asesoría en el análisis de microextracción en fase sólida.

Al Dr. Néstor López Castillo por su asesoría en el análisis de cromatografía.

Al LIQyQA por permitir hacer uso de sus instalaciones y poder realizar con éxito la etapa experimental.

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE TABLAS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS Y FOTOS	v
RESUMEN	vii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 <i>Justificación</i>	5
1.2 <i>Objetivo general</i>	5
1.3 <i>Objetivos particulares</i>	6
1.4 <i>Hipótesis</i>	6
1.5 <i>Alcances</i>	6
2. MARCO TEÓRICO	8
2.1 <i>Características de una refinería</i>	8
2.1.1 <i>Subdivisión de una refinería</i>	8
2.2 <i>Aguas residuales de una refinería</i>	11
2.2.1 <i>Características de aguas residuales en refinerías</i>	16
2.2.2 <i>Sistemas de tratamiento de aguas residuales en refinerías</i>	17
2.2.3 <i>Aguas Desflemadas</i>	21
2.3 <i>Consumo de agua y generación de aguas residuales en refinerías mexicanas</i>	23
2.4 <i>Oxidación química</i>	25
2.4.1 <i>Procesos de Oxidación Avanzada</i>	26
2.4.2 <i>Aspectos generales del ozono</i>	28
2.4.2.1 <i>Características físicas y químicas del ozono</i>	29
2.4.2.2 <i>Descomposición del ozono</i>	32
2.4.2.3 <i>Oxidación química del ozono</i>	35
2.4.3 <i>Aspectos generales del reactivo Fenton</i>	37
2.5 <i>Avances en la investigación de las aplicaciones del reactivo Fenton y ozono en aguas residuales industriales (Estado del Arte)</i>	39
2.5.1 <i>Fenol y sus derivados</i>	39
2.5.2 <i>Aguas residuales de refinería</i>	41
2.5.3 <i>Aguas residuales industriales</i>	42
2.5.4 <i>Biodegradabilidad</i>	42
2.6 <i>Métodos de análisis para biodegradabilidad en aguas residuales</i>	43
2.6.1 <i>Pruebas de biodegradabilidad inmediata</i>	44
2.7 <i>Características generales del Fenol</i>	49
2.7.1 <i>Toxicidad del Fenol</i>	51
2.7.2 <i>Legislación nacional e internacional del Fenol</i>	53
2.7.3 <i>Ozonación de Fenol y sus derivados</i>	56
2.7.4 <i>Determinación analítica de Fenol</i>	59
2.8 <i>Hidrocarburos monocíclicos (BTEX)</i>	61
2.9 <i>Preparación de muestras y técnicas analíticas</i>	62
2.9.1 <i>Microextracción en fase sólida de muestras líquidas (HS-MEFS)</i>	62
2.10 <i>Análisis de cromatografía por gases-masas</i>	65

ÍNDICE

	Página
3. METODOLOGÍA	66
3.1 <i>Caracterización del agua residual cruda</i>	66
3.2 <i>Tratamiento fisicoquímico a los diferentes efluentes</i>	67
3.2.1 <i>Tratamiento con reactivo Fenton</i>	69
3.2.2 <i>Tratamiento con ozono</i>	69
3.3 <i>Extracción de muestras HS-MEFS</i>	72
3.4 <i>Análisis de cromatografía al agua residual</i>	76
3.5 <i>Evaluación de biodegradabilidad</i>	78
3.4 <i>Diseño de experimentos</i>	81
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	83
4.1 <i>Caracterización de efluentes</i>	83
4.1.1 <i>Efluente final de lagunas de estabilización</i>	83
4.1.2 <i>Efluente de Separadores API</i>	85
4.1.3 <i>Efluente final de la desorción de aguas amargas (agua desflemada)</i>	87
4.2 <i>Tratamiento con procesos de oxidación avanzada (POA)</i>	89
4.2.1 <i>Procesos de ozonación</i>	89
4.2.1.1 <i>Efluente proveniente de los separadores API</i>	89
4.2.1.2 <i>Efluente final de la desorción de aguas amargas (agua desflemada)</i>	104
4.2.2 <i>Reactivo Fenton</i>	106
4.2.2.1 <i>Efluente de los separadores API</i>	106
4.3 <i>Evaluación de la Biodegradabilidad</i>	111
4.3.1 <i>Procesos de ozonación</i>	111
4.3.2 <i>Reactivo Fenton</i>	118
4.4 <i>Análisis Estadístico</i>	121
5. CONCLUSIONES	123
6. REFERENCIAS	127

RESUMEN

La industria petrolera con sus diferentes operaciones en particular las refinerías generan subproductos y residuos que de no ser tratados adecuadamente pueden alterar al ambiente. El agua es uno de los recursos más importantes en la industria y debido a la naturaleza de su uso, muchas veces entra en contacto con diversos contaminantes como los compuestos fenólicos e hidrocarburos, que le confieren un carácter riesgoso y hace difícil su manejo y disposición. La industria de refinación del petróleo consume grandes cantidades de agua en sus diferentes procesos, por lo que es una prioridad para PEMEX disminuir el consumo de agua de primer uso por agua residual tratada, con ello además se busca reducir volúmenes descargados a los cuerpos receptores. Hoy en día la normatividad ambiental es más exigente y algunos de los procesos convencionales son insuficientes, ya sea por las altas concentraciones de los contaminantes o por ser recalcitrantes a la acción de los organismos en los procesos biológicos, de tal forma que se recurre a métodos químicos como los procesos de oxidación avanzada (POA). Los POA generalmente pueden usarse solos o combinados, se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante como el radical hidroxilo ($\text{OH}\bullet$). Por lo que este trabajo sugiere la aplicación de tecnologías como lo son la oxidación avanzada (Reactivo Fenton y procesos de ozonación) para la remoción y mineralización de fenol y sus derivados, así como de hidrocarburos presentes en un efluente de refinería. En una primera estancia se realizó un muestreo del efluente acuoso final de una refinería, este efluente se obtuvo a la salida de los separadores convencionales de aceites, denominados API (American Petroleum Institute), además de la obtención de un segundo efluente a la salida de la desorción de aguas amargas el cual recibe el nombre de agua desflemada para determinar su influencia en la calidad del efluente final. Se realizó un análisis fisicoquímico: DQO, DBO_5 , N-Tot, N- NH_3 , SST, pH, hidrocarburos del tipo bencénico BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno, *o*, *p*, *m*-Xileno), sulfuros, fenoles totales y sus derivados: fenol; *o*, *p*, *m*-cresol; 2,4 dimetilfenol; 3,4 dimetilfenol; 3,5 dimetilfenol; catecol; resorcinol; hidroquinona. Se utilizó para la extracción y cuantificación de estos compuestos la microextracción en fase sólida (MEFS), la cual es una técnica ampliamente utilizada para la determinación de diferentes compuestos en el análisis ambiental en combinación con cromatografía de gases, la MEFS-derivatización se lleva a cabo *in situ* en muestras acuosas antes o simultáneamente con la extracción. Los efluentes obtenidos después de los procesos de oxidación avanzada, fueron sometidos a una evaluación de biodegradabilidad con la prueba estandarizada OECD 301-A (1992) de biodegradabilidad aerobia rápida "Disminución de Carbono Orgánico Disuelto". Los resultados obtenidos demostraron una eficiencia del 99% en la remoción de fenol y sus derivados, observando que las reacciones se ven favorecidas cuando se realizan en un medio básico (pH 9) debido a la reacción del fenol con el radical $\text{OH}\bullet$ es mucho más rápido que con ozono molecular y favorece la formación de subproductos aromáticos de peso molecular bajo y posteriormente la formación de ácidos orgánicos y por lo tanto una parcial mineralización. Se evaluó la relación DBO_5/DQO antes y después de la oxidación química, cuando el efluente es tratado con ozono en combinación con radiación UV (O_3/UV) a pH 3 se logra un aumento de la biodegradabilidad medida como la relación DBO_5/DQO , se logró un incremento de 0.24 a 0.56, mientras que para el efluente tratado con el reactivo Fenton su incremento fue de 0.58 lo que indica que los compuestos formados durante la oxidación son biodegradables. Estos valores demuestran que el reactivo Fenton tiene un alto potencial como una alternativa para la destrucción oxidativa de compuestos tóxicos como

lo es el fenol y sus derivados, ya que fue un proceso eficaz en la eliminación de la toxicidad de las aguas residuales, el color y la DQO en comparación con el proceso de ozonación. El aporte de este trabajo de investigación fue la comparación de diferentes procesos de oxidación avanzada en la remoción de compuestos fenólicos e hidrocarburos presentes en aguas residuales provenientes de la industria de refinación.

1. INTRODUCCIÓN

La industria de refinación del petróleo se dedica a la manufactura de combustibles, lubricantes y productos petroquímicos intermedios, utilizando el petróleo crudo como su principal material de insumo. En los diferentes procesos de refinación del petróleo se utilizan grandes cantidades de agua, las refinerías generan en los distintos procesos aguas residuales que pueden contener hidrocarburos, fenoles y compuestos orgánicos e inorgánicos de azufre, nitrógeno y elementos metálicos. La industria petrolera emplea agua de primer uso¹ de manera intensiva, generando volúmenes de agua residual importantes; por tal razón, las acciones se enfocan en el uso eficiente de este recurso. En la Tabla 1.1 se mencionan los diferentes usos del agua dentro del proceso de refinación, así como el tipo de contaminantes que se encuentran en las aguas residuales que se producen (Wake, 2005). Actualmente las principales fuentes de abastecimiento de agua son de primer uso provenientes de:

1. Superficial: agua de ríos, lagos y presas
2. Subterránea: proveniente de mantos freáticos
3. Agua tratada o de reuso: agua urbana que se envía a plantas de tratamiento
4. Agua de mar que se somete a procesos de desalinización por ósmosis inversa
5. Agua residual tratada: agua residual de la propia refinería sometida a un tratamiento con lagunas y posterior envío a una planta de tratamiento de aguas residuales.

Con el fin de proteger el ambiente de las descargas de agua contaminada proveniente de la extracción y refinación de petróleo, es necesario que las empresas petroleras implementen un programa eficaz de monitoreo de la calidad del agua. El adecuado tratamiento de aguas residuales y su reutilización para múltiples usos contribuye a un consumo sustentable del agua y a la protección ambiental; sin olvidar que el agua de calidad es una materia prima crítica para la industria. Con respecto al aprovechamiento de este recurso, la industria debe hacer un uso racional del agua de suministro y las aguas residuales que produce. PEMEX tiene registradas 1,045 descargas de aguas residuales, siendo todas tratadas antes de ser vertidas a los cuerpos receptores, cumpliendo con la

¹ Agua de primer uso es una designación que se utiliza para referirse al agua que es susceptible de convertirse en agua potable con tratamiento convencional. También se utiliza como sinónimo de agua fresca.

normatividad vigente. No obstante lo anterior, la normatividad no incluye la regulación de compuestos específicos como el fenol e hidrocarburos. Los efluentes provenientes de refinería suelen contener altas concentraciones de compuestos orgánicos como el fenol e hidrocarburos aromáticos monocíclicos, los cuales tienden a ser más tóxicos y persistentes en el ambiente, además de ser una fracción no fácilmente biodegradable por tratamientos convencionales (PEMEX, 2006).

Tabla 1.1 Usos del agua en la refinación del petróleo (Alva-Argáez *et al*, 2007).

Proceso	Fuente	Contaminantes	Comentarios
Desalinización	Agua fresca	Amoniaco, sulfuro y sólidos suspendidos	3-10% del volumen de agua/carga de crudo
Destilación	Agua en vapor	Sulfuros, amoniaco, fenoles, aceite, mercaptanos y cloruros	Significantes flujos de aceite
Cracking térmico	Acumuladores aéreos	H ₂ S, amoniaco y fenoles	
Cracking catalítico	Agua en vapor	Aceite, sulfuros, fenoles, amoniaco y cianuros	Aguas residuales alcalinas
Hidrocracking	Agua en vapor	Altas concentraciones de sulfuros	
Alquilación	Agua cáustica	Sosas gastadas, aceite y sulfuros	
Isomerización	Baja demanda de agua	Fenoles en concentraciones bajas	No se generan sulfuros ni amoniaco
Reformación	Baja demanda de agua	Sulfuros	Relativamente es un proceso limpio
Hidrotratamiento	Agua en vapor	Amoniaco, sulfuros y fenoles	

El fenol y sus derivados resultan de las diferentes actividades antropogénicas (industria de refinación, petroquímica, farmacéutica, de plásticos y plaguicidas) y se pueden encontrar en las descargas de aguas residuales. El fenol es un compuesto altamente tóxico para los microorganismos que se encuentran en el ambiente acuático a concentraciones de 5-25 mg/L. La capacidad mundial de producción de fenol alcanzó 7.8 millones de toneladas en 2001 (Kujawski *et al*, 2004; Papazi y Kotzabasis, 2007). La toxicidad del fenol y sus derivados en ambientes acuáticos ha sido ampliamente estudiada a través de pruebas de toxicidad con organismos acuáticos de agua dulce, con estos estudios realizados se ha enfocado más la atención en reducir la toxicidad de aguas residuales para eliminar la descarga de estos compuestos tóxicos o de reducir sus descargas a los ambientes acuáticos. Son diversas las normas que su principal objetivo es salvaguardar la calidad de las descargas de contaminantes, estableciendo un límite de

hasta 0.05 mg/L de fenol y concentraciones de 0.01 mg/L de compuestos fenólicos en las aguas residuales provenientes de la industria que serán descargadas a cuerpos de agua (Guerra, 2001).

En el caso de las aguas residuales, se tiene una respuesta adecuada de saneamiento a través de distintos procesos de depuración físicos, químicos y biológicos de las plantas de tratamiento de agua. Sin embargo, cada día la normatividad ambiental es más exigente y algunos de estos procesos son insuficientes, ya sea por las altas concentraciones de los contaminantes o por ser recalcitrantes a la acción de los organismos en los procesos biológicos. El tratamiento tradicional del agua residual de refinería está basado en métodos físicos (separación por gravedad, sedimentación, flotación y filtración) y biológicos (lagunas y lodos activados). En las refinerías mexicanas estos procesos no degradan de manera eficiente a la fracción tóxica presente en las aguas residuales. Para mejorar la eficiencia de tratamiento de estas aguas residuales se puede recurrir a métodos químicos como los procesos de oxidación avanzada (POA) que permitan una remoción del contaminante, transformándolo en compuestos finales inocuos para el ambiente (Wake, 2005; Saien y Nejati, 2007).

Los POA generalmente pueden usarse solos o combinados, se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante como el radical hidroxilo ($\text{OH}\bullet$). Entre los métodos más usados de oxidación avanzada y de los cuales se pueden generar los radicales se puede mencionar:

- A) Reactivo Fenton: un sistema catalítico homogéneo combinando un agente oxidante fuerte (H_2O_2) y un ion metálico (Fe^{2+}), lo cual permite la generación en una matriz acuosa de un potente medio de oxidación de mayor fuerza por la generación del radical hidroxilo ($\text{OH}\bullet$).
- B) Ozono (O_3): el ozono en solución acuosa puede reaccionar con la mayoría de contaminantes que están en las aguas residuales industriales de dos diferentes maneras: por reacción directa del ozono molecular y por reacción indirecta de las especies formadas por la descomposición del ozono en el agua (radical hidroxilo).

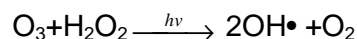
C) O₃/H₂O₂: la adición de peróxido de hidrógeno a los sistemas de ozonación es una de las formas de acelerar la descomposición de ozono para la formación de radicales hidroxilo, este proceso pretende combinar la oxidación directa del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales provenientes del H₂O₂ con los compuestos orgánicos.

La eficiencia de estos procesos puede ser mejorada adicionando radiación UV.

D) UV: este método está basado en suministrar energía a los compuestos químicos como radiación, la cual es absorbida por las moléculas que pueden pasar a un estado excitado.

E) UV/O₃: la energía suministrada por radiación UV interactúa con el ozono para la formación de radicales libres como se observa en la siguiente reacción:

F) O₃/UV/H₂O₂: este es un método muy poderoso en el cual hay una rápida y completa mineralización de los contaminantes. Está considerado como un tratamiento muy efectivo para efluentes muy contaminados (Esplugas *et al*, 2002; Forero *et al*, 2005; Shang *et al* 2007).



Para el tratamiento de aguas residuales con matrices complejas de contaminantes, la combinación de procesos de oxidación avanzada y procesos biológicos puede ser una opción técnica y económicamente viable para el tratamiento de compuestos químicos recalcitrantes presentes en las aguas residuales. Los procesos de oxidación avanzada pueden ser utilizados como un pretratamiento para incrementar la biodegradabilidad de las aguas residuales, debido a que en estos procesos se producen productos orgánicos de bajo peso molecular que pueden ser fácilmente biodegradables (Contreras, 2002; Lazcano, 2003).

Este trabajo de investigación básica se centra en el estudio del tratamiento del efluente final de una refinería con procesos de oxidación avanzada. El estudio se divide en tres etapas: la primera se refiere a la identificación de los compuestos específicos contenidos en aguas residuales de refinería utilizando cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. La segunda etapa se enfoca a la prueba de procesos de oxidación avanzada, reactivo Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) y ozono en combinación con radiación UV y peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂, O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV), para remover y/o transformar

en una matriz compleja los compuestos orgánicos presentes, delimitando el presente estudio al efecto particular que se tendrá sobre los compuestos fenólicos y los compuestos aromáticos monocíclicos (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y *o*, *m*, *p*-Xileno). En la tercera etapa se realizarán pruebas de biodegradabilidad del agua residual en estudio antes y después del tratamiento con los procesos de oxidación avanzada, se buscará encontrar una relación entre la biodegradabilidad del agua residual y la presencia de los diferentes productos de oxidación que se identifiquen utilizando las técnicas desarrolladas en las dos etapas experimentales anteriores.

1.1 JUSTIFICACIÓN

En la actualidad, el desarrollo industrial provoca gran impacto en la sociedad no sólo por los avances científicos y tecnológicos que se desarrollan sino también en lo que se refiere al incremento de contaminantes. La industria petrolera con sus diferentes operaciones en particular las refinerías (refinación del petróleo) generan subproductos y residuos que de no ser tratados adecuadamente pueden alterar al ambiente. El agua es uno de los recursos más importantes en la industria y debido a la naturaleza de su uso, muchas veces entra en contacto con diversos contaminantes como los compuestos fenólicos e hidrocarburos, que le confieren un carácter riesgoso y hace difícil su manejo y disposición. La refinación del petróleo es una industria que consume grandes cantidades de agua en sus diferentes procesos, estas cantidades utilizadas se han estimado en un promedio de 247-342 L/barril de petróleo crudo. PEMEX se ha planteado como objetivo estratégico disminuir el consumo de agua fresca con un tratamiento adecuado de sus aguas residuales, lo que permita la reutilización del líquido y reduzca los volúmenes descargados a los cuerpos receptores (Alva-Argáez *et al*, 2007). Existe una gran cantidad de compuestos orgánicos que pueden estar presentes en los efluentes provenientes de las refinerías, uno de los principales inconvenientes es la toxicidad que presentan los compuestos fenólicos e hidrocarburos ya que no pueden ser fácilmente degradados por métodos convencionales. Las plantas de tratamiento de aguas residuales, comúnmente, no consideran la eliminación de contaminantes orgánicos tóxicos, los cuales son difíciles de remover con tratamientos biológicos convencionales. Por tal motivo es necesario garantizar la remoción de estos contaminantes orgánicos con el empleo de nuevos métodos de tratamiento y/o pretratamiento. Este trabajo sugiere la aplicación de

tecnologías como lo son la oxidación avanzada (Reactivo Fenton y procesos de ozonación) para la remoción de fenol y sus derivados, así como de hidrocarburos.

1.2 OBJETIVO GENERAL

Llevar a cabo el estudio de la oxidación química y de la biodegradabilidad en la depuración del efluente acuoso final de una refinería para la eliminación de fenoles e hidrocarburos a nivel laboratorio.

Para ello se desarrollan los siguientes objetivos específicos en cada uno de los procesos experimentales:

1.3 OBJETIVOS PARTICULARES

- Determinar la eficiencia de remoción y mineralización de compuestos derivados del fenol e hidrocarburos (BTEX) en aguas residuales reales de refinería, con los siguientes procesos de oxidación avanzada: reactivo Fenton, proceso de ozonación y la combinación de éste con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) y radiación UV (O_3/UV ; $O_3/UV/H_2O_2$), en relación a la disminución en concentración.
- Evidenciar los cambios producidos por los procesos de oxidación avanzada, sobre la biodegradabilidad de los constituyentes presentes en el efluente acuoso final de una refinería, mediante cambios de la relación DBO_5/DQO y de la remoción de carbono orgánico disuelto.
- Identificar los principales subproductos intermediarios que se forman durante los procesos de oxidación avanzada mediante análisis de cromatografía acoplado a espectrometría de masas.
- Evaluar los posibles efectos sinérgicos en la combinación de ozono con otros elementos como son el peróxido de hidrógeno y la radiación UV, en relación a la eficiencia de remoción.

1.4 HIPÓTESIS

Si se aplica un proceso de oxidación avanzada sobre compuestos recalcitrantes presentes en un efluente acuoso y se disminuye una fracción de los mismos formando moléculas más sencillas, entonces se facilitará su biodegradación.

1.5 ALCANCES

Utilizando como caso de estudio muestras reales de aguas residuales de una refinería se proponen los siguientes alcances:

- Reducir la concentración de fenol y sus derivados, así como de hidrocarburos mediante el empleo de procesos de oxidación avanzada con el fin de obtener un efluente con características que le permitan ser reutilizado y así reducir los volúmenes de descargas a cuerpos receptores.
- Obtener un efluente libre de compuestos tóxicos, el cual pueda ser tratado en un proceso biológico para su depuración.
- Comparar diferentes procesos de oxidación avanzada, en cuanto a la eficiencia de remoción de compuestos tóxicos como son el fenol y sus derivados, así como de hidrocarburos aromáticos monocíclicos, presentes en aguas residuales producidas en la industria de la refinación del petróleo.
- Identificar los subproductos intermediarios formados durante los procesos de oxidación avanzada para establecer un mecanismo completo de reacción del fenol en aguas residuales reales de una refinería mexicana.
- Evaluar con una prueba estandarizada (OECD 301-A) la biodegradabilidad del agua residual proveniente de una refinería, antes y después de la aplicación de

procesos de oxidación avanzada, correlacionando los resultados obtenidos con los resultados de las pruebas de identificación de intermediarios formados.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Características de una Refinería

La industria de refinación de petróleo ha tenido un crecimiento constante, a la vez que ha experimentado muchos cambios, lo que ha originado que sea una de las industrias más complejas. La materia prima para las refinerías es el petróleo o crudo de petróleo el cual se convierte en más de 2500 productos refinados, incluyendo gas licuado, gasolina, queroseno, combustible para barcos y aviones, diesel, lubricantes e insumos para la industria petroquímica. Las composiciones químicas del crudo son relativamente uniformes aunque sus características varían considerablemente dependiendo del sitio de extracción. No obstante a lo anterior, la composición elemental del crudo está comprendida dentro de los intervalos indicados en la tabla 2.1. El crudo es una mezcla muy compleja, con excepción de los componentes de bajo punto de ebullición (Gary y Glenn, 1994).

Tabla 2.1 Composición elemental del crudo de petróleo.

Elemento	% en peso
Carbono	84-87
Hidrógeno	11-14
Azufre	0-2
Nitrógeno	0-2

Una refinería convierte el petróleo crudo y produce una variedad de derivados a través de una serie compleja de reacciones químicas y de cambios físicos que se pueden englobar básicamente en seis operaciones. Así, una refinería 1) recibe crudo, 2) fracciona, 3) desintegra, 4) reforma, 5) combina y 6) mezcla materiales para producir gasolina con o sin mejorador del octanaje, gas licuado de petróleo o gas LP, combustóleo, asfaltos, coque y azufre como otros subproductos. En las refinerías se utiliza (se generan *in situ* o se compran) una variedad de servicios y materiales tales como la electricidad, aire, agua, nitrógeno, hidrógeno y catalizadores y finalmente se retorna materiales de desecho al ambiente, después de que se les ha dado un tratamiento adecuado para evitar la contaminación (Gary y Glenn, 1994).

2.1.1 Subdivisión de una refinería

Una refinería típica podría ser subdividida en doce procesos o unidades, aunque en ocasiones podrá contar con más, dependiendo de si se integran los procesos con que se elaboran

compuestos oxigenantes. A continuación se describen los procesos de refinación, en la figura 2.1 se esquematiza el funcionamiento de una refinería (Torres y Castro, 2003).

1. *Destilación primaria de crudo*: este proceso inicia la refinación del petróleo y su función es separar los diferentes componentes del crudo en una torre de destilación a presión atmosférica.

2. *Destilación al vacío*: en este proceso se alimenta el crudo reducido de la destilación primaria y su función es separar aún más esta fracción realizando una destilación al vacío.

3. *Hidrodeshulfuración*: en esta unidad se purifica la corriente alimentada eliminándole básicamente los compuestos de azufre, también se eliminan nitrógeno, oxígeno y metales pesados. Todo esto es con el objeto de proteger los catalizadores empleados en otros procesos de la refinería. Los flujos de entrada que se manejan en este proceso son hidrocarburos seleccionados de la destilación primaria con hidrógeno convirtiendo los compuestos de azufre en sulfuro de hidrógeno el cual se elimina en forma gaseosa.

4. *Reformación*: la nafta desulfurizada se bombea a este proceso, el cual cumple la función de reorganizar los hidrocarburos por medio de desintegración en catalizadores de platino-aluminio para producir gasolina de alto octano.

5. *Isomerización*: en este proceso se emplea como materia prima la gasolina producto de la destilación primaria y desulfurizada por la hidrodeshulfuración. En este proceso también son reorganizados o reacomodados los hidrocarburos de la gasolina, en presencia de un catalizador de platino o cloruro de aluminio.

6. *Desintegración catalítica*: el gasóleo ligero producido en la destilación al vacío sirve esencialmente de carga en este proceso, el cual cumple la función de romper los hidrocarburos del gasóleo con ayuda de un catalizador que normalmente es de compuestos de sílice-aluminio. Durante el proceso se forma coque (depósitos de carbono), que se depositan en el catalizador reduciendo con esto su actividad catalítica.

7. *Alquilación*: los compuestos de cuatro átomos de carbono, butenos y butanos, propilenos se hacen reaccionar en esta unidad de alquilación para formar el alquilado ligero. En esta unidad se utiliza como catalizador el ácido fluorhídrico o ácido sulfúrico.

8. *Coquización*: los residuos de la destilación al vacío son desintegrados térmicamente para convertirlos en combustibles ligeros y en coque.

9. *Recuperación de azufre*: en varios procesos de una refinería se produce ácido sulfhídrico (H_2S); en la mayoría de las hidrosulfuradoras éste es recolectado en forma gaseosa o disuelto en soluciones de amina y es convertido en materiales más comerciales que son el azufre y el ácido sulfúrico.

10. *Mezclado de gasolina*: en esta unidad se reciben todos los componentes para el mezclado de gasolinas, una vez formada una mezcla se le agregan aditivos que son compuestos oxigenantes que sirven como antidetonantes de alto y bajo octano.

11. *Unidad de servicios auxiliares*: en esta unidad se da un soporte técnico a los otros once procesos suministrándoles vapor de agua de alta, media y baja presión, electricidad, aire comprimido y agua de enfriamiento (Torres y Castro, 2003).

3. Agua del desalador
4. Aguas de purga de los condensadores barométricos o acumulaciones de los eyectores de la torre de vacío
5. Agua del descoquizado hidráulico de los tambores de coquización
6. Vapor condensado de las operaciones de purga de los calderones de coque
7. Unidades tales como craqueo catalítico, tratamientos con hidrógeno, unidades de alquilación, recuperación de productos ligeros y otros
8. Efluentes de torres de enfriamiento y calderas (Gary y Glenn, 1994).

Los parámetros que caracterizan la contaminación de las aguas residuales en una refinería y planta petroquímica incluyen a los parámetros generales comunes para aguas residuales municipales como los sólidos suspendidos (SS), demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅), demanda química de oxígeno (DQO), nitrógeno total y amoniacal (N-TK, N-NH₄); además de otros parámetros específicos para la industria del aceite que incluyen a tres principales familias como hidrocarburos, compuestos sulfurosos y fenoles. En la tabla 2.2 se enlistan los principales contaminantes presentes en este tipo de aguas residuales (Berné y Cordonnier, 1995).

Tabla 2.2 Contaminantes en la industria del petróleo (Berné y Cordonnier, 1995).

Contaminantes Insolubles	Contaminantes solubles
Hidrocarburos alifáticos	Hidrocarburos aromáticos
	Compuestos oxigenados { Fenoles Ácidos Aldehídos
	Compuestos nitrogenados { NH ₄ Aminas Urea
Arcilla Arenas CaCO ₃	Sales, alcalinidad NaCl S ₂ O ₃ ²⁻ F ⁻

En la figura 2.2 se presenta un esquema simplificado del manejo del agua en la refinería. Como se puede observar, las descargas del drenaje aceitoso y uno de los drenajes pluviales se someten a un pretratamiento que consiste en tres etapas de separación, después de lo cual, una parte del agua se descarga al cuerpo receptor y otra parte se dirige a una planta de tratamiento. En la entrada de la planta de tratamiento, el agua residual tratada se mezcla en una

proporción determinada con el agua de una fuente superficial y pasa por un tratamiento primario, secundario y terciario.

Los principales residuos tóxicos que comúnmente se encuentran en las aguas residuales de una refinería se mencionan a continuación:

- Aceite: aceite pesado y otros hidrocarburos que se encuentran en los efluentes de las refinéas causan un severo problema de contaminación
- Fenoles: estos químicos frecuentemente formados en los procesos catalíticos, son altamente tóxicos para la vida acuática de 1 a 10 mg/L, además de su toxicidad los fenoles en una concentración de 50 a 100 µg/L pueden producir mal olor y sabor a las aguas para beber. En concentraciones de más de 200 mg/L de estos componentes pueden ocasionar severos problemas en las plantas de tratamiento de agua principalmente en las unidades de lodos
- Sosas cáusticas y derivados: muchas soluciones que contienen hidróxido de sodio son usados en diferentes procesos de refinación del petróleo. Las sosas gastadas (componentes que dejan los procesos) como el sulfuro de sodio que es muy perjudicial
- Sales de amonio: las más comunes son el sulfuro de amonio y cloruro de amonio. Ambas sales están presentes en los efluentes de agua provenientes de la unidad de destilación de crudo, sin embargo las sales de sulfuro están presentes en todos los efluentes provenientes de los procesos de desintegración catalítica y en los hidrotratamientos; las sales de amonio también están presentes en estos procesos
- Ácidos: este tipo de contaminantes frecuentemente provienen del proceso de alquilación y los más comunes son el ácido hidrofúorhídrico o ácido sulfúrico. En el proceso de isomeración el ácido hidroclorehídrico es usado promover la catálisis del cloruro de aluminio. En algunos procesos el dióxido de azufre sirve para remover aromáticos
- Cetonas, azufre y urea: estos componentes son usados en refinación en el proceso de lubricación de aceites (Jones y Pujadó, 2006).

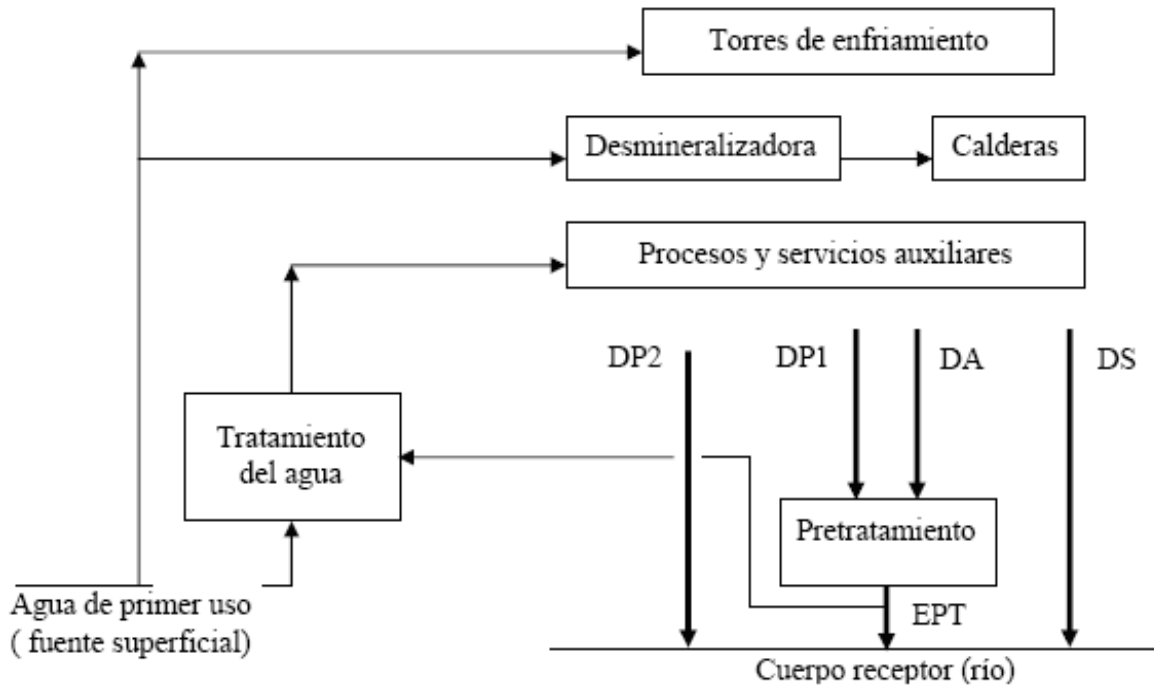


Figura 2.2 Esquema del manejo del agua en la refinería: DA-drenaje aceitoso; DP1 y DP2-principales colectores del drenaje pluvial; DS-drenaje sanitario; EPT efluente del pretratamiento (Mijaylova *et al*, 2004).

Planta desaladora: El crudo precisa de un desalado para minimizar el ensuciamiento y la corrosión debidos al depósito de sal sobre las superficies de transmisión de calor y a los ácidos formados por la descomposición de los cloruros. Además, en el proceso de desalado se eliminan parcialmente algunos metales que pueden dar lugar a la desactivación de catalizadores en las unidades de proceso catalítico. Las plantas desaladoras de crudo están diseñadas para proveer a la refinería un crudo desalado conteniendo del 0.1 al 0.2% de agua y 1 a 10 mg/L de NaCl, ya que el crudo por si solo contiene 0.1 al 0.2% de agua y 100 mg/L de NaCl. El agua que es utilizada para desalinizar al crudo debe ser baja en minerales, con las siguientes características: pH 6-7.3, Cl^- <50mg/L, S^{2-} <20 a 50 mg/L, desoxigenada. A la salida del desalador, la descarga de agua puede tener las siguientes características (PEMEX, 2006):

- Temperatura: de 40 a 60 °C
- Alta salinidad debida a cloruros: de 2 a 15 g/L
- Bajo contenido en S^{2-} (10 mg/L)
- Fenol (5 a 20 mg/L) (dado que se lleva a cabo una extracción líquido-líquido de los condensados al crudo)
- pH de 7 a 8

- Carbono orgánico disuelto: de 100 a 300 mg/L
- Hidrocarburos emulsificados: de 100 a 200 mg/L
- Color oscuro debido a la corrosión coloidal de FeS
- Varios tipos de sedimentos que contienen sales de vanadio y aluminio
- El volumen del efluente es de 5 a 6% del volumen de crudo procesado
- El proceso de desalado crea un lodo con grasas y una corriente con gran cantidad de desechos de agua salada a alta temperatura.

Plantas catalíticas: se generan productos de alta viscosidad, ricos en azufre que es hidrogenado y acarreado por la corriente de vapor. Se puede añadir agua desmineralizada a la corriente desde el FCC para reducir las presiones parciales de H_2S y NH_3 en la corriente y eliminar estos gases al disolverlos. El NH_3 proviene de la hidrogenación de compuestos con nitrógeno y fenoles de una reacción entre el vapor e hidrocarburos cíclicos.

Estos condensados son llamados “amargos” debido a su alto contenido de H_2S así como por su alto contenido de compuestos fenólicos. Representan aproximadamente del 6 al 12 % de la alimentación. Dada la naturaleza de los productos de cracking estos condensados pueden a menudo formar una emulsión estable.

Alquilación catalítica: la alquilación se lleva a cabo generalmente en la presencia de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y o bien, ácido fluorhídrico (HF), que pueden producir descargas ricas en ácidos sulfónicos. El uso de HF puede crear problemas de eliminación de fluoruros que son más o menos fáciles de precipitar dependiendo de la presencia de NaF o NH_4F (F^- precipita como CaF_2).

Planta de hidrosulfuración: este proceso tiene como objetivo primordial eliminar compuestos de azufre y nitrógeno, evitando así problemas de corrosión causados por el azufre en equipos. De igual manera este proceso prepara la carga para las plantas reformadoras mediante la eliminación de compuestos sulfurados, nitrogenados y oleofínicos que actúan como veneno en los catalizadores de reformación. La agresividad de las aguas de lavado provenientes de los procesos de hidrosulfuración, de hidrosintegración catalítica y de desalado (aguas amargas) afectan los equipos que se utilizan para llevar a cabo las diferentes etapas de su tratamiento, y sobre todo, en el tratamiento primario.

Planta de aguas amargas: tiene como finalidad remover el ácido sulfhídrico (H_2S) y amoníaco (NH_3) de la corriente de agua amarga alimentada hasta concentraciones de 5 mg/L y 25 mg/L

respectivamente, y en algunos casos a menores concentraciones. La corriente de agua amarga se recibe en un tanque de separación donde es posible recuperar hidrocarburos que van mezclados con el agua. El líquido que proviene de los procesos de refinación es tratado en la planta de tratamiento de aguas amargas. El proceso de esta planta consiste en eliminar el ácido del agua para utilizarla, nuevamente, en servicios de la refinería (desalado de crudos, etc.). Este tratamiento permite reducir el consumo de agua potable y disminuir la descarga de contaminantes al drenaje.

2.2.1 Características de aguas residuales en refinéras

La industria de refinación de petróleo crudo usa grandes cantidades de agua, especialmente en los sistemas de calentamiento y desalinización, además genera desechos orgánicos e inorgánicos mezclados con aguas excedentes de los procesos de producción, así como aguas de servicio, las cuales, al ser descargadas en los cuerpos de agua modifican las características fisicoquímicas y biológicas naturales de estos cuerpos, disminuyendo en consecuencia su capacidad de autodepuración. La cantidad y tipo de contaminantes que caracterizan a las aguas residuales de la industria de refinación de petróleo crudo, ha obligado a las autoridades competentes a fijar los límites máximos permisibles de contaminantes en estas descargas y así impedir o limitar efectos adversos en los ecosistemas (INE, 2006). La cantidad de aguas residuales generadas y sus características dependen del proceso. En general en una refinéras se producen de 3500 a 5000 litros de aguas residuales por tonelada de crudo procesado cuando el agua de calentamiento es recirculada. La composición del agua residual va a depender mucho de la complejidad del proceso. El agua residual puede contener una demanda química de oxígeno de 300-800mg/L y una demanda biológica de oxígeno 150-350mg/L, los niveles de fenoles en un rango de 20-200mg/L, grasas y aceites mayor a 3000mg/L, sólidos suspendidos de más de 100mg/L, benceno de 1-100mg/L, benzo (a) pireno de 1-100mg/L, metales pesados de 0.1-100mg/L para cromo y 0.2-10mg/L para otros contaminantes orgánicos e inorgánicos (Al Zarooni y Elshorbagy, 2006).

En la Tabla 2.3 se comparan las características típicas de las aguas residuales de refinéras mexicanas antes y después de un proceso de depuración.

Los requerimientos de agua de una refinéras pueden considerarse para tres tipos, de usos:

- 1) Agua potable
- 2) Agua para calderas
- 3) Agua para enfriamiento

Siendo en esta última donde se utiliza la mayor cantidad de agua en una refinería (torres de enfriamiento).

2.2.2 Sistemas de tratamiento de aguas residuales en refinerías

Los efluentes de las refinerías representan alrededor de 50% de la demanda de agua. Para la recolección y el tratamiento de las aguas residuales se utilizan sistemas diferentes, dependiendo de su contenido y del punto de generación. Las aguas que han estado en contacto con el petróleo y sus derivados contienen grasas, aceites, hidrocarburos y sales en altas concentraciones, sulfuros y amoníaco entre otros. Estas se conducen mediante un drenaje aceitoso hacia los sistemas de pretratamiento para la separación del aceite y los sólidos aceitosos. La separación puede requerir de dos o tres etapas. Las aguas amargas que contienen amoníaco, fenol, sulfuro de hidrógeno y cianuros requieren de un tratamiento previo antes de ser mezclados con otros efluentes. Las sosas gastadas que contienen sulfuros, mercaptanos e hidrocarburos también deben ser recolectadas y tratadas de forma individual. Las aguas que no han estado en contacto con el petróleo se recolectan mediante drenajes separados. Este es el caso de las purgas de las torres de enfriamiento que contienen básicamente sales minerales en estado disuelto y suspendido, así como el de las descargas de retrolavado de filtros y de regeneración de resinas o de los rechazos de la ósmosis inversa. El residuo concentrado del retrolavado de resinas o los rechazos de la ósmosis inversa requieren una disposición especial, mientras que el agua de retrolavado y las purgas de las torres de enfriamiento necesitan un tratamiento ligero para poder ser reutilizadas o descargadas. Las aguas sanitarias se manejan también de forma individual. En épocas de lluvia, en las refinerías se generan aguas pluviales. Para la recolección de estas aguas se construye un alcantarillado especial. Teóricamente este alcantarillado no debe recibir aguas contaminadas con hidrocarburos, sin embargo es muy frecuente la práctica de descargar aguas relativamente menos contaminadas a este alcantarillado. Además, en casos de derrames accidentales, el líquido derramado llega a este alcantarillado y debe ser detenido para evitar impactos en el cuerpo receptor.

Tabla 2.3 Características típicas de las aguas residuales de una refinería (Pérez, 2003).

Parámetro	Unidad	Entrada (1)	Salida(1)	Entrada(2)	Salida(2)	Entrada(3)	Salida(3)
DQO	mg/L	470	45	465	42	100-370	91
DBO	mg/L	85	2	307	12	39-110	23
Fenoles	mg/L	6	NE	37.34	0.011	0.14	0
Grasas y aceites	mg/L	70	0	24.14	0	10	0
Nitrógeno total	mg/L	---	---	75.52	60.21	---	---
N- amoniacal	mg/L	21	0.04	---	---	33-69	0
Sol. Sed. Tot.	mg/L	---	---	0	0	---	---
Sol. Susp. Tot.	mg/L	30	0	27.71	4	27-70	1
Sol. Dis. Tot.	mg/L	2156	255-300	1760	1863	500-1200	325
Dureza Ca ²⁺	mgCaCO ₃ /L	560	120	253.43	164	60-280	100
Dureza Mg ²⁺	mgCaCO ₃ /L	300	60	163	121	40-120	55
Dureza total	mgCaCO ₃ /L	850	180	416.43	285	100-400	155
Sílice	mgSiO ₂ /L	45	12	36.12	15.69	1-7	15
Fosfatos	mg/L	30	0.50	0.616	0.182	0-3	0.5
pH		6-9	6.80	8.37	8.03	6-9	7.6
Conductividad	µmhos/cm	2800	600-800	2545	2698	100-2300	
Alcalinidad total	mgCaCO ₃ /L	340	0	275.43	104	100-200	150
Alc. Fenolft	mgCaCO ₃ /L	---	---	22.87	0	---	---
Temperatura	°C	32-38	28	22.5	21.8	29-35	27

1) Refinería “Francisco I. Madero”, Cd. Madero

NE=No especificado

2) Refinería “Miguel Hidalgo”, Tula

3) Refinería “Antonio Dovalí Jaime”, Salina Cruz

Es común en las refinерías mexicanas la contaminación del drenaje pluvial debido a interconexiones voluntarias o involuntarias con el drenaje aceitoso que se presentan sobre todo en épocas de lluvia cuando se eleva el nivel del agua en todo el sistema de drenado. Es por esto que en las refinерías se construyen fosas de retención de las aguas pluviales, las cuales tienen la función de asegurar la remoción de los principales contaminantes, sólidos y aceites (Mijaylova *et al*, 2004). El agua superficial se recoge en zanjas abiertas y en alcantarillas, y el agua de tanques de proceso se recoge en sistemas de tuberías de purga.

El agua contaminada con aceite, es enviada a los separadores API. Posteriormente el agua así pretratada es enviada a los sistemas de tratamiento.

Para el diseño de una planta de tratamiento de aguas residuales para una refinерía es importante conocer cuáles son las principales descargas contaminantes, los niveles de contaminación. En general las aguas residuales siempre son producidas y tratadas antes de ser

dispuestas. Dependiendo del nivel de contaminación, de la calidad del agua tratada requerida y de las condiciones de operación, el tratamiento del agua puede llevarse a cabo en una o dos etapas de tratamiento (tratamiento primario y/o secundario) las de una refinería pueden ser tratadas por tres diferentes procesos (Abdel-Aal y Mohamed, 2003):

- 1) Tratamiento preliminar (remoción de aceites)
- 2) Tratamiento fisicoquímico
- 3) Tratamiento biológico

En las refinerías mexicanas, el tratamiento típico de las aguas residuales conducidas por el drenaje aceitoso consiste en una primera separación de grasas y aceites en separadores API, envío a una laguna de homogeneización, posterior envío a una laguna de oxidación y un paso final a una laguna de estabilización. Es común que el sistema de aireación sea deficiente.

El sistema de pretratamiento de la refinería consiste de tres etapas de separación con dos módulos cada una (Figura 2.3). En estudios realizados por Mijaylova *et al* (2004) en una refinería mexicana obtuvo que de los 99 L/s de aguas residuales que entran al sistema, 49 L/s provienen del drenaje aceitoso (DA), y el resto del drenaje pluvial (DP1). En el agua del drenaje aceitoso, el contenido promedio de SST fue de 438 mg/L; pero el del aceite fue de 30,455 mg/L, medido como Grasas y Aceite (G y A), con un máximo de 100,000 mg/L. La mayor parte del aceite libre se separa para su recuperación en los separadores primarios (SA1 y SA2), saliendo el agua de esta fase con una concentración de G y A de 6,091 mg/L y de SST de 207 mg/L. El efluente de los separadores primarios se mezcla con el agua del DP1, con un contenido promedio de aceite de 2,759 mg/L, obteniéndose una concentración promedio de grasas y aceites de 4,425 mg/L.

Tabla 2.4 Ventajas y desventajas del lagunaje en relación con los métodos convencionales de depuración (Metcalf y Eddy, 1996).

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> - Elevada estabilización de la misma materia orgánica - Desinfección del efluente - Flexibilidad de tratamiento (variaciones de carga y caudal) - Posibilidad de tratar vertidos industriales fácilmente biodegradables - Fácil adaptación a variaciones estacionales - Posibilidad de uso como sistemas reguladores para riego - Bajo costo de instalación y operación - Mínimo consumo energético - Generación baja de lodos - Biomasas potencialmente aprovechables 	<ul style="list-style-type: none"> - Elevada ocupación de terreno - Presencia de materia en suspensión (fitoplancton) en el efluente - Pérdidas considerables de agua por evaporación en verano

2.2.3 Aguas Desflemadas.

El agua desflemada es el efluente del proceso de desorción de las aguas amargas de refinería, en el cual se elimina gran parte del sulfuro de hidrógeno (H_2S) y amoníaco (NH_4). El agua amarga es agua que proviene de cualquier proceso de refinación que generalmente contiene ácido sulfúrico, amoníaco, cianuro y fenoles. Dentro de los procesos de refinación las principales unidades que generan aguas amargas son: columna de destilación atmosférica, torre de destilación al vacío, unidades de hidrodesulfuración (HDS), unidades de craqueo térmico y catalítico de lecho fluidizado (FCC) (Amstrong *et al*, 1996; Lee *et al*, 2002).

El agua ácida es principalmente purificada en un proceso de separación de vapor el cual se utiliza para desorber a los componentes volátiles de un flujo de contaminantes. Existen diferentes tecnologías para tratar las aguas amargas, entre las que destacan: 1) Desorción con aire, 2) Oxidación aerobia y 3) Desorción de aguas amargas. De las tecnologías antes mencionadas la más empleada es la que se conoce con el nombre de "Desorción de aguas amargas", este método es utilizado cuando el influente presenta una elevada carga de contaminantes. El agua amarga se envía a un tanque de almacenamiento en el cual se remueven los hidrocarburos adicionales, del tanque de almacenamiento, el agua amarga es bombeada al desorbedor de aguas amargas (sour water stripper) en donde es calentada por

medio de un intercambiador de calor. Como el agua amarga es alimentada por el domo de la torre, el sulfuro de hidrógeno y el amoníaco son extraídos por el vapor que entra por el fondo de la torre; con la ayuda de un rehervidor las aguas amargas alcanzan su punto de ebullición a condiciones de baja presión esto ocasiona que el sulfuro de hidrógeno, el amoníaco y el vapor se eleven por la torre hasta la sección de enfriamiento.

Los gases fluyen a presión controlada por un sistema de baja presión y son llevados a la unidad de recuperación de azufre. El agua libre de sulfuro de hidrógeno y amoníaco es recolectada en el fondo de la torre y fluye a través de un intercambiador de calor en donde es enfriada para ser reutilizada o descargada. A este efluente se le conoce con el nombre de agua desflemada, la cual contiene cantidades elevadas de materia orgánica, en específico compuestos derivados del fenol y material nitrogenado (Figura 2.4).

Cuando el agua desflemada contiene una concentración muy alta de compuestos fenólicos se utiliza un proceso de extracción por disolventes para recuperar estos compuestos. Sin embargo, no todos los compuestos fenólicos son extraídos y queda un remanente de estos lo que imposibilita su descarga o reutilización de este efluente (Amstrong *et al*, 1996; García, 2009).

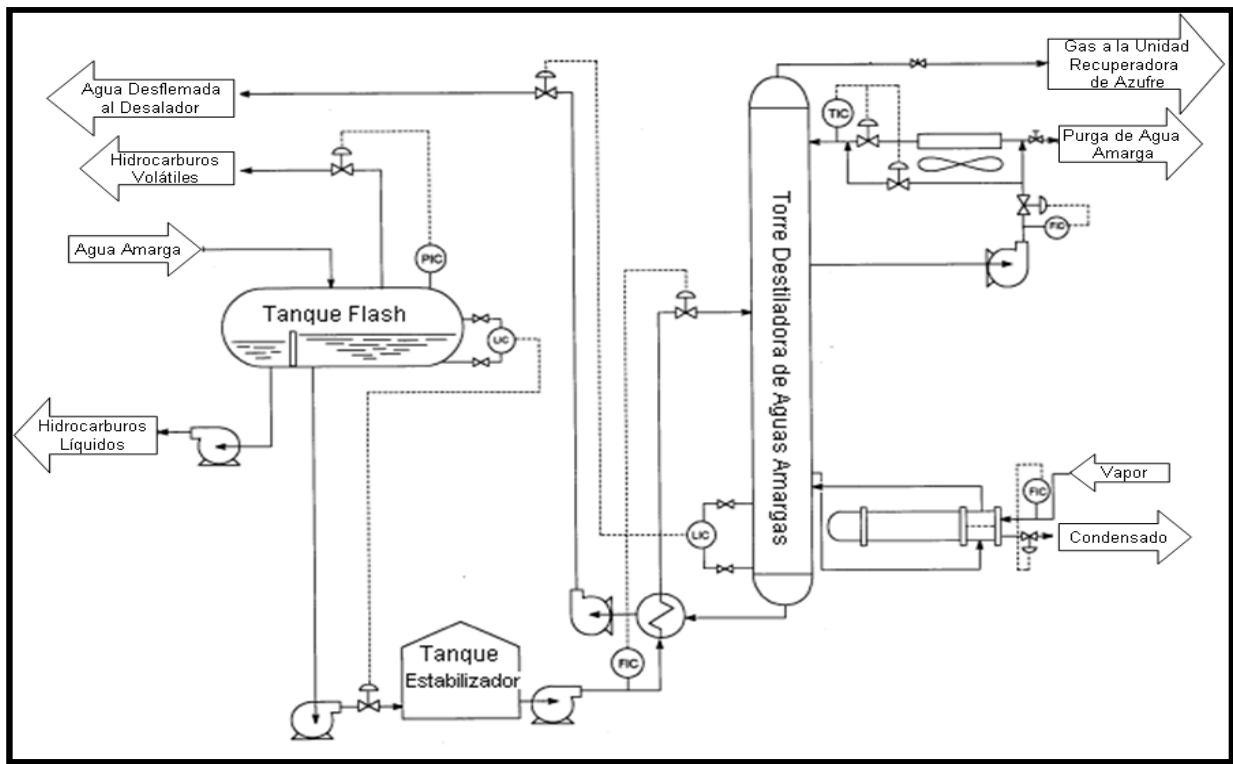


Figura 2.4 Proceso de desorción de un agua amarga (Amstrong *et al*, 1996).

2.3 Consumo de agua y generación de aguas residuales en refinerías mexicanas

Dentro de las actividades de PEMEX, la subsidiaria PEMEX Refinación es una de las más importantes con sus 6 plantas de refinación. En la figura 2.5 se ilustra la infraestructura básica de PEMEX-Refinación.

La Refinería “Francisco I. Madero” en Cd. Madero, Tampico, consume 478 L/s de agua cruda para proceso proveniente de la laguna de Chairel, que a su vez es la fuente de suministro para las ciudades de Tampico y Madero. Este flujo de agua tiene diferentes aplicaciones en la refinería, la mayor parte del agua, alrededor de 56% del total, se necesita para los sistemas de enfriamiento. En los procesos de producción se consume alrededor de 19% del total, en las calderas el 16% y el resto en los servicios auxiliares. La excesiva extracción de agua en la laguna puede ocasionar un desabasto de agua a la refinería, por lo que es necesario aprovechar las aguas residuales por parte de la refinería y someterlas a un tratamiento adecuado para devolver una parte del agua tratada. La demanda anual de agua en las refinerías mexicanas es más de 155 millones de m³, lo cual representa un índice de consumo alrededor de 2.46 m³ de agua por tonelada de petróleo procesado (Mijaylova *et al*, 2004).

Las descargas de contaminantes al agua representan menos del 1% de las emisiones y descargas totales. Cerca de 58% son sólidos suspendidos totales (SST), en tanto que 21.6% son grasas y aceites (G y A) y 19.2% corresponden a nitrógeno total (N-TK). En el año 2001 se descargaron 4,226 toneladas de contaminantes al agua, específicamente 2,445 de SST, 913 toneladas de G y A, 813 de N-TK y 55 de otros. Durante ese año, 75.9% de grasas y aceites fueron descargados por cinco centros de trabajo: las refinerías de Minatitlán (48.6%), Cadereyta (8.5%) y Salamanca (6.8%) y los complejos petroquímicos de Cangrejera (8.0%) y Morelos (4.0%). En cuanto a sólidos suspendidos totales, 65.1% corresponden a seis instalaciones: las refinerías de Salamanca (15.1%), Minatitlán (12.8%), Cadereyta (11.2%) y Tula (4.5%) y los complejos petroquímicos Morelos (14%) y Cangrejera (7.5%). Respecto a nitrógeno total, cuatro refinerías generaron 83.5%: Salamanca (21.9%), Tula (21.5%), Cadereyta (21.2%) y Minatitlán (18.9%) (PEMEX, 2004).

La Refinería “Ing. Antonio M. Amor”, en Salamanca, Gto., está conformada por 53 plantas de proceso, las cuales elaboran 42 productos terminados. En el proceso de refinación de petróleo crudo se generan efluentes con un alto contenido de hidrocarburos, grasas, aceites, sulfuros y fenoles que son conducidos hasta un sistema de tratamiento, que actualmente recibe tanto

aguas municipales como industriales. Las aguas de desecho provenientes de todos los procesos que se efectúan en la refinería se desalojan mediante cinco sistemas de alcantarillado: drenaje aceitoso, drenaje químico, drenaje sanitario, aguas de enfriamiento y drenaje pluvial. Se identifican cuatro descargas que, por sus altos contenidos de grasas y aceites (hasta 1 kg/L), DQO (hasta 1,000 kg/L) y fenoles. La refinería cuenta con un sistema lagunar de pretratamiento y a pesar de las altas cargas de ingreso, el sistema logra proporcionar un influente a la planta de tratamiento de aguas residuales con una concentración de grasas y aceites promedio de 30 mg/L y una DQO de 200 mg/L. El agua residual de la desalación del petróleo, llamada agua congénita, contiene minerales en altas concentraciones, además de compuestos orgánicos tales como aceites, hidrocarburos ligeros y aromáticos (IMTA, 2005).



Figura 2.5 Infraestructura básica de PEMEX Refinación (PEMEX, 2004).

2.4 Oxidación química

La oxidación química puede ser aplicada en aguas subterráneas, pretratamiento de aguas residuales y en algunos casos postratamiento para la destoxificación. Los procesos de oxidación química se pueden utilizar para el tratamiento de:

- Compuestos orgánicos tóxicos en concentraciones bajas en aguas subterráneas.
- Aguas residuales para mejorar su biodegradabilidad
- Aguas residuales para la remoción de cianuros y metales

Por otra parte, la oxidación química se puede utilizar como pretratamiento para eliminar toxicidad seguida de un tratamiento biológico.

Un tratamiento biológico puede ser una tecnología eficiente para eliminar compuestos orgánicos. Sin embargo, muchos de estos compuestos pueden ser no biodegradables o tóxicos para el proceso, por lo tanto una alternativa de aplicación para la eliminación de ciertos compuestos puede ser la oxidación química como pre o post-tratamiento.

Las aguas residuales pueden contener una gran variedad de compuestos que pueden ser oxidados químicamente utilizando como catalizador peróxido de hidrógeno u ozono. En la tabla 2.5 se muestran los compuestos que pueden ser removidos con peróxido de hidrógeno y con ozono (Eckenfelder, 1992).

La reducción de la demanda química de oxígeno de las aguas residuales en refinerías generalmente se logra por tratamientos biológicos. Sin embargo, se pueden aplicar diversas técnicas de oxidación química para la estabilización de aguas residuales en refinerías, como las que se mencionan a continuación:

1. Oxidación con químicos
 - A) Cloro y compuestos clorados
 - B) Ozono
 - C) Peróxido de hidrógeno
2. Oxidación con aire
 - A) Dispensor de agua
 - B) Dispensor de aire
 - C) Dilución

3. Oxidación de orgánicos a temperaturas altas

- A) Incineración
- B) Combustión seca
- C) Catálisis fase vapor

Tabla 2.5 Compuestos removidos con oxidación química (Eckenfelder, 1992).

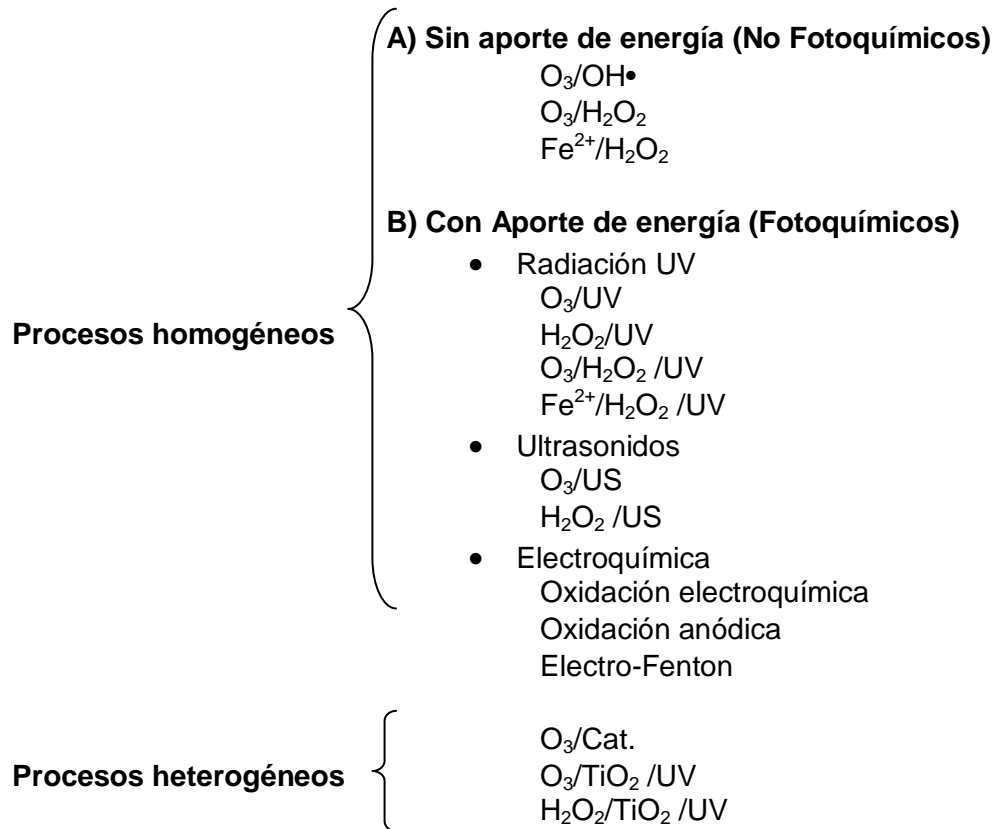
Peróxido de hidrógeno	Ozono
Tricloroetileno	Metil etil cetona
Tetracloroetileno	Tetrahidrofurano
2-Butanol	Metil isobutil cetona
Cloroformo	2-Butanol
Metil isobutil cetona	4-Metil-2-pentanol
4-Metil-2-pentanol	1,1 Dicloroetileno
Metil etil cetona	Tolueno
Carbon tetracloro	Tricloroetileno
	Xileno

En la actualidad cada vez más se está recurriendo al uso de las llamadas Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO) o Procesos de Oxidación Avanzada (POA). La mayoría de estas tecnologías pueden aplicarse a la destoxificación de aguas con problemas de toxicidad y biodegradabilidad. Pueden usarse solas o combinadas entre ellas o como tratamientos previos a los métodos convencionales. Los Procesos de Oxidación Avanzada han experimentado un gran desarrollo en las últimas décadas.

2.4.1 Procesos de Oxidación Avanzada

Los Procesos de oxidación Avanzada (PAO) son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Este concepto fue establecido por Glaze *et al*, 1987 quien definió a estos procesos como aquellos en los que se involucran la generación y uso de especies transitorias, principalmente el radical hidroxilo OH•. Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos o por otras formas de energía y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica (Doménech *et al*, 2003).

Los POA pueden clasificarse en procesos fotoquímicos y procesos no fotoquímicos (Doménech *et al*, 2003):



Algunas de las ventajas de estas nuevas tecnologías sobre métodos convencionales se indican a continuación:

- ✓ Transforman químicamente el contaminante en otra especie menos tóxica y más biodegradable, llegando en algunos casos a su totalidad mineralización (Namkung *et al*, 2007).
- ✓ En general, no generan subproductos que requieran tratamiento y/o eliminación (Forero *et al*, 2005).
- ✓ Son muy útiles para contaminantes recalcitrantes que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico (Rivas *et al*, 2001).
- ✓ Emplean como reactivos sustancias baratas y no tóxicas (Balanosky *et al*, 2000).
- ✓ Generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada (Balanosky *et al*, 2000).

- ✓ Son útiles para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección (Doménech *et al*, 2003).

La eficiencia de estas técnicas se debe en gran medida a la participación de los radicales hidroxilo, estos procesos presentan una alta velocidad de oxidación; el radical hidroxilo es capaz de atacar prácticamente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el ozono. En la tabla 2.6 se presentan los potenciales de oxidación de distintas especies, mostrando que después del átomo del flúor, el radical hidroxilo es el oxidante más poderoso (Beltrán, 2004; Zazo *et al*, 2005; Rosenfeldt *et al*, 2006).

Tabla 2.6 Potencial redox estándar de algunas especies oxidantes (Beltrán, 2004).

Especies oxidantes	E° Volts	Potencial relativo de ozono
Flúor	3.06	1.48
Radical hidroxilo	2.80	1.35
Oxígeno atómico	2.42	1.17
Ozono	2.07	1.00
Peróxido de hidrógeno	1.77	0.85
Radical hidroperóxido	1.70	0.82
Permanganato	1.67	0.81
Dióxido de cloro	1.50	0.72
Ácido hipocloroso	1.49	0.72
Cloro	1.36	0.66
Bromo	1.09	0.53
Peróxido de hidrógeno	0.87	0.42
Iodo	0.54	0.26
Oxígeno	0.40	0.19

De acuerdo a las características antes mencionadas se puede decir que los procesos de oxidación avanzada son útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación (Chamarro *et al*, 2001; Contreras, 2002; Contreras *et al*, 2003; Lazcano, 2003).

2.4.2 Aspectos generales del Ozono

El ozono fue reconocido por primera vez en 1840 por el químico alemán C.F. Schonbein, pero no fue hasta en 1856 que el químico Thomas Andrews demostró que el ozono es formado únicamente por oxígeno, siendo ésta una sustancia alotrópica triatómica del mismo. En 1863

Soret estableció la relación entre el oxígeno y el ozono, con lo cual determinó que tres moléculas de oxígeno producen dos de ozono, de acuerdo a la ecuación 2.1 (Ullmann, 2003).



El ozono es termodinámicamente inestable y espontáneamente reversible a oxígeno. El ozono es un agente fuertemente oxidante, capaz de participar en muchas reacciones químicas con sustancias orgánicas e inorgánicas. Comercialmente el ozono ha sido utilizado como reactivo químico en síntesis, usado para la purificación de agua, como desinfectante en el tratamiento de aguas y para el blanqueamiento de fibras naturales (Langlais *et al*, 1991; Ullmann, 2003).

2.4.2.1 Características físicas y químicas del ozono

Las estructuras de resonancia de las moléculas de ozono se pueden representar como se observa en la figura 2.6.

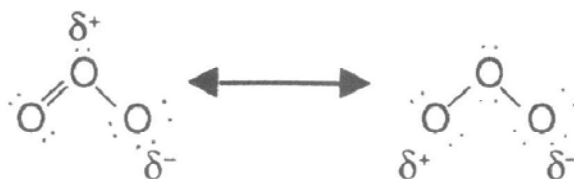


Figura 2.6 Estructura resonante del ozono (Langlais *et al*, 1991).

El ozono se caracteriza por el átomo de oxígeno con seis electrones; este hecho define la naturaleza electrofílica que el ozono muestra en las reacciones químicas. El ozono es soluble en muchas sustancias, formando soluciones estables. Prácticamente en agua el ozono es casi 14 veces más soluble que el oxígeno. La estabilidad está influenciada por la presencia de impurezas tales como cationes de metales pesados y óxidos metálicos, por la temperatura y presión; generalmente cuando se incrementa la presión o decrece la temperatura aumenta la solubilidad del ozono en la fase acuosa. En la tabla 2.7 se enlista la solubilidad del ozono (al 100%) en agua a temperaturas de 0 a 60 °C (Ullmann, 2003).

La química del ozono está ampliamente gobernada por su naturaleza electrofílica. En soluciones acuosas el ozono puede actuar con varios compuestos (M) de dos maneras (Hoigné y Bader, 1978):

- ✓ Reacción directa con el ozono molecular,
- ✓ Reacción indirecta con especies radicales que son formadas cuando el ozono se descompone en el agua.

Estas dos formas básicas de reacción del ozono en agua se ilustran en la figura 2.7.

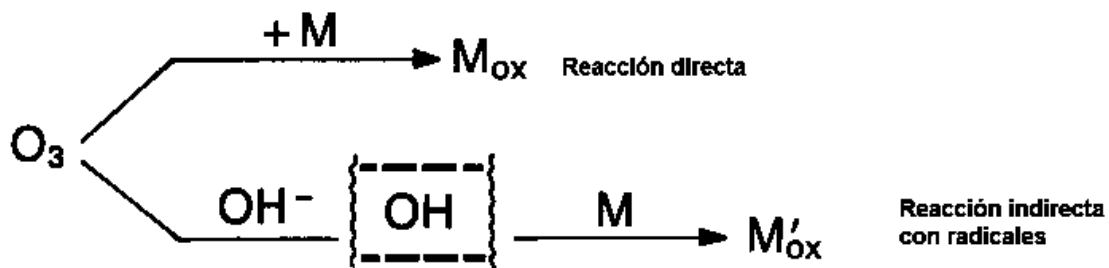


Figura 2.7 Reactividad del ozono en una solución acuosa (Langlais *et al*, 1991).

Tabla 2.7 Solubilidad del ozono en agua (Ullmann, 2003).

Temperatura (°C)	Solubilidad (kgm^{-3})
0	1.09
10	0.78
20	0.57
30	0.40
40	0.27
50	0.19
60	0.14

El ozono es el estado del oxígeno en el que cada molécula se compone de tres átomos del mismo (O_3). A temperatura y presión ambientales el ozono es un gas de olor acre e incoloro, que en grandes concentraciones puede volverse azulado. El ozono tiene diferentes reacciones con el agua. Estas reacciones se dividen en tres categorías:

- Reacción oxidación-reducción
- Reacción ciclo adición bipolar
- Reacción de sustitución electrofílica

La formación de radicales libres formado en estas reacciones resulta en especies extremadamente reactivas con compuestos orgánicos (y algunos inorgánicos) presentes en el agua, cuando el ozono reacciona con el agua puede producirse una reacción tanto indirecta como directa.

Reacción oxido-reducción: las reacciones redox son caracterizadas por la transferencia de electrones de una especie reductora a otra oxidante. La característica oxidante o reductora de las especies químicas está dada por el potencial redox estándar. El ozono tiene uno de los potenciales redox más altos (2.07mV). Este potencial tan alto se debe a la alta capacidad que tiene el ozono molecular cuando reacciona con numerosos componentes.

Reacción de ciclo-adición: las reacciones de adición son el resultado de la combinación de dos moléculas para generar una tercera. Una de las moléculas usualmente tiene átomos que comparten más que dos electrones, (p. ej compuestos insaturados tales como compuestos oleofínicos con carbón de doble enlace) y la otra molécula tiene un carácter electrofílico.

Reacción de sustitución electrofílica: en estas reacciones, un agente electrofílico (ozono) ataca una posición nucleofílica de la molécula orgánica (p. ej. un compuesto aromático), resultando una sustitución de una parte (p. ej. átomo, grupo funcional, etc.) de la molécula. Este tipo de reacción es la base de la ozonación de compuestos aromáticos como los fenoles. Los compuestos aromáticos son propensos a sustitución electrofílica debido a la estabilidad del anillo. De manera general, la reacción de sustitución aromática se desarrolla en dos pasos, en el primer paso un carbocation ($C_6H_5^+HY$) es formado y, un compuesto base toma un protón de la posición nucleofílica.

Reacción indirecta del ozono: estas reacciones son debidas a la acción del radical libre como resultado de la descomposición del ozono en el agua. Las especies de radical libre son formadas en la reacción de iniciación o propagación de los mecanismos de procesos oxidación avanzada involucrando al ozono y a otros agentes como el peróxido de hidrógeno o radiación UV. Un proceso de oxidación avanzada está definido como la producción de radicales hidroxilos que son especies oxidantes muy fuertes. En los mecanismos de descomposición del ozono, el radical hidroxilo es la principal especie en las reacciones indirectas. La reacción entre el radical hidroxilo y los compuestos contaminantes presentes en agua constituye una reacción indirecta del ozono (Beltrán, 2004).

2.4.2.2 Descomposición del ozono

La velocidad de descomposición del ozono es afectada por el pH, la luz ultravioleta y la concentración de ozono. La descomposición del ozono está expresada por la siguiente ecuación de primer orden

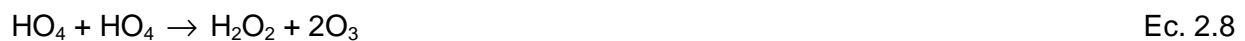
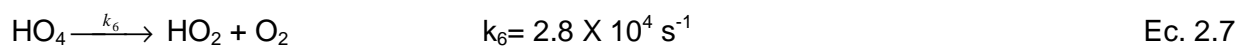
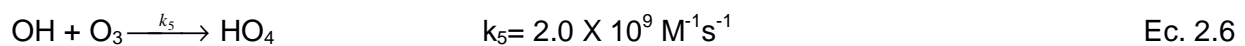
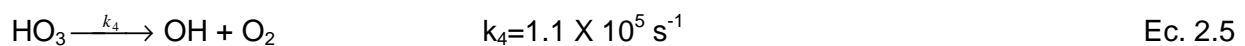
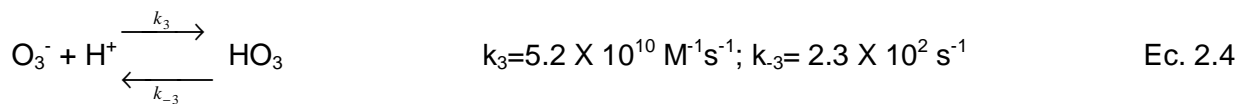
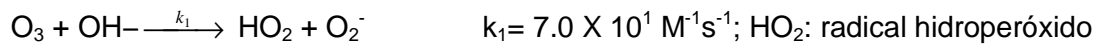
$$-\left(\frac{d[O_3]}{dt}\right)_{pH} = k' [O_3] \quad y,$$

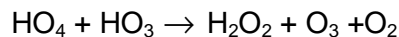
$$\left(\ln \frac{[O_3]}{[O_3]_0}\right)_{pH} = k' t$$

Donde: k' = constante dada por el valor de pH

La constante está en función lineal de los valores de pH.

En el mecanismo propuesto por Hoigné y Bader (1983), la descomposición del ozono se lleva a cabo por una serie de procesos en cadena y estos se representan con las siguientes reacciones fundamentales: iniciación (2.2), propagación (2.3-2.7), y rompimiento en cadena (2.8-2.9).





Ec. 2.9

En la figura 2.8 se esquematiza la reacción general de los diferentes mecanismos en la descomposición del ozono. Existe una amplia variedad de compuestos listos para iniciar, promover o inhibir los procesos de reacción en cadena (Langlais *et al*, 1991). Hoigné y Bader, 1983, definen cuáles son los principales iniciadores, promotores e inhibidores de este proceso:

- ❖ **Iniciadores:** los iniciadores de los radicales libres, son compuestos capaces de inducir la formación del ion superóxido O_2^- de una molécula de ozono. Los iones hidroxil (OH^-) e hidropéroxido HO_2^- son compuestos inorgánicos iniciadores, mientras que el ácido glioxílico y fórmico, así como las sustancias húmicas son compuestos orgánicos iniciadores. La radiación UV a 253.7 nm también es responsable de iniciar esta reacción.
- ❖ **Promotores:** los compuestos capaces de regenerar el anion superóxido O_2^- (los cuales pueden promover la descomposición del ozono) son los orgánicos del grupo aril, ácido fórmico, ácido glioxílico, alcoholes primarios y ácidos húmicos, también algunos compuestos inorgánicos como el fosfato.
- ❖ **Inhibidores:** los inhibidores de la reacción del radical libre son compuestos capaces de consumir radicales OH^\bullet dentro de la regeneración del anion superóxido O_2^- . Algunos de estos compuestos son los iones carbonato y bicarbonato, grupos alquil, alcoholes terciarios y las sustancias húmicas. En la figura 2.9 se esquematiza el mecanismo de la descomposición del ozono.

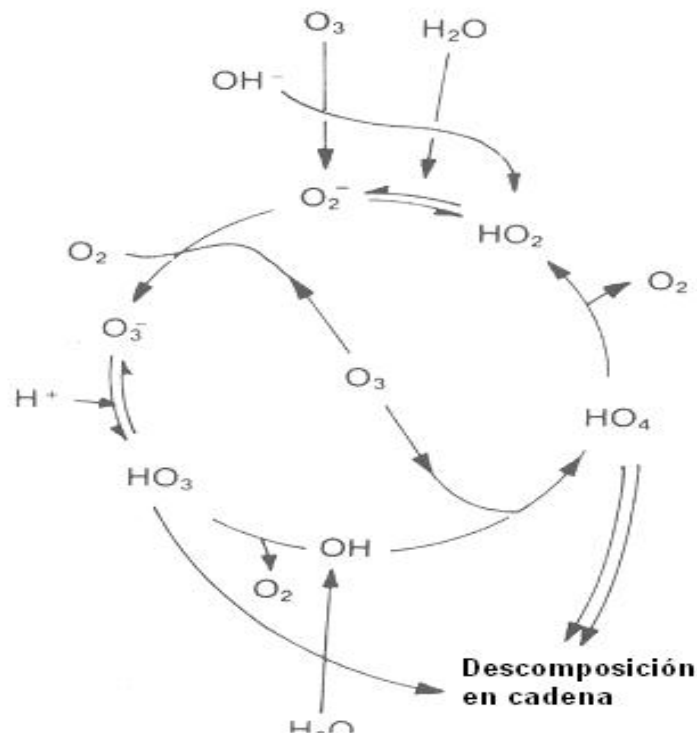


Figura 2.8 Diagrama general de reacción para la descomposición del ozono (Langlais et al, 1991).

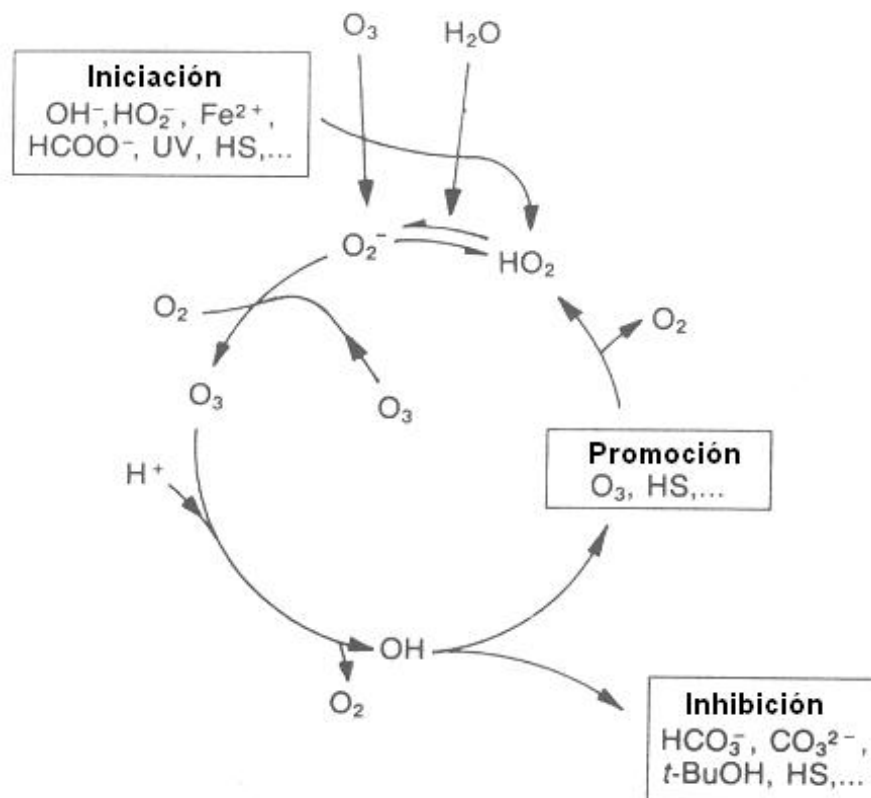


Figura 2.9 Mecanismo de reacción en la descomposición del ozono, reacción en cadena (iniciación, promoción e inhibición, Langlais et al, 1991).

2.4.2.3 Oxidación química del ozono

Dos de los oxidantes químicos más fuertes son el ozono y el radical hidroxilo. Como ya se mencionó el ozono puede actuar directamente o puede producir radicales hidroxilo, los procesos de oxidación avanzada son procesos alternativos para la producción de estos radicales. Glaze *et al*, 1987 definen el término de oxidación avanzada como los procesos que involucran la generación de radicales libres en cantidad suficiente para el tratamiento del agua. Los procesos más comunes son O_3/H_2O_2 , O_3/UV y UV/H_2O_2 , los cuales se describen a continuación (Langlais *et al*, 1991; Gottschalk *et al*, 2000).

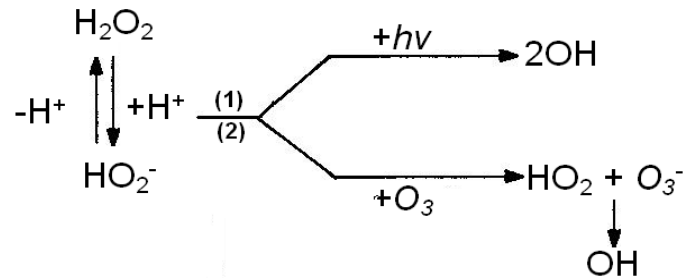
Ozono/Peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2): el peróxido de hidrógeno reacciona con el ozono cuando se presenta como ion hidropéroxido (HO_2^-); esta reacción está basada en la concentración inicial de ambos oxidantes:



Ozono/Radiación UV (O_3/UV): el ozono en fase gaseosa o en una solución acuosa absorbe la radiación UV a un máximo de 253.7 nm. Este proceso con ozono y radiación UV es iniciado por la fotólisis del ozono. La fotodescomposición de ozono conduce a una producción directa de peróxido de hidrógeno (Ec. 2.16). Las lámparas ultravioleta tienen una máxima potencia de radiación de 254 nm para una buena eficiencia en la fotólisis de ozono.

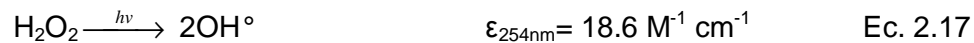


El peróxido de hidrógeno formado puede de esta manera descomponer al ozono, de acuerdo a la reacción:

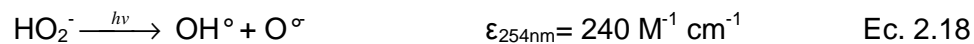


Considerando que la fotólisis del peróxido de hidrógeno es lenta comparada con la proporción cuando el ozono se descompone vía la formación del ion hidroperóxido, entonces la mejor y principal vía de descomposición es la ruta 2 a pH neutro.

Peróxido de hidrógeno/radiación UV (UV/H₂O₂): la fotólisis directa del peróxido de hidrógeno produce OH•:



Cuando el peróxido de hidrógeno se encuentra en equilibrio ácido-base para formar el ion HO₂⁻ éste puede absorber a la longitud de onda (254 nm) para producir radicales hidroxilo.



De acuerdo a los resultados obtenidos por Glaze *et al*, 1987, se pudieron determinar las cantidades teóricas de oxidantes y radiación UV requeridas para la formación de una mol del radical hidroxilo (OH•) en un sistema Ozono-peróxido-UV. Para 1.5 moles de ozono se necesitan 0.5 moles de fotones de radiación UV y 0.5 moles de peróxido de hidrógeno (Gottschalk *et al*, 2000).

En la figura 2.10 se puede observar los pasos de este proceso de oxidación avanzada.

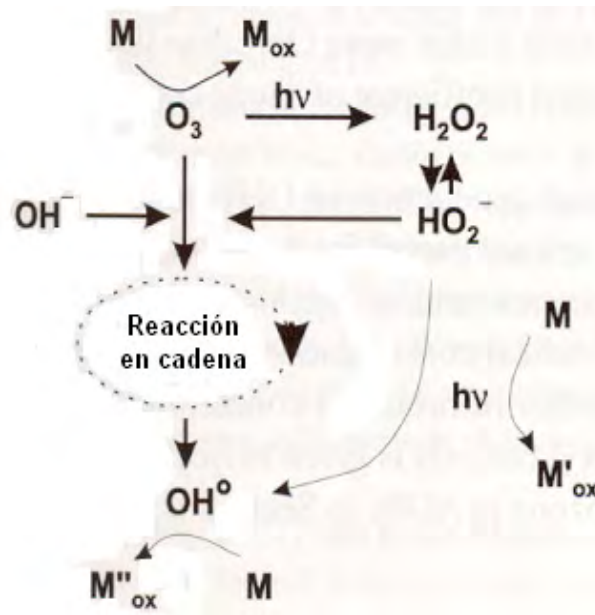


Figura 2.10 Procesos de oxidación avanzada con ozono (Langlais *et al*, 1991).

2.4.3 Fundamentos teóricos del reactivo Fenton

Se le denomina reactivo Fenton a la combinación de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con un metal de transición (Cu, Fe, Zn, Co) en la forma de sal, siendo las más comúnmente utilizadas el cloruro férrico y el sulfato férrico. El proceso se basa en la formación de especies altamente reactivas, radicales hidroxilo, que reaccionan con los compuestos orgánicos e inorgánicos. El reactivo Fenton es clasificado como una tecnología de oxidación avanzada (Whan y Kyung, 2000; Chamarro *et al*, 2001).

Se ha demostrado que el reactivo Fenton es muy efectivo en la remoción de contaminantes orgánicos; ha sido aplicado en aguas residuales, lodos y suelos contaminados, donde los compuestos orgánicos pueden ser fácilmente oxidados por este método. Sin embargo, hay especies resistentes a la oxidación con el reactivo Fenton, por ejemplo, los alcanos clorados (tetracloroetano, tricloroetano) y ácidos carboxílicos de cadena corta (maleico, oxálico, acético, malónico) (Chamarro *et al*, 2001).

El reactivo Fenton ha sido utilizado para el tratamiento en fase acuosa tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos bajo condiciones de laboratorio y también para aguas residuales municipales e industriales reales como pretratamiento para eliminar toxicidad, para mejorar su

biodegradabilidad (Lazcano, 2003) y para la degradación de compuestos orgánicos tóxicos en aguas subterráneas y residuales (Durán-Moreno *et al*, 2002). Así mismo el reactivo Fenton ha sido utilizado para el tratamiento de efluentes de la industria química, refinerías, limpieza de motores y metales (Rivas *et al*, 2001) y para el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios (Ramírez *et al*, 2000).

Es un proceso ampliamente usado para reducir los valores de la demanda química de oxígeno (DQO) de algunos efluentes que se originan durante los procesos fotográficos los cuales contienen grupos amino como las aminas aromáticas y fenoles. Se ha indicado que este tratamiento reduce de un 40-50% de estos valores (Loreto *et al*, 2000). En este proceso, las sustancias orgánicas reaccionan con el peróxido de hidrógeno en la presencia de sulfato ferroso para reducir su toxicidad y la demanda química de oxígeno (DQO). En estudios recientes se ha demostrado que el mecanismo de oxidación por el reactivo Fenton se debe a la generación de radicales hidroxilo, en una solución ácida por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno, este mecanismo se lleva a cabo de la siguiente manera:



El radical hidroxilo puede reaccionar con más Fe^{2+} :



El Fe^{3+} se descompone catalíticamente por el H_2O_2 , de acuerdo al siguiente mecanismo que involucra radicales hidroxilo e hidroperoxil, incluyendo las reacciones 1 y 2 (Gallard y De Laat, 2000):



Generalmente, para que este proceso de oxidación se pueda llevar a cabo se requiere:

- Ajustar pH del agua residual entre 3 y 5
- Añadir hierro (solución de Fe_2SO_4), y

- Añadir lentamente peróxido de hidrógeno (H_2O_2) si el pH es alto, el hierro precipita como $Fe(OH)_3$ y catalíticamente se descompone el peróxido de hidrógeno a oxígeno creando situaciones potencialmente peligrosas.

2.5 Avances en la investigación de las aplicaciones del reactivo Fenton y ozono en aguas residuales industriales (Estado del Arte).

2.5.1 Fenol y sus derivados

Namkung *et al* (2008) reportaron la eficiencia del proceso de oxidación avanzada reactivo Fenton para la destrucción de compuestos tóxicos como el fenol. Este estudio fue realizado en soluciones sintéticas con una concentración inicial de fenol de 36 ppm, el carbono orgánico total fue el parámetro utilizado para medir la eficiencia del proceso de oxidación. También se controló durante el proceso de oxidación: la concentración de peróxido de hidrógeno, concentración inicial de fenol, pH (2.0 y 2.5), temperatura (14-42 °C) y tiempo de contacto de 90 minutos. Los valores de pH afectaron fuertemente la remoción de COT; con el incremento de temperatura se obtuvo una remoción del 50% de COT en un tiempo de reacción de 100 min. En un estudio similar, Kidak e Ince (2007) estudiaron el aumento en la eficiencia de remoción de fenol, cuando una muestra con 0.5M de fenol fue expuesta 90 minutos a ozonación con radiación UV y sonificación (US). Los resultados obtenidos demuestran que la ozonación en un medio alcalino es un método eficiente para la destrucción de fenol, pero es aún más efectivo cuando se aplica simultáneamente con radiación UV o con ultrasonido. Se evaluó la degradación del fenol a diferentes valores de pH; logrando a pH 2 una velocidad de degradación $k_{US/O_3} = 2.21 \times 10^{-2}/\text{min}$, mientras que a pH 10 se obtuvo una velocidad de degradación de $k_{US/O_3} = 3.26 \times 10^{-2}/\text{min}$. Finalmente se realizó una comparación de la eficiencia de diferentes procesos a distintos valores de pH. Los resultados obtenidos a pH 2.0, muestran que se obtuvo una deficiente remoción de fenol cuando es sometido a ozonación en un medio ácido ($US/UV/O_3 > O_3/UV > US/O_3 > US/UV > O_3 > US > UV$); en el caso de las muestras que se trataron a pH 10 se obtuvo una mejor remoción de fenol cuando la muestra fue ozonada en este medio alcalino ($US/UV/O_3 > O_3/UV > O_3 > US/O_3 > US/UV > UV > US$), presentando una reacción de pseudo primer orden. Kusic *et al*, 2006 también compararon la eficiencia de remoción en una solución sintética la cual contenía fenol a una concentración de 0.1 g/L, con varios procesos de oxidación avanzada como: O_3 , O_3/H_2O_2 , UV/H_2O_2 , UV/O_3 y $UV/H_2O_2/O_3$; el pH y la concentración del peróxido de hidrógeno fueron las variables de estudio. La degradación del fenol fue evaluada con la determinación de carbono orgánico total. Los resultados obtenidos demostraron que el proceso

UV/H₂O₂/O₃ a pH 7 y [H₂O₂]= 10mM fue el proceso más efectivo con un 100% de remoción de fenol en 30 minutos de tratamiento, seguido del tratamiento con UV/H₂O₂ con el cual se logró una remoción del 99.4% de fenol con una hora de tratamiento. Los autores proponen ambos tratamientos para la remoción de fenol presente en aguas residuales.

En un estudio realizado por Mijangos *et al* (2006) se compararon los cambios de color durante la oxidación del fenol con reactivo Fenton, estos cambios de coloración se asocian al incremento de la toxicidad. Durante los primeros pasos de la reacción el fenol es degradado a anillos dihidroxilatados (catecol, resorcinol, e hidroquinona). Estos intermediarios aromáticos generan compuestos altamente coloreados como *orto*- y *para*-benzoquinona. Los autores concluyen que hay una relación muy estrecha entre la dosis del peróxido de hidrógeno y el color final de la solución, esto se debe al nivel de oxidación y que esto puede ser un buen indicador del grado de oxidación realizado durante la reacción. Durante los primeros minutos de la reacción el color se incrementa seguido de una cinética de primer orden acoplado con la remoción de fenol. El valor de pH es un factor de importancia en el proceso y con mayor influencia en la dinámica de descomposición de los diferentes compuestos fenólicos, conclusión propuesta por Poznyak *et al* 2006, cuando degradaron una mezcla de fenoles y sus derivados clorados con ozono. Los autores lograron identificar productos intermediarios y finales. Utilizaron la relación DBO₅/DQO para determinar y comparar la biodegradabilidad de la mezcla inicial y final después de la ozonación, los resultados obtenidos demuestran un incremento significativo en cuanto a la relación DBO₅/DQO (0.071 a 0.61) inicial y final, respectivamente, a pH 2.

Hsu *et al* (2006), demostraron la eficiencia de la pre-ozonación y de un tratamiento biológico para la remoción de compuesto fenólicos (4-cresol, 2-clorofenol y 4-nitrofenol) en aguas residuales. La pre-ozonación de los compuestos fue separada en dos etapas, la descomposición de los compuestos fenólicos altamente reactivos (4-cresol); y la cuantificación de los compuestos fenólicos y sus productos intermediarios con el método de HPLC con detector UV. Durante la pre-ozonación del 4-cresol se pudieron identificar productos intermedios como el 4-metilcatecol, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido 3,4-dihidroxibenzoico y ácido oxálico. Se utilizaron las siguientes dosis 360, 350 y 400 mgO₃/L para remover los compuestos fenólicos 4-cresol, 2-clorofenol y 4-nitrofenol, respectivamente, con un tiempo de contacto de 35 a 40 minutos a pH 7. Los autores concluyen que el tratamiento con ozono es un método muy eficiente ya que sus resultados demostraron que se pudo remover eficientemente la DQO,

además de ayudar a mejorar la biodegradabilidad en relación DBO₅/DQO (0.33, 0.26 y 0.33, respectivamente) del agua tratada para hacerla más factible a un tratamiento biológico posterior.

Kavitha y Palanivelu (2005) llevaron a cabo un tratamiento con reactivo Fenton en un agua sintética que contenía cresoles (*o*, *p* y *m*-cresol 0.72 mM). La reacción de degradación fue evaluada con la remoción de la demanda química de oxígeno, se examinaron los efectos producidos por el pH, concentración del hierro y peróxido de hidrógeno. Se obtuvo una eficiencia del 82% de degradación con 120 minutos de reacción a pH de 3.0; se demostró que la proporción de mineralización a una temperatura de 30 °C en un tiempo entre 81 y 93 minutos presenta el orden siguiente *m*>*p*>*o*- cresol. Los autores concluyeron que el tratamiento con reactivo Fenton ocurre como una reacción de primer orden y que, puede ser usado como un efectivo pre-tratamiento para la destrucción de cresoles antes de un tratamiento biológico. Kavitha y Palanivelu (2004) reportan la eficiencia de remoción de fenoles con diferentes procesos oxidativos como Fenton y Foto-Fenton (solar/UV) en aguas residuales industriales con una concentración inicial de fenoles de 1215 mg/L, en ambos procesos el fenol fue removido eficientemente obteniendo hasta un 96% de mineralización del mismo en un tiempo de 25 minutos para el tratamiento con Foto-Fenton, mientras que con el proceso de Fenton sólo se logró una mineralización del 41%. Para el proceso de Fenton, el ácido acético y el ácido oxálico fueron dos de los productos que se pudieron identificar durante la degradación, mientras que con el proceso de Foto-Fenton ambos ácidos fueron oxidados casi completamente al final de la reacción.

2.5.2 Aguas residuales de Refinería

Coelho *et al* (2006), trabajaron con aguas amargas provenientes de una refinería las cuales fueron tratadas con los siguientes procesos de oxidación: H₂O₂, H₂O₂/UV, UV, foto catálisis, ozonación, Fenton y Foto Fenton. Los experimentos con Fenton y Foto Fenton fueron los procesos más eficientes logrando hasta una remoción del 32 y 82%, respectivamente, del carbono orgánico disuelto de las aguas amargas debido a la formación de complejos férricos. Los tratamientos realizados con radiación UV en un período de 60 minutos lograron incrementar la remoción del carbono orgánico disuelto hasta un 87%, con los restantes procesos se pudo lograr hasta un 75% de remoción. De acuerdo a los resultados obtenidos los autores concluyen que los procesos con radiación UV fueron los más eficientes para la remoción de materia orgánica presente en las aguas amargas. En un estudio similar, Forero *et al* (2005) estudiaron

la aplicación de tecnologías de oxidación avanzada en aguas residuales típicas del proceso de refinación de crudo, para el tratamiento y mineralización de compuestos orgánicos. Los procesos aplicados de oxidación avanzada fueron: ozono (O_3) en medio básico y ozono con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2). La combinación del tratamiento con ozono en medio básico con el peróxido de hidrógeno resultó un proceso muy eficiente para degradar los compuestos orgánicos tóxicos de las aguas residuales de la refinación de petróleo.

2.5.3 Aguas residuales industriales

Rivas *et al* (2001), estudiaron el mecanismo de reacción de oxidación del proceso de Fenton en la degradación del ácido *p*-Hidroxibenzoico de aguas residuales generadas por una industria procesadora de alimentos. Se observó que hay una inhibición de la reacción cuando el pH se incrementa de ácido (pH= 3.2) a condiciones neutras (pH= 7.0). Los autores concluyen que el reactivo Fenton parece ser un método eficiente para la remoción de compuestos fenólicos en aguas residuales, como en el caso del ácido *p*-Hidroxibenzoico que fue removido usando Fe^{2+} en la catálisis de descomposición del peróxido de hidrógeno. Balanosky *et al* (2000) en un estudio realizado en aguas residuales de la industria textil comprobaron este efecto al tratar esta agua con el reactivo Fenton, adicionando primero el peróxido de hidrógeno y observaron que no hubo degradación, cuando se adicionó el ion Fe^{3+} (74mg/L o 1.32×10^{-3} M) en presencia de H_2O_2 la degradación se incrementó hasta un 25%. En la reacción fotocatalítica de Fenton se efectúa la reducción fotoquímica del ion Fe^{3+} al ion Fe^{2+} por medio de irradiación. De este modo se logra una mayor efectividad ya que se encuentra una mayor cantidad de Fe^{2+} disponible en solución. El fundamento de la reacción fotoquímica del ion Fe^{3+} al ion Fe^{2+} se encuentra en su espectro de absorción el cual se extiende desde el UV a la zona de la luz visible, para el empleo de la reacción fotocatalítica de Fenton se pueden utilizar longitudes de onda entre 280 y 420 nm.

Kang y Hwang (2000), en un estudio realizado a lixiviados de vertedero mostraron los efectos de reacción y la eficiencia por oxidación Fenton, bajo diferentes condiciones de pH y dosis de peróxido de hidrógeno. Los resultados obtenidos presentan un mayor porcentaje de remoción de la DQO a pH 3.5, con una dosis de peróxido de hidrógeno de 1650 mg/L.

2.5.4 Biodegradabilidad

Sheng *et al* (2005), trabajaron y caracterizaron un agua residual de la planta de semiconductores en el norte de Taiwán; la cual contenía una DQO (15000 mg/L), color muy

fuerte y baja biodegradabilidad (0.124), para solucionar el problema de color y baja biodegradabilidad trataron al agua residual con un proceso de oxidación avanzada (reactivo Fenton y ozono). Con el reactivo Fenton a pH 3, se pudo remover el 95% de la DQO y un 99% de color, cuando se realizaron las pruebas en condiciones adecuadas la oxidación de Fenton fue capaz de reducir la DQO del agua residual de hasta 15 000 mg/L por debajo de 1000 mg/L. Las dosis de FeSO_4 y H_2O_2 tienen una influencia importante en la oxidación de Fenton. Los autores obtuvieron estos excelentes resultados debido a las siguientes condiciones de trabajo, la oxidación de Fenton se realizó a 70°C y pH 3 con una dosis de 5 g FeSO_4 /L, 45 g H_2O_2 /L con un tiempo de oxidación de 180 minutos; mientras el FeSO_4 fue adicionado en un solo tiempo el H_2O_2 fue adicionado continuamente a dosis de 1 mL/min para obtener los mejores resultados del tratamiento. Las condiciones de operación para el ozono fueron las siguientes, se trabajó en un medio alcalino con un flujo de 599 mgO_3 /min con el cual se obtuvo hasta un 80% de remoción de la DQO, logrando un valor final de 150 mg/L.

Contreras *et al* (2003), estudiaron el efecto de un pre-tratamiento con ozono sobre la biodegradabilidad en muestras que contenían 100 ppm de 2,4-diclorofenol. Este estudio demostró que el ozono sólo pudo remover un 10% de la concentración inicial del 2,4-DCF, además se obtuvo un incremento considerable en la relación DBO_5 /DQO de 0 a 0.25.

2.6 Métodos de análisis para biodegradabilidad en aguas residuales

La biodegradación es un proceso por el cual la estructura de un componente es simplificada por destrucción en uno o más grupos funcionales, la eliminación de un componente orgánico de un ecosistema se da principalmente por la actividad metabólica de microorganismos presentes en el sistema, donde los productos finales son: biomasa, dióxido de carbono, agua y en ocasiones componentes inorgánicos (Pitter y Chudoba, 1990). En consecuencia, la biodegradabilidad es la capacidad de una sustancia para transformarse en compuestos más sencillos por la acción de los microorganismos. Dicha biotransformación implica un proceso mediante el cual el organismo modifica un compuesto que ha absorbido previamente, para dar posteriormente productos que puedan ser excretados o reabsorbidos (Ottenbrite *et al*, 1992).

Se puede clasificar la biodegradación en tres categorías:

- Biodegradación primaria, transformación mínima de un compuesto, implica pequeñas alteraciones en la estructura química del compuesto y da como resultado productos de bajo peso molecular;
- Biodegradación aceptable, en la cual sólo se remueven algunas propiedades no deseadas del compuesto como toxicidad y espumabilidad, este tipo de degradación no puede ser considerada bioquímicamente estable por su degradación parcial, ya que puede causar el efecto de acumulación tanto en organismos como en el ambiente y,
- Biodegradación final, cuando el compuesto orgánico es totalmente utilizado por los microorganismos, dando como resultado dióxido de carbono, agua, sales minerales y compuestos inorgánicos (se pueden presentar también otros elementos como carbono, hidrógeno y oxígeno). También se denomina “biodegradación última o mineralización” como se puede observar en la siguiente ecuación (Pitter y Chudoba, 1990; OECD, 1992; Vázquez y Beltrán, 2004):



Para la evaluación de la biodegradabilidad hay una serie de pruebas, las cuales buscan cuantificar el grado de persistencia de estructuras químicas en ambientes naturales o industriales. Algunas de estas pruebas han sido normalizadas para garantizar que sus resultados sean confiables y válidos. Las pruebas más utilizadas a nivel internacional para la evaluación de la biodegradabilidad y que han sido normalizadas o que están en proceso son los métodos de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE) y por sus siglas en inglés OECD. De ellas se deriva la mayoría de los métodos estandarizados para la Organización Internacional de Normalización (ISO), para la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA) y para la Oficina Europea de Sustancias Químicas (ECB). En la tabla 2.8 se muestran las pruebas que la OECD ha propuesto para cada nivel de evaluación, así como las pruebas ISO, US-EPA y ECB. De acuerdo a la OECD (1992) la biodegradabilidad de una sustancia se determina utilizando tres niveles sucesivos de ensayo: las pruebas de biodegradabilidad inmediata, de biodegradabilidad intrínseca y de simulación.

2.6.1 Pruebas de biodegradabilidad inmediata

La OECD ha normalizado varias pruebas de biodegradabilidad inmediata, cuyas condiciones experimentales se resumen en la tabla 2.9. El principio de estas pruebas es la incubación aerobia estática, o por lote, de una cantidad reducida de biomasa en un medio mineral a pH neutro y a una temperatura entre 20 y 25°C. La sustancia en estudio se añade a una concentración definida, como única fuente de carbono y energía. El inóculo consiste en una población microbiana natural que no haya sido expuesta al compuesto de prueba. Estas pruebas pueden aplicarse a una gran variedad de compuestos, debido a que se basan en el seguimiento de parámetros directos y no específicos a la molécula que se estudia, como el carbono orgánico disuelto (COD), o bien de parámetros indirectos correlacionados con la mineralización de la molécula, como la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) o la producción de CO₂.

Simultáneamente a la prueba se utilizan varios testigos, que aseguran que los resultados no se deben a una degradación abiótica, a la eliminación física de la molécula por adsorción, a la toxicidad de la sustancia o a una actividad deficiente del inóculo; esta última se evalúa con moléculas de referencia fácilmente biodegradables, tales como la anilina o el acetato de sodio. El nivel límite de biodegradación exigido por estas pruebas es una disminución del 70% cuando se mide el COD, y del 60% de la demanda teórica de oxígeno o de la producción teórica de CO₂, valores que deben alcanzarse en un período de 28 días. Los niveles límite de biodegradación deben alcanzarse en los diez días al final de la fase de latencia, la cual se define como el tiempo necesario para alcanzar una biodegradación del 10%. El nivel máximo de biodegradación al término de 28 días, la duración de la fase de latencia (t_L) y el tiempo de vida media ($t_{1/2}$), definido como el tiempo transcurrido para obtener una biodegradación del 50%, se deben reportar como resultado de las pruebas (OECD, 1992). La obtención de estos parámetros se representa en la figura 2.11.

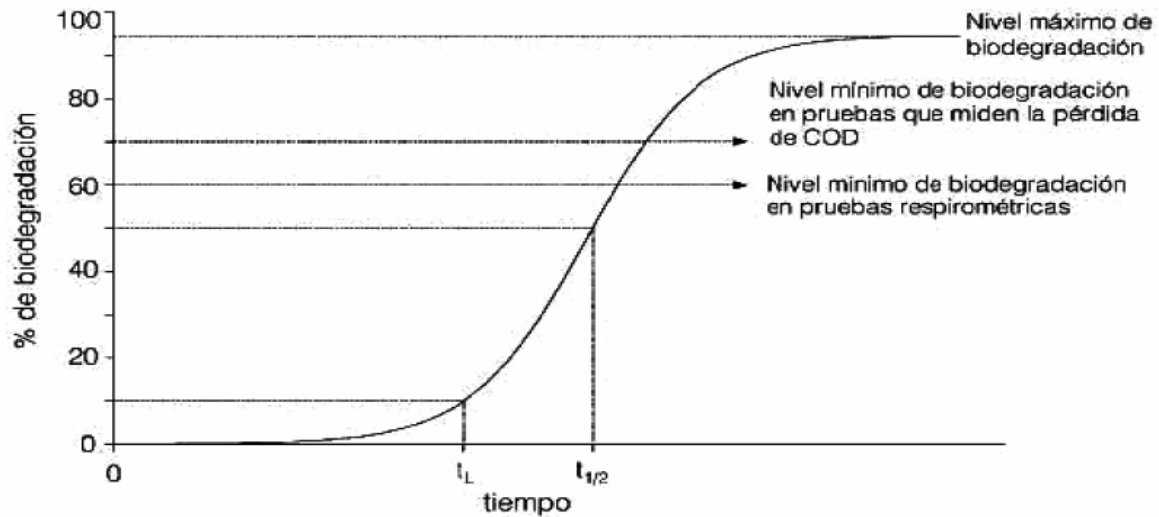


Figura 2.11 Representación esquemática de un proceso de biodegradación. COD carbono orgánico disuelto, t_L tiempo de latencia, $t_{1/2}$ tiempo medio de vida (Vázquez y Beltrán, 2004).

La selección de una prueba se lleva a cabo considerando las propiedades de la sustancia. Los compuestos volátiles deben evaluarse en sistemas cerrados y preferiblemente mediante la concentración de oxígeno disuelto (OECD 301-D). La biodegradación de los compuestos poco solubles en agua no deberán cuantificarse mediante el consumo de COD (evitar las pruebas OECD 301-A y OECD 301-E). Recientemente se propuso la prueba CONCAWE (302-D) para la determinación de la biodegradabilidad intrínseca de productos derivados del petróleo, y en general de sustancias volátiles y poco solubles. Este ensayo utiliza la misma metodología que la prueba inmediata OECD 310 pero a diferencia de ésta, utiliza una población microbiana mixta previamente adaptada a la sustancia de prueba y un período de incubación de 8 semanas (OECD 303-A) (Vázquez y Beltrán, 2004).

Tabla 2.8 Pruebas de biodegradabilidad estandarizadas (Vázquez y Beltrán, 2004).

DESCRIPCIÓN	OECD	ISO	US-EPA	ECB
<u>Pruebas de biodegradabilidad inmediata</u>				
Prueba AFNOR modificada-pérdida de COD	301-A	7827	835.3110	C.4-A
Prueba de STURN modificada-desprendimiento de CO ₂	301-B	9439	835.3110	C.4-C
Prueba MITI modificada	301-C	-----	835.3110	C.4-F
Prueba en frasco cerrado	301-D	10707	835.3110	C.4-E
Prueba de detección de la OECD-pérdida de COD	301-E	7827	835.3110	C.4-B
Prueba de respirometría manométrica	301-F	9708	835.3110	C.4-D
Prueba de desprendimiento de CO ₂ en recipientes cerrados	310-E	14593	835.3120	-----
<u>Pruebas de biodegradabilidad intrínseca</u>				
Prueba SCAS (<i>Semi-Continuos Activated Sludge</i>) modificada	302-A	9887	835.3210	C.12
Prueba de Zahn-Wellens modificada	302-B	9888	835.3200	C.9
Prueba MIT II modificada	302-C	-----	-----	-----
Prueba CONCAWE	302D ^e	-----	-----	-----
<u>Pruebas de simulación</u>				
Pruebas de simulación aerobias con lodos activados	303-A	11733	-----	C.10
Pruebas de simulación aerobias con biomasa fija	303-B	-----	-----	-----
Pruebas de biodegradabilidad intrínseca en suelos	304-A	14239	835.3300	-----
Pruebas de biodegradabilidad en agua marina	306	-----	835.3160	-----
Pruebas de transformación aerobia y anaerobia en suelos	307	-----	-----	C.23 ^e
Pruebas aerobia y anaerobia en sedimentos acuáticos	308	-----	-----	C.24 ^e
Prueba de mineralización aerobia en agua superficial	309 ^e	14592	-----	-----
Pruebas de producción de biogás a partir de lodo anaerobio	311 ^e	11734	-----	-----

OECD: Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico.

ISO: Organización Internacional de Normalización.

US-EPA: Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos.

ECB: Oficina Europea de Sustancias Químicas

e: Prueba en proceso de normalización

Tabla 2.9 Condiciones experimentales de las normas de biodegradabilidad inmediata de la OECD (Ambriz, 1998).

Prueba	Tipo de prueba	Método analítico	Concentración inicial de sustrato	Concentración inicial de biomasa	Evaluación	pH	T (°C)
301 A	Matraz agitado	Carbono orgánico disuelto	5-40 mgCOD/L	Efluente (0.5 mL) o lodos activados (1.5 mL)	% COD	7.4 +/- 0.2	22 +/- 2
301B	Respirométrica	Producción de CO ₂	10-20 mgCOD/L	Lodos activados (10mL)	%CO ₂	7.4 +/- 0.2	22 +/- 2
310 C	Respirométrica	Consumo de oxígeno	100 mg/L	Sólidos en lodos activados (30mg)	%DTO	7	25+/- 1
301 D	Demanda bioquímica de oxígeno	Oxígeno disuelto	2-10 mg/L 5-10mgDTO/L	Efluente (1 gota)	%DTO	7.4 +/- 0.2	22 +/- 2
301 E	Matraz agitado	Carbono orgánico disuelto	10-40 mgCOD/L	Agua superficial o efluente (1-10mL) lodos activados (30mg)	% COD	7.4 +/- 0.2	22 +/- 2
301 F	Respirométrica	Consumo de oxígeno	100 mg/L , 50-100mgDTO/L	Efluente (5X10 ⁵ bacterias)	%DTO	7.4 +/- 0.2	22 +/- 2

COD: Carbono Orgánico Disuelto

DTO: Demanda Teórica de Oxígeno

MITI: Ministerio de Comercio Internacional e Industria, Japón.

Nota: con bases en información de Pitter y Chudoba, 1990; OECD 1992.

2.7 Características generales del Fenol

El fenol es un hidroxiderivado del benceno que se utiliza en la fabricación de resinas sintéticas, colorantes, medicamentos (antisépticos y anestésicos locales), plaguicidas, sustancias aromáticas, reactivos químicos y antioxidantes. Es un compuesto orgánico de fórmula empírica C_6H_6O y peso molecular 94.11 g mol^{-1} . Su estructura molecular se muestra en la figura 2.12.

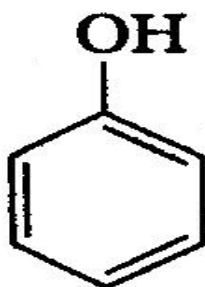


Figura 2.12 Estructura molecular del Fenol.

En la I.U.P.A.C el nombre del fenol es 1-hidroxibenceno, otros nombres asignados a este compuesto son: ácido fénico, ácido carbólico, hidroxibenceno, monohidroxibenceno, hidroxido de fenilo y oxibenceno (The Merck Index, 2001).

Los fenoles sustituidos se nombran ya sea como derivados del fenol o por su nombre común. Los fenoles se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza, a concentraciones suficientemente altas es corrosivo para todo tipo de células. Tanto los fenoles como los alcoholes contienen grupos hidroxilo ($-OH$), sin embargo, los fenoles se agrupan como una clase diferente de compuestos por sus propiedades químicas y que se les considera más ácidos que los alcoholes (Brown, 2002). Los fenoles, pueden aparecer en las aguas residuales domésticas e industriales, como refinerías (6-500 mg/L), las operaciones de coque (28-3900 mg/L), transformación del carbón (9-6800 mg/L), y la fabricación de productos petroquímicos (2.8-1220 mg/L) (Busca *et al*, 2008). En refinerías, los fenoles se encuentran presentes en grandes cantidades en sosas gastadas y en pequeñas cantidades en efluentes de coquización. De acuerdo al tamaño de la refinería se producen pequeños volúmenes en efluentes durante el origen de las sosas gastadas (0.1 a $8.0 \text{ m}^3/\text{h}$). Sin embargo, se consideran peligrosos debido a la concentración de azufre y fenoles. Las sosas gastadas que provienen del endulzamiento de gasolinas ligeras tienen un alto contenido de fenoles monohídricos solubles, cuando provienen del endulzamiento de gasolinas pesadas éstas pueden contener cresoles o tiofenoles

insolubles (Berné y Cordonnier, 1995). En la tabla 2.10 se observa la composición de dos tipos de sosas gastadas.

Tabla 2.10 Características típicas de sosa gastadas (Berné y Cordonnier, 1995).

	Sosas gastadas sulfhídricas	Sosas gastadas fenólicas
NaOH inicial	5%	12-18%
S ²⁻	2-5 g/L	10-25 g/L
RSH	5-10 g/L	10-30 g/L
Fenoles	1-5 g/L	10-40 g/L

Los compuestos fenólicos pueden entrar en el medio acuático a través de la descarga accidental o intencional en las aguas residuales industriales, agrícolas y domésticas. Entre las fuentes más importantes de contaminación por fenoles se pueden mencionar las siguientes: hornos de coque (28-3900 mg/L), procesos de conversión de carbón (9-6800 mg/L), refinerías de petróleo (6-500 mg/L), petroquímica (2.8-1220 mg/L) y otras industrias en general (0.1-1600 mg/L). Los fenoles y sus derivados presentes en las descargas de aguas residuales industriales pueden ser peligrosos porque en su forma estable se combinan con otros compuestos, por ejemplo, durante la cloración se producen clorofenoles. En sosas gastadas se puede encontrar tanto fenoles totales como sus derivados, los fenoles no volátiles pesados representan un 38 a 50% del total de fenoles, mientras que los fenoles volátiles representan un 70 a 85% del total de fenoles en las plantas de coquización. En la tabla 2.11 se enlista a los principales componentes fenólicos presentes en sosas gastadas (Berné y Cordonnier, 1995).

Tabla 2.11 Principales compuestos fenólicos en sosas gastadas (Berné y Cordonnier, 1995).

NOMENCLATURA	NOMBRE
Compuestos monohídricos	
Fenoles C ₆ H ₅ OH	Ácido fenólico
o-cresol CH ₃ C ₆ H ₄ OH	2 metilfenol
m-cresol	3 metilfenol
p-cresol	4 metilfenol
2,4 xilenol (CH ₃) ₂ C ₂ H ₃ OH	2,4 dimetilfenol
3,4 xilenol	3,4 dimetilfenol
3,5 xilenol	3,5 dimetilfenol
α naftol C ₁₀ H ₇ CH	1 hidroxinaftaleno
β naftol	2 hidroxinaftaleno
Compuestos dihidricos	
Catecol	1,2 benzenodiol

Resorcinol Hidroquinona $C_6H_4(OH)_2$	1,3 benzenodiol 1,4benzenodiol
Compuestos sulfurados Tiofenol C_6H_5SH o-tiocresol $CH_3C_6H_4SH$	Benceno-tiol (fenil mercaptano) 2 toluenotiol

La degradación de fenoles se puede llevar a cabo en un proceso de purificación biológica aerobia, en las plantas de coquización el agua puede contener arriba de 2.5 g/L de fenoles y pueden ser tratados directamente por medio de este proceso teniendo una eficiencia de remoción del 99.5% (Berné y Cordonnier, 1995).

2.7.1 Toxicidad del Fenol

El fenol y sus derivados son contaminantes orgánicos persistentes en el ambiente, los cuales pueden ser tanto de origen natural como artificial o sintético, son poco biodegradables y representan un riesgo cuando son descargados en aguas naturales. Estos pueden modificar las características físicas y químicas de los ecosistemas, provocando también alteraciones en las funciones de los organismos acuáticos, incluso su muerte, por ser sustancias altamente tóxicas. Como resultado de las diferentes actividades antropogénicas se liberan grandes cantidad de éstos al ambiente (Torres y Calva, 2002; Du *et al*, 2007).

No obstante, la contaminación del medio acuático por fenoles es causada principalmente por la descarga de aguas residuales del tipo industrial, destacando las procedentes del procesamiento del carbón, refinerías, producción de celulosa, manufactura de plaguicidas, plástico y resinas; aún si las aguas de desecho industriales son tratadas por medio de una cloración, se forman otros fenoles como el clorofenil, di y triclofenol. Una vez que los compuestos fenólicos se localizan en el agua, se pueden diluir con la misma o dispersarse en función de la fuerza y dirección de las corrientes, en la figura 2.13 se observan la rutas de entrada de los compuestos fenólicos a un medio acuático, su comportamiento dentro del mismo y los procesos tanto naturales como antropogénicos que aportan estos compuestos (Torres y Calva, 2002). En la tabla 2.12 se enlistan los principales compuestos fenólicos presentes en aguas residuales de algunas industrias.

Tabla 2.12 Compuestos fenólicos presentes en aguas residuales industriales (Torres y Calva, 2002).

Industria	Compuesto	Concentración (mg/L)
Industria de pulpa de papel	Guaiacol	P
	Vainilla	P
	Ácido vanílico	P
	4,5,6 tricloroguaiacol	0.4
	3,4,5,6 tetracloroguaiacol	0.3
Preservación de madera	Isómeros de tetraclorofenol	P
	2,5 Xilenol	0.82
	3,4 xilenol	0.5
	o-cresol	1.4
	m-cresol	2.5
	Pentaclorofenol	P
Refinería	o-cresol	0.12
	Fenol	0.2
	m-cresol	0.75
	p-cresol	56
	2,3 xilenol	8177
	2,6 xilenol	1547
Manufatura de coque	o-cresol	P
	m-cresol	P
	p-cresol	P
	xilenol	P
Conversión de carbón	Fenol	240

P: Presente

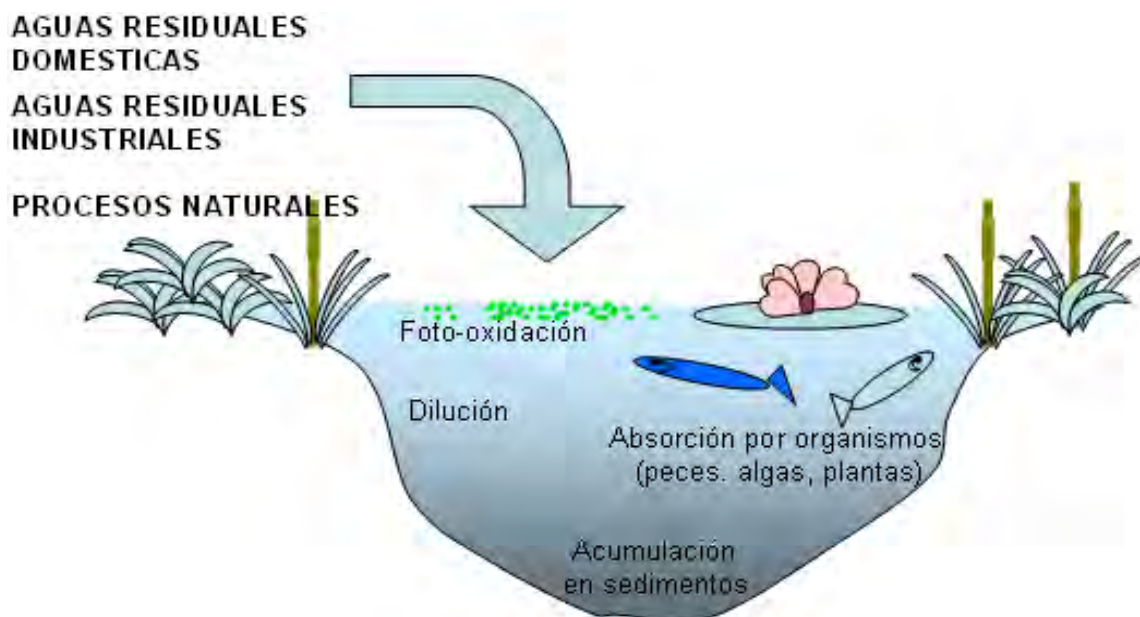


Figura 2.13 Comportamiento de los compuestos fenólicos en un medio acuático (Torres y Calva, 2002).

El efecto de los compuestos fenólicos también se presenta en períodos cortos de tiempo y se caracteriza porque se produce una intoxicación que provoca la muerte de los organismos. La toxicidad dependerá de las propiedades estructurales y químicas de los compuestos fenólicos, así como de la sensibilidad de los organismos sobre los que actúan. En lo que se refiere a la naturaleza química de los compuestos fenólicos, su toxicidad está en función del tipo de compuesto, así como de la posición y número de sustituciones químicas presentes en la molécula, por ejemplo, la toxicidad del fenol aumenta si hay sustituciones por hidrógeno, yodo y bromo. También se determinó que la posición “*orto*” tiene efectos menores porque el hidrógeno en dicha posición es altamente volátil y soluble, por lo contrario, la posición “*para*” es más tóxica, como es el caso del mononitrofenol (Torres y Calva, 2002).

2.7.2 Legislación nacional e internacional del Fenol

Como consecuencia de la toxicidad del fenol y de sus derivados, surge la necesidad de disminuir las emisiones de estos compuestos y legislar las cantidades máximas permitidas. Estos niveles van a depender del tipo de agua y del país. Un gran número de compuestos fenólicos se enlistan en la Directiva 2006/11/EC de la Comunidad Económica Europea y en la USEPA (método 604 y 8041), los cuales se consideran como sustancias peligrosas causando un riesgo para el ambiente; estos se pueden encontrar en efluentes

industriales. En la tabla 2.13 se describen a estos compuestos fenólicos, principalmente nitrofenoles y clorofenoles (Puig y Barceló, 1996; Bageri *et al*, 2004).

En este sentido la ley italiana en su norma 152/1999 establece como su principal objetivo salvaguardar la calidad del ambiente acuático de las descargas de contaminantes con particular consideración a los microorganismos, estableciendo valores límite de 0.05 mg/L de fenol presente en aguas residuales industriales y con una concentración de 0.01 mg/L de compuestos fenólicos en aguas frescas (Guerra, 2001).

En Venezuela las Normas Oficiales para la calidad del agua establecen los límites máximos de calidad de vertidos líquidos que sean o vayan a ser descargados, en forma directa o indirecta, a ríos, estuarios, lagos y embalses. En la sección III de esta norma se menciona un límite máximo establecido para fenoles de 0.5 mg/L (NOV, 1995).

En el Oriente Medio siete estados que forman a los Emiratos Árabes Unidos (EAU) y por sus siglas en inglés (UAE), establecen estándares para reducir los niveles de contaminantes en las aguas residuales antes de ser descargadas al mar. En la tabla 2.14 se establecen estos criterios (Al Zarooni y Elshorbagy, 2006).

Tabla 2.13 Compuestos fenólicos incluidos en la lista de sustancias peligrosas de la CEE y USEPA (Método 604 y 8041, 1996).

Comunidad Económica Europea (Directiva 2006/11/EC)
2-Amino-4-clorofenol
4-Cloro-3-metilfenol
2-Clorofenol
3-Clorofenol
4-Clorofenol
Pentaclorofenol
Triclorofenoles
US-EPA (método 604 y 8041)
4-Cloro-3-metilfenol
2-Clorofenol
2-Ciclohexil-4,6-dinitrofenol
2,4-Diclorofenol
2,6-Diclorofenol
2,4-Dimetilfenol
Dinoseb (DNBP)
2,4-Dinitrofenol
2-Metil-4,6-dinitrofenol
2-Metilfenol (o-Cresol)

3-Metilfenol (m-Cresol)
4-Metilfenol (p-Cresol)
2-Nitrofenol
4-Nitrofenol
Pentaclorofenol
Fenol
2,3,4,5-Tetraclorofenol
2,3,4,6-Tetraclorofenol
2,4,5-Triclorofenol
2,3,5,6-Tetraclorofenol
2,4,6-Triclorofenol

Tabla 2.14 Características de las aguas residuales tratadas industriales para descarga al mar en mg/L (Al Zarooni y Elshorbagy, 2006).

Parámetro	Símbolo	Límite sugerido
Demanda bioquímica de oxígeno	DBO	50
Demanda química de oxígeno	DQO	100
Nitrógeno Total Kjeldahl	NTK	10
Hidrocarburos totales del petróleo	HTP	15
Fenoles		0.1

En México, los avances científicos y tecnológicos y la experiencia internacional sobre la caracterización de los residuos peligrosos han permitido definir como constituyentes tóxicos ambientales, agudos y crónicos a aquellas sustancias químicas que son capaces de producir efectos adversos a la salud o al ambiente.

La Norma Oficial Mexicana (NOM-052-SEMARNAT-2005) establece el procedimiento para identificar si un residuo es peligroso, el cual incluye los listados de los residuos peligrosos y las características que hacen que se consideren como tales. Los fenoles y compuestos fenólicos se encuentran incluidos en estas listas como constituyentes tóxicos (Tabla 2.15).

Tabla 2.15 Compuestos fenólicos incluidos en la lista de sustancias peligrosas de la NOM-052-SEMARNAT-2005.

CONSTITUYENTES ORGÁNICOS SEMIVOLATILES	LMP (mg/L) en el PECT
<i>o</i> -Cresol	200.0
<i>m</i> -Cresol	200.0
<i>p</i> -Cresol	200.0
Cresol	200.0
Pentaclorofenol	100.0

2,4,5-Triclorofenol	400.0
2,4,6-Triclorofenol	2.0
QUÍMICOS FUERA DE ESPECIFICACIONES O CADUCOS (TOXICOS AGUDOS)	
2,3,4,6-Tetraclorofenol	
2,4,5-Triclorofenol	
2,4,6-Triclorofenol	
2,4-Dinitrofenol	
2,4,6-Tribromofenol	
2,4-Diclorofenol	
2,6-Diclorofenol	
2-4-Dimetil fenol	
Fenol	
p-Cloro-m-cresol/4-Cloro-3-metilfenol	
p-Nitrofenol/4-Nitrofenol	

También existen diferentes Normas Oficiales que rigen la cantidad de contaminantes que pueden ser descargados a cuerpos de agua. Un ejemplo importante de mencionar es la NOM-127-SSA1-1994 denominada "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización"; en la cual se mencionan los límites máximos para fenol en agua de consumo y a continuación se enlistan las características del agua potable y los límites máximos permisibles (Tabla 2.16).

Tabla 2.16 Características del agua potable y de los límites máximos permisibles (NOM-127-SSA1-1994).

Parámetro	Unidad	Límite permisible
pH		6.5-8.5
Dureza total	mg/L	500
Fenoles totales	mg/L	0.3
N-NH ₃	mg/L	0.50
Benceno	µg/L	10
Etilbenceno	µg/L	300
Tolueno	µg/L	700
Xileno	µg/L	500

2.7.3 Ozonación de fenol y sus derivados

Los compuestos fenólicos se caracterizan por la presencia de un grupo –OH en el anillo aromático. Estos compuestos son fácil y rápidamente oxidados por el ozono y han sido diversos los estudios realizados para describir el mecanismo de ataque de los fenoles por el ozono. Algunos autores proponen que a un pH ácido o neutro se da un ataque

electrofílico en los carbonos reactivos (posiciones *orto* y *para*), mientras que a pH neutro o básico el ataque electrofílico se puede dar por los iones fenatos o por un mecanismo vía radical hidroxilo que se originó por la hidroxilación. La oxidación produce los siguientes intermediarios, siendo los mismos productos cuando se involucra un mecanismo por radical o por iones fenatos (Langlais *et al*, 1991):

- Productos que resultan de la hidroxilación aromática nuclear, como los son los difenoles y quinonas.
- Productos del continuo rompimiento del anillo aromático como lo es el ácido mucónico y derivados,
- Productos finales de la oxidación, como lo son el ácido glioxílico, oxálico y fórmico, así como el glioxal.

La velocidad de reacción del ataque electrofílico es de primer orden con respecto al ozono y al fenol:

$$\frac{d[\text{fenol}]}{dt} = k[\text{O}_3][\text{fenol}]$$

Dependiendo de la estructura, la constante de reacción de los compuestos fenólicos se incrementa cuando la densidad del electrón sobre el anillo aromático aumenta o decrece con respecto al tamaño de los substitutos, también se incrementa cuando los valores de pH se incrementan debido a la disociación iónica de los fenoles a ion fenato. Hoigné y Bader (1983) determinaron esta constante de reacción en un intervalo de pH de 2-6:

Fenol no dissociado	$k = 1.3 \pm 0.2 \times 10^3 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
Íon fenato	$k = 1.4 \pm 0.4 \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$

Para la ruptura del anillo aromático del fenol se requiere 4-6 moles de ozono/mol de fenol (Bailey 1982; Razumovskii 1984; Langlais *et al*, 1991).

La ozonólisis del fenol se inicia con el ataque de los enlaces más débiles lo cual conduce a la formación de un radical fenoxil inestable. Este subproducto está en resonancia con las estructuras de radicales en posiciones *orto* y *para*. Las tres formas isoméricas del radical son el punto de partida para la formación de otros intermediarios. Estos radicales orgánicos pueden reaccionar con los $\text{OH}\cdot$ para formar más compuestos hidroxilados tales como catecol, hidroquinona y benzoquinona (Figura 2.14). También puede darse la

reacción en la que dos radicales fenoxi se acoplan, dando lugar a la formación de otro intermediario más complejo, el cual puede ser una molécula con hasta dos anillos aromáticos unidos entre sí (Peiró *et al*; 2001) (Figura 2.15).

Con el fin de proponer una vía de degradación completa de fenol en medio acuoso por radicales hidroxilo y teniendo en cuenta la cinética de la reacción radicales hidroxilo, la identificación y evolución de los productos intermedios de reacción alifáticos y aromáticos, las estructuras moleculares de los ácidos carboxílicos y las mediciones de COT; una vía de reacción oxidativa de la mineralización de fenol por hidroxilo se propone a continuación (Figura 2.16). En este mecanismo de mineralización se propone que la primera reacción principal es la adición electrofílica de radicales hidroxilo en el anillo aromático, dando lugar a la formación de polihidroxiados derivados del benceno (hidroquinona, *p*-benzoquinona y catecol) siendo estos los primeros aromáticos formados. Los ácidos carboxílicos son formados por las reacciones de apertura del anillo en los diferentes productos de fenol (polifenoles y/o quinonas) (Pimentel *et al*, 2008).

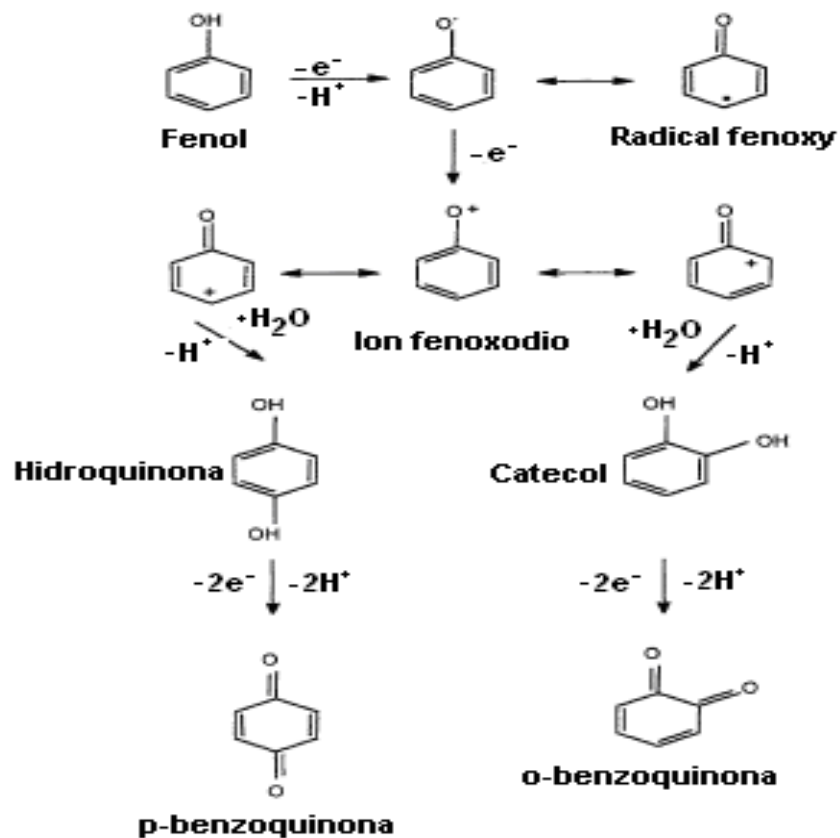
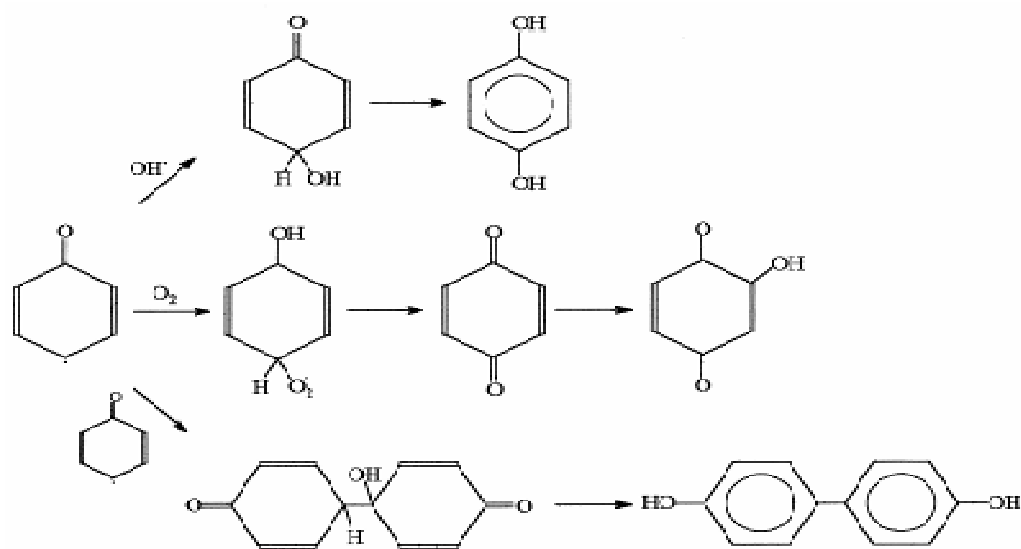


Figura 2.14 Mecanismo electroquímico de oxidación de fenol (Peiró *et al*; 2001).Figura 2.15 Acoplamiento de radicales fenoxi en la oxidación de fenol (Peiró *et al*; 2001).

que las aguas deben ser analizadas en las seis horas que siguen a la toma de la muestra o estabilizadas por adición de 1g CuSO₄/L y acidificadas a pH 4 con ácido fosfórico. En este último caso, las muestras pueden conservarse a 4°C durante 24 horas (Rodier, 1990).

La determinación de fenoles debe realizarse por métodos analíticos confiables, que deben ser rápidos, aplicables en un intervalo amplio de concentraciones y capaces de determinar fenoles aún al nivel de ppb. Existen varios métodos que sirven para determinar cuantitativamente a los fenoles.

- | | |
|----------------------------------|---|
| 1) Bromación | 6) Método espectrofotométrico de Gibbss |
| 2) Titulación acidimétrica | 7) Método espectrofotométrico del Nitrosofenol |
| 3) Espectroscopía de infrarrojo | 8) Método espectrofotométrico de la 4-aminoantipirina |
| 4) Espectroscopía ultravioleta | 9) Método espectrofotométrico del MBTH |
| 5) Colorimetría y espectroscopía | 10) Cromatografía de gases |

En la actualidad, la cromatografía de gases se utiliza para la determinación de fenoles en mezclas (aún a nivel de trazas). Las principales ventajas de este método es que se permite la determinación y la separación simultánea de fenoles, incluyendo isómeros. Los fenoles se pueden determinar en forma libre o como derivados. Los métodos por cromatografía de gases, utilizan generalmente columnas capilares, con detección por ionización de flama, captura de electrones o espectrometría de masas. La mayoría de estos métodos involucran una etapa de derivatización mediante la cual los fenoles son convertidos en especies más volátiles y menos polares a fin de facilitar su separación y cuantificación (Orta, 1998).

La elección del método cromatográfico más apropiado para el análisis de una muestra de agua depende principalmente de la volatilidad, la estabilidad térmica y la naturaleza química de los solutos que se pretende analizar. Las técnicas de extracción líquido-líquido o sólido-líquido, combinadas con cromatografía de gases o de líquidos, son de desarrollo reciente. Benfenat, Puig y Barceló (1996) han realizado estudios al respecto tanto en lixiviados y en aguas, residuales respectivamente. Reza (1995) realizó un estudio en el cual determinó compuestos fenólicos por medio de cromatografía de líquidos (HPLC) en

fase inversa; en el cual concluyó que dicho método es apropiado y factible para la determinación de los compuestos fenólicos.

2.8 Hidrocarburos aromáticos monocíclicos (BTEX)

Dependiendo de su estructura, se dividen en dos grupos: alifáticos (alcanos, alquenos, alquinos y cíclicos) y aromáticos (monoaromáticos, dicromáticos y aromáticos policíclicos) (Brown, 2002). Estos compuestos pertenecen a una de las siguientes subclases:

- 1. Alcanos o parafinas:** los alcanos son compuestos saturados que tienen la siguiente fórmula C_nH_{2n+2} , no reactivos en comparación con otros compuestos, compuestos importantes porque son usualmente utilizados para la producción de gasolinas con altos octanaje.
- 2. Cicloalcanos o cicloparafinas (Naftenos):** los cicloalcanos y bicicloalcanos están presentes en el petróleo crudo en fracciones variables.
- 3. Alquenos u oleofinas:** los alquenos son compuestos hidrocarburos insaturados que tiene la siguiente fórmula C_nH_n . Prácticamente no están presentes en el crudo, pero se producen durante los procesos a temperaturas altas. Los alquenos son compuestos altamente reactivos.
- 4. Aromáticos:** los compuestos aromáticos se encuentran presentes en el petróleo crudo. Sólo los compuestos monomoleculares (C_6-C_{18}) conocidos como BTEX han tenido importancia comercial. Los compuestos aromáticos dimoleculares y polimoleculares están presentes en la fracción pesada del petróleo (Abdel-Aal y Mohamed, 2003).

El benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (BTEX) son hidrocarburos monoaromáticos, estos compuestos son tóxicos y frecuentemente clasificados como carcinogénicos para humanos. Son contaminantes que se encuentran presentes en aire, agua y suelo y son ampliamente usados en la industria. Los BTEX son abundantes en productos del petróleo como en gasolinas (10-59% w/w), estos compuestos monoaromáticos son ampliamente solubles y pueden comprender más el 50-60% de la masa que entra en solución cuando la gasolina se mezcla con el agua. La US-EPA establece los límites máximos para benceno (5 $\mu\text{g/L}$), tolueno (1000 $\mu\text{g/L}$), etilbenceno (700 $\mu\text{g/L}$), y para xileno (1000 $\mu\text{g/L}$) en agua para beber. La Unión Europea establece un límite máximo para benceno de 1

$\mu\text{g/L}$. Las características fisicoquímicas de los compuestos monoaromáticos son importantes para determinar su presencia en el ambiente (Anexo A) (Lee *et al*, 2007; Farhadian *et al*, 2008).

2.9 Preparación de muestras y técnicas analíticas

2.9.1 Microextracción en fase sólida de muestras líquidas (HS-MEFS)

A pesar de los avances en separación y cuantificación, la preparación de muchas muestras están basadas en las tradicionales tecnologías como extracción Soxhlet y extracción líquido-líquido (ELL), las cuales son muy tediosas, se requiere mucho tiempo, además de utilizar grandes cantidades de solventes tóxicos. Recientemente se ha utilizado una nueva herramienta en la extracción de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles, la técnica de microextracción en fase sólida (SPME, por sus siglas en inglés) fue reportada por primera vez por Arthur y Pawliszyn en 1990, en el cual la principal aplicación de la MEFS es la adsorción vía exposición de la muestra en un sorbente de capa muy fina sobre una superficie expuesta. En la técnica de MEFS, las muestras son analizadas después de que el equilibrio es alcanzado en un tiempo específico. Para obtener resultados cuantitativos es importante tener un buen control del tiempo y la temperatura; así como algunas consideraciones de la relación entre la concentración del analito y tiempo (Alpendurada, 2000; Doong *et al*, 2000):

- El tiempo de extracción es independiente a la concentración del analito en la muestra
- El numero relativo de moléculas extraídas a distinto tiempo es independiente a la concentración del analito
- El número absoluto de moléculas extraídas a distintos tiempos es linealmente proporcional a la concentración del analito.

Existen tres tipos básicos de extracción que se usan en la MEFS:

- Extracción directa: la fibra es insertada dentro de la muestra y los analitos son transportados directamente de la matriz de la muestra a la fase sólida (fibra), para facilitar el transporte de los analitos a la fibra es necesario una agitación;

- Configuración "headspace": en el modo headspace, los analitos necesitan ser transportados a través de una barrera de aire, esta modificación sirve para proteger la fibra de algún daño ocasionado por el peso molecular tan alto y de las interferencias de los compuestos no volátiles que pueden encontrarse en la matriz de la muestra, la temperatura tiene un efecto significativo sobre la cinética del proceso;
- Acercamiento con protección de membrana: el principal propósito de la barrera con membrana es proteger a la fibra cuando se analizan muestras muy sucias, además de estar hecha con materiales con cierto grado de selectividad, por lo que la cinética de extracción es muy baja en comparación con la extracción directa (Figura 2.17) (Pawliszyn, 1997; Lord y Pawliszyn, 2000).

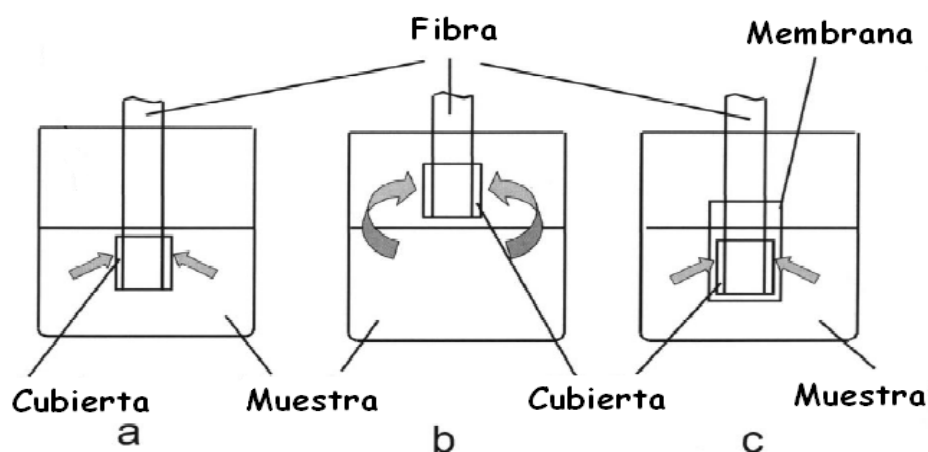


Figura 2.17 Modos de operación en microextracción en fase sólida: a) extracción directa; b) Headspace-MEFS y c) Protección de membrana-MEFS (Lord y Pawliszyn, 2000).

En la actualidad existen tres diferentes tipos de cubiertas que se utilizan en la etapa de microextracción en fase sólida, algunas de las comunes son la polidimetilsiloxano (PDMS) que es no polar y tiene diferentes espesores 7, 30 y 100 μm , la polidimetilsiloxanodivinilbenceno (PDMS-DVB) que es la medianamente polar con espesores 65 y 60 μm ; la poliacrilato (PA) que es polar con un espesor de 85 μm (Pawliszyn, 1997; Alpendurada, 2000;).

El principal requerimiento en el análisis de compuestos orgánicos polares es llevar a cabo una derivatización para facilitar su separación en la columna del cromatógrafo, en la figura 2.18 se muestran las técnicas de derivatización que pueden ser implementadas en

combinación con la técnica MEFS. La derivatización puede llevarse a cabo en tres pasos: a) derivatización directa en la matriz de la muestra donde los reactivos derivatizantes son adicionados al vial que contiene la muestra por ejemplo, este paso ha sido aplicado para extraer y separar fenoles de muestras acuosas; b) derivatización en el sistema cromatografía de gases (GC) es llevada a cabo en el puerto de inyección a temperaturas altas por ejemplo, las cadenas largas de ácidos carboxílicos pueden ser extraídos con tetrametilamonio adicionado a la muestra y durante la volatilización, los analitos son convertidos a metil ésteres; c) la más interesante y potencialmente usada es la técnica de derivatización y extracción simultánea, realizada directamente en la fibra. Este procedimiento permite altas eficiencias de recuperación (Pawliszyn 1997; Lord y Pawliszyn 2000).

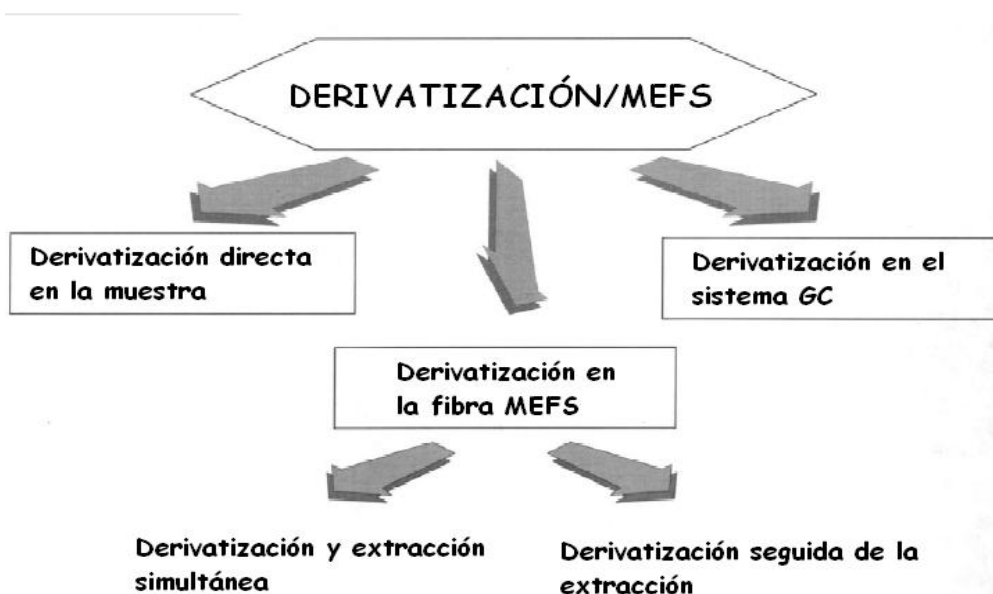


Figura 2.18 Técnicas de derivatización-MEFS (Lord y Pawliszyn, 2000).

La aplicación de la microextracción en fase sólida (MEFS) presenta varias ventajas que a continuación se enlistan:

- No se utilizan solventes para la preparación de la muestra
- Es relativamente simple, es un procedimiento que involucra solamente la adsorción y desorción.
- Es una técnica compatible con sistemas analíticos de cromatografía
- Es un proceso fácilmente automatizado
- Facilita la extracción de varias muestras pequeñas

- Puede ser usada en la extracción de compuestos orgánicos semivolátiles de muestras de agua y matrices biológicas.

La cromatografía de gases es una técnica muy utilizada para el análisis de compuestos fenólicos y sin embargo, la alta polaridad de estos compuestos puede ocasionar picos muy grandes, problemas con las columnas. Para evitar estos inconvenientes y mejorar sus características cromatográficas, es necesario realizar una serie de reacciones de derivatización para transformar a los fenoles en compuestos con polaridad más baja. La acetilación del fenol con ácido acético anhidro en presencia de hidrogenocarbonato de potasio, es uno de los mejores procedimientos de derivatización (Llompart *et al*, 2002). En estudios realizados por Rodríguez *et al*, (2000); Llompart *et al*, (2002), Bagheri (2004) y Lambropoulou (2007) para la derivatización y microextracción de compuestos fenólicos se ha reportado y utilizado la técnica de microextracción fase-sólida (SPME), por ser una técnica fácil, barata y rápida de usar, además de ser una técnica libre de solventes.

2.10 Análisis de cromatografía por gases-masas

La cromatografía de gases (CG) es una técnica de separación que ha revolucionado la química analítica en la aplicación tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos. Es un método físico de separación basado en la distribución de la muestra entre dos fases. Una fase es el lecho estacionario de extensa superficie empacada dentro de una columna y puede ser un sólido o una delgada película líquida que recubre al sólido. La otra fase consiste en un gas o líquido que percola sobre la fase estacionaria y alrededor de la misma, esta fase recibe el nombre de fase móvil. En el Anexo A se pueden observar los diferentes métodos de cromatografía. En la cromatografía de gases, la fase móvil se denomina gas portador, ya que es un gas inerte cuya finalidad es transportar las moléculas de la muestra a través de la columna. Los adsorbentes, tales como el carbón vegetal, gel de sílice y tamices moleculares (zeolitas sintéticas) son las fases estacionarias en la CGS. La cromatografía de gases puede utilizarse para preparar componentes puros, para ser analizados posteriormente; con columnas de mayor longitud y diámetro es posible obtener cantidades hasta de unos gramos de compuestos puros, además de obtener rápidamente muchas propiedades físicas, tales como el área de superficie, isothermas de adsorción, calores de disolución, coeficientes de partición y pesos moleculares. Estos procedimientos permiten obtener resultados rápidos comparables en

exactitud. Las principales ventajas de la cromatografía de gases son: la alta resolución, velocidad, sensibilidad, sencillez y resultados cuantitativos.

La muestra que puede ser líquida, sólida o gas se introduce en el equipo a través del inyector donde es vaporizada obligatoriamente y es llevada hacia la columna mediante el gas acarreador (N_2 , H_2 , He_2). En la columna es donde se lleva a cabo el proceso de separación de los componentes de la mezcla debido a equilibrios de distribución y afinidad; los compuestos que son menos afines a la fase estacionaria serán empujados por el gas acarreador más rápidamente y son arrastrados de la columna primero para dirigirse al detector.

Los compuestos que son arrastrados de la columna, llegan al detector donde se genera una respuesta proporcional a la concentración del analito presente y mediante un proceso complejo se genera una señal que es procesada para generar un cromatograma (Skoog, 2001).

3. METODOLOGÍA

En el presente capítulo se describen las etapas experimentales realizadas y las técnicas analíticas utilizadas. En la figura 3.1 se presenta esquemáticamente la secuencia de las actividades realizadas.

3.1 Caracterización del agua residual cruda

Se llevó a cabo un muestreo en 5 de las 6 refinerías de México para la obtención de efluentes:

- Refinería "Héctor R. Lara Sosa", Cadereyta de Jiménez (Nuevo León)
- Refinería "Gral. Lázaro Cárdenas del Río", Minatitlán (Veracruz)
- Refinería "Ing. Antonio Dovalí Jaime", Salina Cruz (Oaxaca)
- Refinería "Ing. Antonio M. Amor", Salamanca (Guanajuato)
- Refinería "Miguel Hidalgo", Tula (Hidalgo)

En primera estancia se realizó un muestreo del efluente acuoso final de cada refinería, este efluente se obtuvo a la salida del sistema de lagunas (laguna de estabilización), antes de entrar a la planta de tratamiento de aguas residuales externa a cada refinería. Un segundo muestreo se realizó a la salida de los separadores API, antes de entrar al tratamiento por lagunas, es decir, antes de entrar a la laguna de homogenización. Se realizaron muestreos adicionales con el fin de aplicar los procesos de oxidación a un efluente específico, a la salida de la desorción de aguas amargas para obtener el efluente que recibe el nombre de agua desflemada.

El análisis fisicoquímico realizado a los efluentes consistió en la determinación de los siguientes parámetros: demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅), nitrógeno total Kjeldhal (NTK), nitrógeno amoniacal (N-NH₃), sólidos suspendidos totales (SST), pH, sulfuros, fenol y sus derivados: *o*, *p*, *m*-cresol; 2,4 dimetilfenol; 3,4 dimetilfenol; 3,5 dimetilfenol; catecol; resorcinol; hidroquinona (como subproductos de una reacción de oxidación); también se determinaron hidrocarburos aromáticos monocíclicos BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno, *o*, *p*, *m*-Xileno). Las técnicas realizadas se muestran en la tabla 3.1. Como método de análisis cualitativo y cuantitativo de los contaminantes orgánicos presentes en las muestras se utilizó la

cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

3.2 Tratamiento fisicoquímico a los diferentes efluentes

De acuerdo a los resultados obtenidos con la caracterización de los efluentes se decidió trabajar con un solo efluente proveniente de una refinería, el efluente seleccionado fue el que se obtuvo a la salida de los separadores API. El efluente fue tratado con dos procesos de oxidación avanzada: reactivo Fenton y ozono en combinación con radiación UV y peróxido de hidrógeno, se probaron las siguientes combinaciones: oxidación directa con ozono, oxidación con radiación UV y oxidación con peróxido de hidrógeno (O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV y $O_3/UV/ H_2O_2$).

Tabla 3.1 Parámetros fisicoquímicos y técnicas analíticas empleadas en la caracterización del agua residual.

Parámetro	Método	Equipo
pH	Potenciométrico	Potenciómetro Corning
DQO	Oxidación ácido cromo-sulfúrico	Termo-reactor Merck Spectroquant NOVA 60
DBO ₅	Método Hach	Hach BOD
SST	Diferencia de pesos, secado a 105 °C	Balanza analítica OHAUS Estufa
Turbidez	Nefelométrico (APHA, 1992)	Turbidímetro Orbeco-Hellige
N-Kjeldahl, N-NH ₃	Método titulométrico micro-Kjeldahl	Digestor Labconco
COT	Oxidación Térmica	Analizador TOC-V CSN Shimadzu
Sulfuros	Método colorimétrico	-----
Fenoles	Cromatografía de gases (Método USEPA 604 y 8041)	GC/MSD 7869A/5975C
Hidrocarburos	Cromatografía de gases (Método USEPA 8260B)	GC/MSD 7869A/5975C

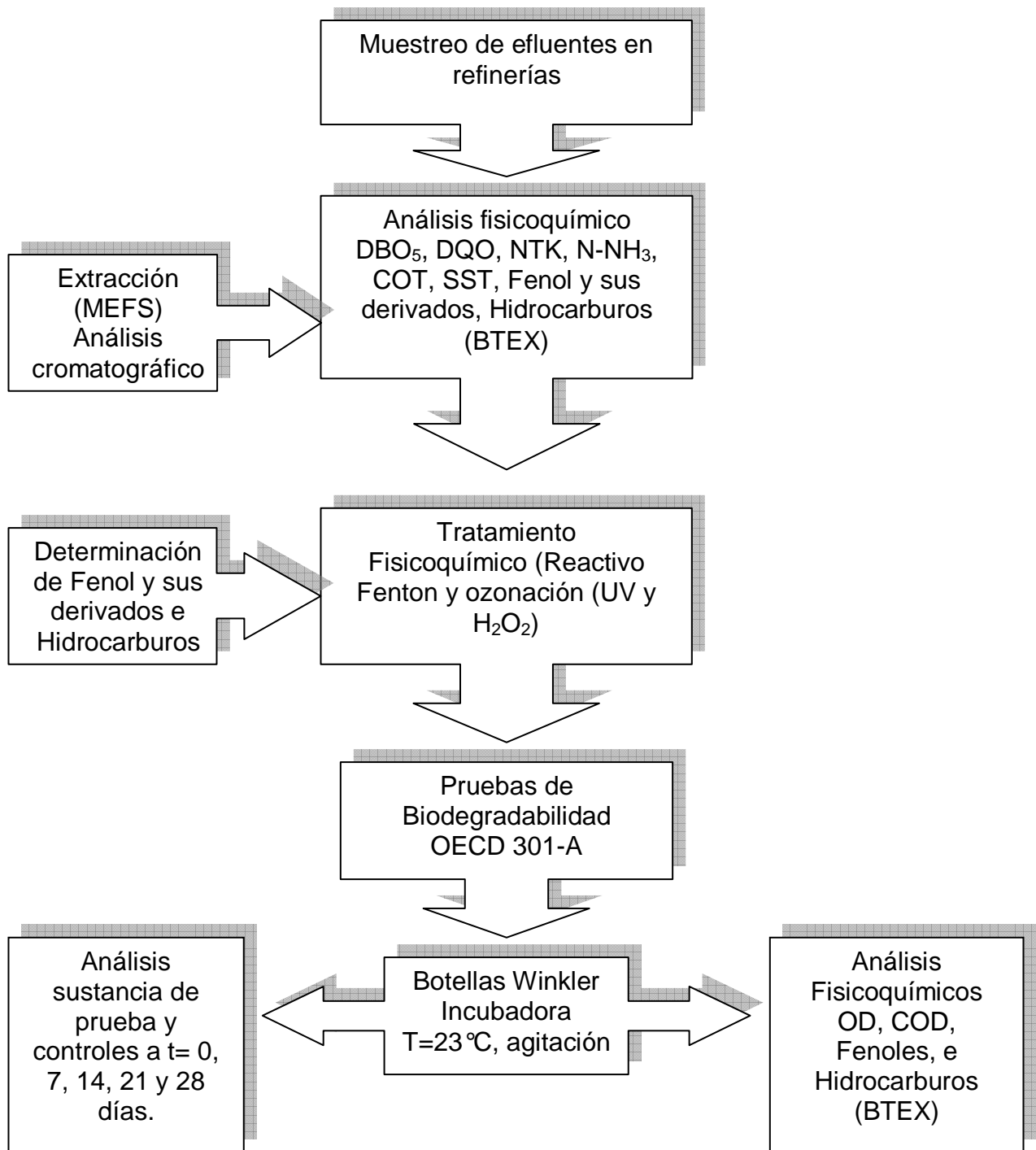


Figura 3.1 Diagrama general de actividades realizadas.

3.2.1 Tratamiento con reactivo Fenton

El tratamiento con reactivo Fenton, se realizó con la metodología clásica de la técnica de prueba de jarras (Figura 3.2) (Eckenfelder, 1989). Para llevar a cabo esta reacción fue necesario ajustar el pH a 3.5 con ácido sulfhídrico 1N y añadir dos reactivos ($\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$), se agregó primero el sulfato ferroso e inmediatamente después, el peróxido de hidrógeno en relación 1:2 y con diferentes dosis de 300 a 700mg/L para determinar las mejores condiciones experimentales, con base en la eliminación de DQO, color y turbiedad, logrando una mejor remoción de los parámetros a una concentración de 700 mg/L. Finalmente, al término de la prueba de jarras se separó el sobrenadante de los floculos para determinar los valores residuales de los parámetros fisicoquímicos: DQO, nitrógeno- NH_3 , nitrógeno total Kjeldhal, color, turbiedad, sólidos suspendidos totales. Además se realizó un análisis de cromatografía para determinar la eficiencia de remoción y mineralización del fenol y sus derivados, así como la presencia de hidrocarburos aromáticos monocíclicos (BTEX).

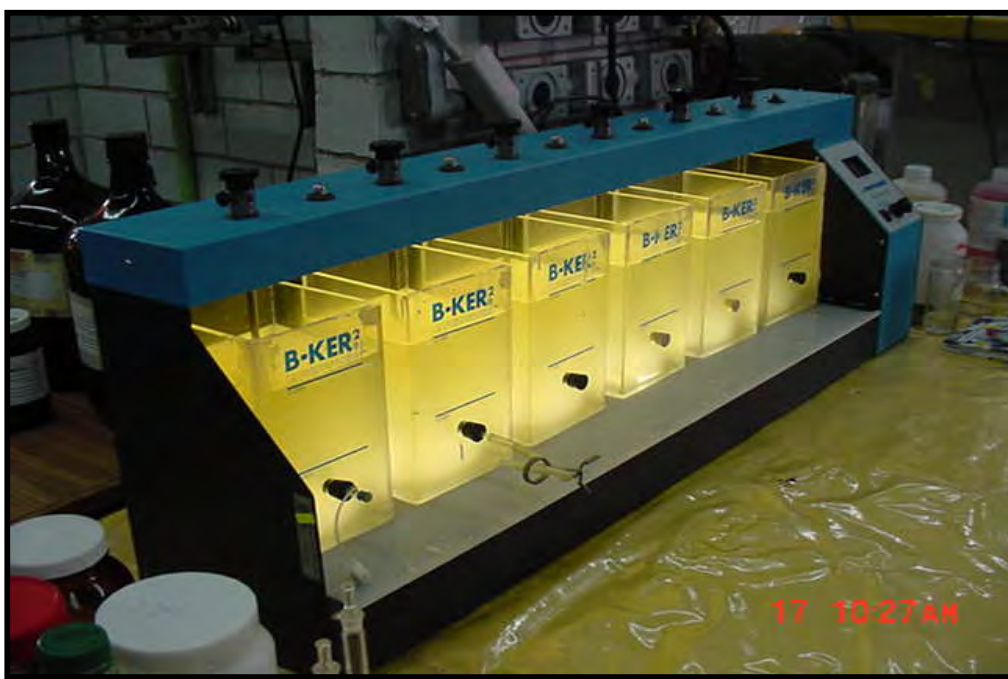


Figura 3.2 Equipo clásico de prueba de jarras.

3.2.2 Tratamiento con ozono

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de tipo batch (Figuras 3.3; 3.4 y 3.5). El reactor de vidrio Pyrex, volumen total del reactor 4L, difusor de gas en forma cilíndrica y

un tamaño de poro de 10 μ m, agitación a una velocidad superior a 800 rpm para asegurar la completa mezcla entre la fase gaseosa y líquida (Espulgas *et al*, 2002; Kusic *et al*, 2006; Shang *et al*, 2007); tubo de cuarzo de 3.5 cm de diámetro exterior para protección de la lámpara de radiación UV, lámpara de mercurio de baja presión con radiación monocromática de UV a 254 nm (T5 L/4/V 6W). El generador de ozono utilizado fue de la marca de IKAL-HA con una capacidad de producción de 1g/L. Se utilizó un tanque de oxígeno y se trabajó con un flujo de gas oxígeno de 2.6 L/min y un voltaje del 70% para asegurar una producción de ozono de 650 mg/h (García, 2008). La concentración del ozono en la alimentación del gas fue medida por la técnica del yoduro de potasio de acuerdo a los Métodos Estándar (APHA, 1992). Para los experimentos con radiación UV se emplearon las siguientes combinaciones: O₃/UV y O₃/UV/H₂O₂ (Shang *et al*, 2007). Se trataron 3L de agua residual la cual se mantuvo a 25 °C, en todos los experimentos.

De acuerdo a un estudio realizado por Rosenfeldt *et al* (2006) en el cual se comparó la eficiencia del radical OH• durante el proceso de ozonación se sugiere una dosis de ozono de 1mg/L por 1mg/L de carbono orgánico disuelto presente en la muestra de agua.

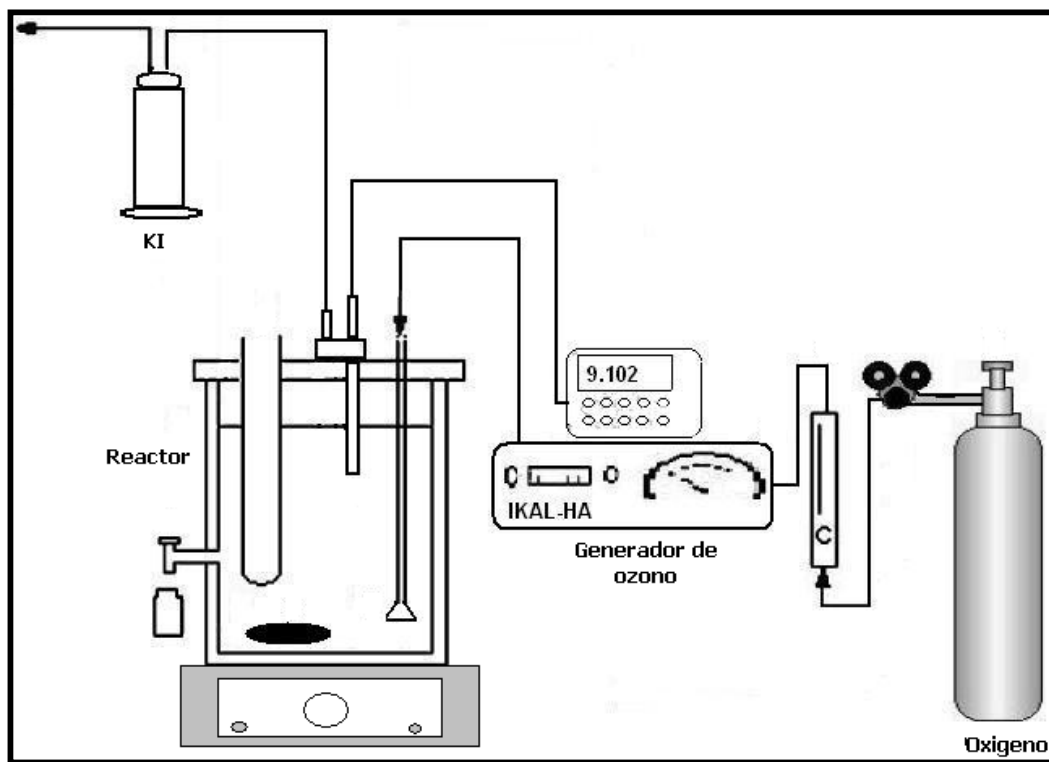


Figura 3.3 Diagrama del sistema de ozonación.

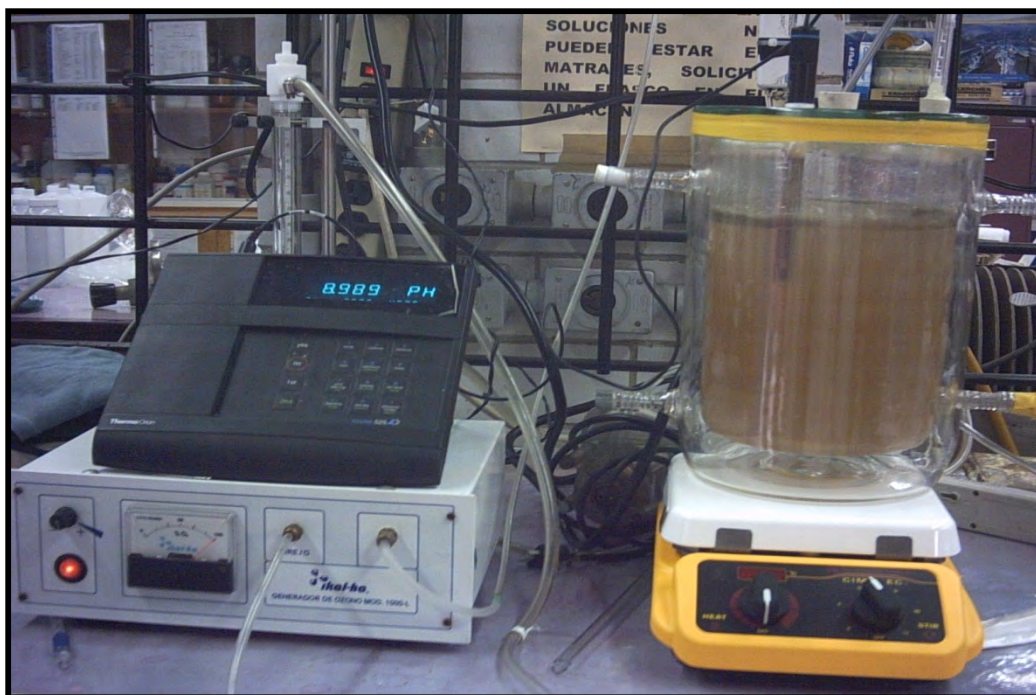


Figura 3.4 Equipo de ozonación.



Figura 3.5 Equipo de ozonación con sistema de radiación UV.

La concentración del fenol se analizó por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas con previa preparación de las muestras. Para complementar el seguimiento de la degradación de compuestos en solución se evaluó la remoción de

carbono orgánico total con la ayuda de un analizador de carbono orgánico total (Figura 3.6). A continuación se describe el procedimiento de preparación de las muestras para el análisis de cromatografía.



Figura 3.6 Analizador de carbono orgánico total (TOC-V CSN Shimadzu).

3.3 Extracción de muestras HS-MEFS

Por la alta polaridad que presentan, para el análisis de fenoles se requiere realizar una reacción de derivatización para transformarlos en compuestos menos polares y así evitar inconvenientes durante la separación por cromatografía de gases. La acetilación con ácido acético anhidro en presencia de hidrógeno carbonato de potasio es uno de los procedimientos de derivatización más usados en muestras acuosas, además de llevarse a cabo en pocos minutos se obtiene una alta eficiencia (Rodríguez *et al*, 2000; Llompart *et al*, 2002). La microextracción en fase sólida (MEFS) es una técnica ampliamente utilizada para la determinación de diferentes compuestos en el análisis ambiental en combinación con cromatografía de gases (GC). La MEFS-derivatización se lleva a cabo *in situ* en muestras acuosas antes o simultáneamente con la extracción (Lambropoulou *et al*, 2007). A continuación se describe el procedimiento para la extracción de fenoles.

En un vial de 50 mL se colocaron 20 mL de muestra, 10 g de cloruro de sodio (NaCl), 400 μ L de ácido acético anhidro y 0.8 g de hidrógeno carbonato de potasio (KHCO_3), el vial es

sellado con una septa PTFE/silicona y un tapón de aluminio. Se introdujo en un baño maría con agua a 25°C con agitación constante a 800 rpm, posteriormente se colocó la fibra 85µm CAR-PDMS en el headspace del vial, la fibra fue expuesta por 60 minutos (Figura 3.7) y posteriormente fue retirada e insertada en el puerto de inyección del cromatógrafo por 5 minutos a una temperatura de 280°C para su desorción antes de su análisis en el cromatógrafo de gases-masas (GC/MSD) (Figuras 3.8 y 3.9). La MEFS es una técnica también usada para analizar compuestos orgánicos semivolátiles de baja polaridad como lo son los hidrocarburos (Doong *et al*, 2000; Menéndez *et al* 2000; Wang *et al*, 2002; Bagheri *et al*, 2007; Sieg *et al*, 2008). En la Figura 3.10 se describe el desarrollo experimental para la técnica MEFS.

Para la extracción de hidrocarburos aromáticos monocíclicos BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y *o*, *p* y *m*-Xileno) también se utilizó la técnica MEFS. En un vial se colocaron 20 mL de muestra, 10g de cloruro de sodio (NaCl), el vial es sellado con una septa PTFE/silicona y un tapón de aluminio, se introdujo en un baño maría con agua 25°C por 30 minutos con velocidad de agitación de 800 rpm, se coloca la fibra 100µm PDMS en el headspace del vial, se retira y se inserta al inyector por 2 minutos para su desorción y análisis en el cromatógrafo de gases-masas (GC/MSD).

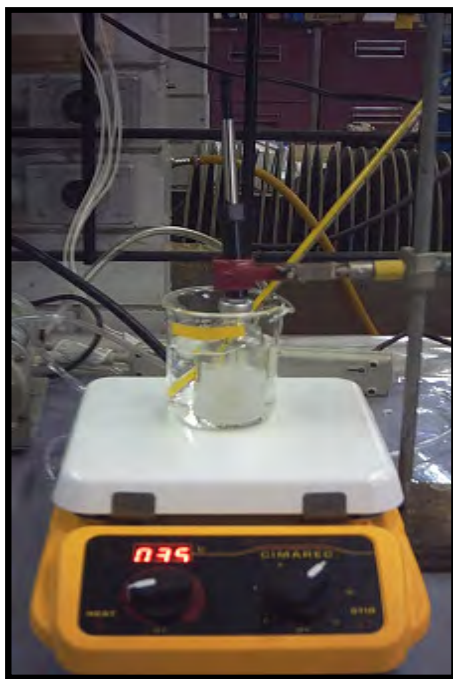


Figura 3.7 Sistema de extracción Headspace-MEFS.



Figura 3.8 Desorción y análisis de compuestos fenólicos e hidrocarburos.

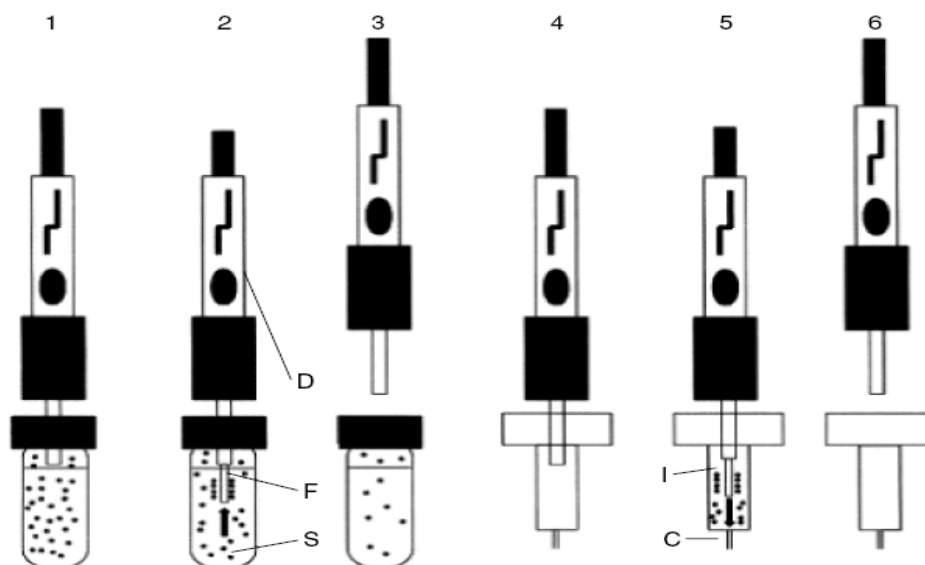


Figura 3.9 Principio de MEFS. 1) Introducción del “holder”/fibra; 2) Exposición de la fibra en el espacio de cabeza vial-muestra; 3) Retiro del holder/fibra; 4) Introducción

en la septa del puerto inyector en el cromatógrafo; 5) Desorción de la fibra y 6) Retiro del “holder”/fibra del puerto inyector.

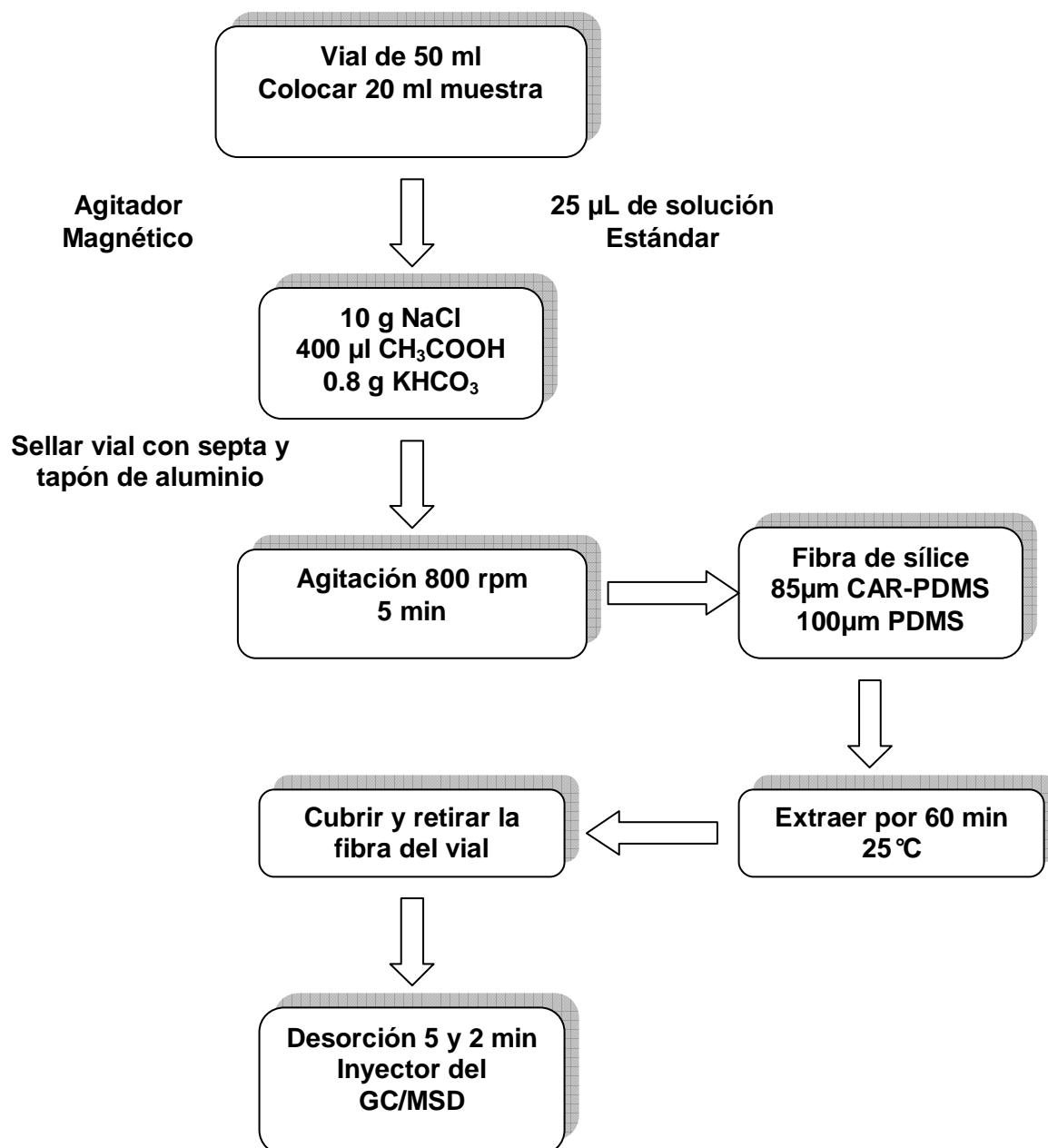


Figura 3.10 Diagrama general de extracción para fenoles e hidrocarburos (BTEX).

Las fibras antes mencionadas deben ser acondicionadas antes de su uso, las condiciones de acondicionamiento están especificadas por el proveedor (Tabla 3.2).

Tabla 3.2 Condiciones de acondicionamiento para las fibras de MEFS (Supelco, 2001).

Fibra	Espesor (µm)	Temperatura de acondicionamiento (°C)	Tiempo de acondicionamiento (h)	pH óptimo de trabajo
CAR-PDMS	85	260	0.5	2-10
PDMS	100	250	1.0	2-11

3.4 Análisis de cromatografía del agua residual

El análisis de cromatografía se realizó con base en los criterios establecidos por los métodos analíticos USEPA Método 604, 8041 para la determinación de fenoles y sus derivados, los cuales incluyen a los principales componentes fenólicos presentes en sosas gastadas (Berné y Cordonnier, 1995). Para la determinación de hidrocarburos de tipo bencénico (BTEX) se utilizó el método 8260B para aguas residuales municipales e industriales. Para la identificación y cuantificación de los componentes se utilizó un sistema acoplado de cromatografía de gases/espectrometría de masas (CG/MSD) para fenoles y sus derivados, así como para hidrocarburos, esta metodología ha resultado ser una herramienta analítica muy eficiente para el análisis de compuestos orgánicos, además es posible registrar sustancias en el nivel de picogramos. En el Anexo A se muestran las características físicas de los compuestos fenólicos e hidrocarburos, respectivamente, que se analizaron.

El análisis de cromatografía se realizó en un cromatógrafo de gases Agilent 7890A acoplado a un espectrómetro de masas 5975C, con las siguientes características experimentales para fenoles e hidrocarburos (Tabla 3.3 y 3.4):

Tabla 3.3 Condiciones de extracción, identificación y cuantificación de fenoles con un sistema GC/MSD.

Contaminantes:	Fenol, <i>o</i> -cresol, <i>p</i> -cresol, <i>m</i> -cresol 2,4-Xilenol, 3,4-Xilenol, 3,5-Xilenol, catecol, resorcinol e hidroquinona.
Método de extracción:	MEFS-Headspace
Técnica analítica:	Cromatografía de gases
Detector:	Detector Selectivo de Masas (DSM)

FENOLES	
MEFS	
Muestra	20 mL (vial de 50 mL)
Fibra	85 CAR-PDMS
Extracción	Headspace, 60 min., baño maría a 25 °C, agitación a 800 rpm, 400 µL de ácido acético anhidro, 0.8g de KHCO ₃ , 10g de NaCl
Desorción	5 min. a 280 °C
Matriz	Agua residual cruda y tratada de refinería
CG 7890A	
Temperatura de inyección	280 °C
Detector de temperatura	280 °C
Gas portador	He 99.999% (ultra alta pureza)
Columna	DB5-MS 30 m x 0.25mm ID x 0.25µm film
Inyección	Desorción SPME
Puerto de inyección	Splitless por SPME
Flujo en columna	1 mL/min.
Gas saver	20 mL/min.
Tiempo de retardo (solvent delay)	3 min.
Programa de temperatura del horno	60 °C (2min.), 115 °C a 15 °C/min (5min.), 150 °C a 3 °C/min (2 min.) Tiempo: 24.33 min.
MSD 5975	
Tune	Autone
Voltaje del multiplicador	70 eV
Modo de lectura	SCAN
Rango del Scanner	35 m/z-300 m/z

Tabla 3.4 Condiciones experimentales para el análisis GC/MSD de hidrocarburos (BTEX).

Contaminantes: Benceno, Tolueno, Etilbenceno, *o*, *p* y *m*-Xileno
Método de extracción: MEFS-Headspace
Técnica analítica: Cromatografía de gases
Detector: Detector de Selectivo de Masas

HIDROCARBUROS	
MEFS	
Muestra	20 mL (vial de 50 mL)
Fibra	100 CAR-PDMS
Extracción	Headspace, 60 min., baño maría a 25 °C, agitación a 800 rpm, 10g de NaCl
Desorción	2 min. a 260 °C
Matriz	Agua residual cruda y tratada de refinería
CG 7890A	
Temperatura de inyección	250 °C
Detector de temperatura	260 °C
Gas portador	He 99.999% (ultra alta pureza)
Columna	HP-INNOWAX 30 m x 0.25mm ID x 0.25µm film
Inyección	Desorción SPME
Puerto de inyección	Splitless por SPME
Flujo en columna	0.8 mL/min.
Gas saver	20 mL/min.
Tiempo de retardo (solvent delay)	1 min.
Programa de temperatura del horno	40 °C (5min.), 120 °C a 15 °C/min (0min.). Tiempo: 10.33 min.
MSD 5975	
Tune	Autone
Voltaje del multiplicador	70 eV
Modo de lectura	SCAN
Rango del Scanner	35 m/z-300 m/z

3.5 Evaluación de biodegradabilidad

Los efluentes obtenidos en ambos procesos de oxidación avanzada, fueron sometidos a una evaluación de biodegradabilidad mediante una prueba estandarizada. La prueba estandarizada que se aplicó fue la prueba de biodegradabilidad aerobia rápida OECD 301-A (1992) "Disminución de Carbono Orgánico Disuelto". Las soluciones de prueba se prepararon de acuerdo a lo establecido por la OECD 301-A con un medio mineral a pH 7. Las muestras se colocaron en botellas Winkler se introdujeron en una incubadora orbital a 23°C con agitación constante (Figura 3.11).



Figura 3.11 Incubadora orbital.

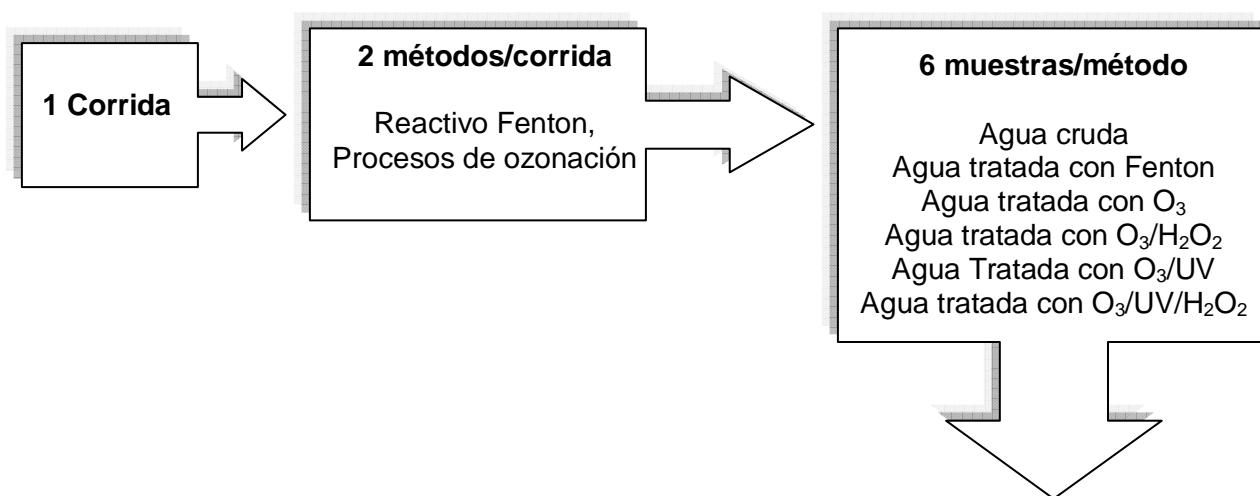
Cabe mencionar que se prepararon las soluciones para cada efluente obtenido (agua cruda, agua tratada con el reactivo Fenton y agua tratada con ozono con sus diferentes combinaciones). Para tener un buen control de los resultados se preparó por duplicado cada solución y se realizó el análisis en tiempos preestablecidos (0, 7, 14, 21 y 28 días) para obtener mayor información sobre el proceso de biodegradación. La concentración de carbono orgánico disuelto se determinó con la ayuda de un Analizador TOC-V CSN de la marca Shimadzu, filtrando la muestra a través de un filtro con tamaño de poro de 0.45 μm para asegurarse que efectivamente se estaba determinando la parte disuelta. Con los

resultados obtenidos se calculó el porcentaje de remoción de materia orgánica disuelta alcanzado al final de la prueba en cada efluente y punto de control.

En la tabla 3.5 se presenta la descripción y cantidad de botellas que fueron utilizadas en la prueba de biodegradabilidad. En la figura 3.12 se describe las actividades realizadas durante las pruebas de biodegradabilidad.

Tabla 3.5 Composición de las soluciones preparadas para el estudio de biodegradabilidad.

Número de botellas	Solución	Composición
4	Control de procedimiento	6 mL de acetato de sodio 120 mL de inóculo 1154 mL de medio mineral
4	Control de inóculo	120 mL de inóculo 1080 mL de medio mineral
4	Sustancia de prueba	120 mL de inóculo 396 mL de la sustancia de prueba 764 mL de medio mineral
4	Control de toxicidad	6 mL de acetato de sodio 120 mL de inóculo 396 mL de sustancia de prueba 758 mL de medio mineral
4	Control de adsorción	120 mL de inóculo 396 mL de sustancia de prueba 760 mL de medio mineral 1.6 mL de HgCl ₂
4	Control de degradación abiótica	396 mL de sustancia de prueba 8824 mL de medio mineral 1.6 mL de HgCl ₂



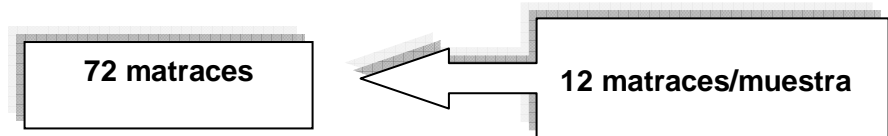


Figura 3.12 Diagrama de actividades para la prueba de biodegradabilidad.

3.6 Diseño de Experimentos

Con el fin de optimizar el tiempo de experimentación y obtener una mayor información a partir del menor número de experimentos, es importante realizar un método estadístico de diseño de experimentos. El diseño de experimentos es una herramienta de importancia en el ámbito de la ingeniería para mejorar el desempeño de un proceso. La aplicación de las técnicas de un diseño experimental en las fases iniciales de un proceso permite mejorar el rendimiento del mismo, así como determinar las variables que tienen mayor influencia en la variable de respuesta (Montgomery, 2004).

De acuerdo a esta metodología se trabajó con un método de diseño de experimentos “Superficie de Respuesta”, el cual se basa en el principio de que el efecto sobre un resultado experimental provocado por la combinación de varias variables puede ser previsto por los resultados obtenidos con experimentos realizados con valores extremos de estas variables. Para realizar el diseño experimental se seleccionó un modelo lineal del tipo 2^K , en el que K representa el número de variables a estudiar. Para un diseño experimental con 2 variables para el caso del tratamiento con reactivo Fenton, el diseño factorial que tiene dos factores, A y B, y cada uno se corre a dos niveles, alto (+) y bajo (-). Una réplica de este diseño experimental requiere de $2^2 = 2 \times 2 = 4$ observaciones (n). Para un diseño experimental con 3 variables para el caso del proceso de ozonación, el diseño factorial que tiene tres factores, A, B y C, y cada uno se corre a dos niveles, alto (+) y bajo (-). Una réplica de este diseño experimental requiere de $2^3 = 2 \times 2 \times 2 = 8$ observaciones (n). Para este trabajo los factores fueron pH y relación molar; los niveles (bajo y alto) para pH fueron 3 y 9, respectivamente, mientras que para la relación molar fue 1:1 y 1:2. En la tabla 3.6 y 3.7 se muestran las variables que se utilizaron para elaborar el diseño experimental de acuerdo al modelo lineal 2^K .

Tabla 3.6 Diseño factorial con réplica, para los diferentes procesos de ozonación en el agua residual proveniente de refinería.

No.	Replica	pH	Relación molar
1	1	9	1:2
2		3	
3		9	
4		3	
1	2	9	1:2
2		3	
3		9	
4		3	

La variable de respuesta puede ser definida como la cantidad de materia orgánica presente al final del experimento (mg/L de fenol y sus derivados).

Se realizó un análisis estadístico para comprobar si existían diferencias significativas en la remoción de fenol y sus derivados para cada tratamiento. Se seleccionó la prueba de Bartlett por ser un procedimiento muy utilizado para evaluar la igualdad o desigualdad entre varianzas, que fue realizado a partir de las siguientes hipótesis.

H_0 : Cruda = Fenton = Ozono = 0 es decir, no existen diferencias entre los tratamientos

H_1 : Cruda \neq Fenton \neq Ozono \neq 0 es decir, al menos uno de los tratamientos es diferente

Con lo cual se requiere decidir si los tratamientos son iguales estadísticamente en cuanto a sus medias, frente a la alternativa de que al menos dos de ellos sean diferentes. Se asignó un 95% de confianza, $\alpha=0.05$. De acuerdo al valor obtenido para el estadístico de prueba para la hipótesis (χ^2_0) se rechazará la hipótesis nula cuando χ^2_0 es más grande que $\chi^2_{(\alpha, k-1)}$, por lo tanto se aceptará la hipótesis alternativa en donde al menos un tratamiento es diferente. Para determinar que tratamiento tiene diferencias significativas, se utilizó la prueba de intervalos múltiples de Duncan; un procedimiento ampliamente usado para comparar los pares de medias. De esta manera se pueden estimar intervalos significativos con los que se realizan comparaciones entre las medias de cada tratamiento y se determinan las parejas de tratamientos que tienen diferencias significativas (Montgomery, 2004; Gutiérrez y De la Vara, 2008).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se mostrarán los resultados experimentales, con sus análisis respectivos. Se presentan los resultados correspondientes de cada una de las etapas involucradas para cada proceso de oxidación avanzada, así como la caracterización del agua residual a tratar.

4.1 Caracterización de efluentes

4.1.1 Efluente final de lagunas de estabilización

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de cinco diferentes efluentes acuosos finales de refinería, los cuales se obtuvieron a la salida de la laguna de estabilización. En la tabla 4.1 se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica al agua residual cruda y tratada procesos de oxidación avanzada como lo son el Reactivo Fenton y la ozonación. Para PEMEX-Refinación la calidad de agua tratada que es utilizada en sus unidades de recuperación de condensados (UDA) y en torres de enfriamiento debe cumplir con cierta especificación. En la tabla 4.2 se menciona la calidad especificada por PEMEX-Refinación para el suministro de agua a utilizar.

De acuerdo a los resultados obtenidos, los efluentes acuosos finales no cumplen con la especificación requerida por PEMEX-Refinación en cuanto a fenoles para ser considerada para reúso en algún proceso y/o servicio.

Tabla 4.1 Análisis fisicoquímico del agua residual cruda y tratada de cinco efluentes finales de refinería.

Parámetro	Unidad	AR Cruda	Reactivo Fenton	Ozono (O ₃)
pH		7.0	3.5	9.0
Color Real	Pt-Co	550	0	120
N-Tot Kjeldahl	mg/L	89	75	79
N- NH ₃	mg/L	58	14	17
DQO	mg/L	499	198	205
SST	mg/L	112	15	18
Fenoles	mg/L	3.8	0.2	0.2
Sulfuros	mg/L	0.4	0.02	0.03

A) Refinería "Héctor R. Lara Sosa". Cadereyta, Nuevo León

Parámetro	Unidad	AR Cruda	Reactivo Fenton	Ozono (O ₃)
pH		7.2	3.5	9.0
Color Real	Pt-Co	550	0	310
N-Tot Kjeldahl	mg/L	41	28	30
N- NH ₃	mg/L	18	18	12
DQO	mg/L	679	308	442
SST	mg/L	52	15	18
Fenoles	mg/L	2.5	0.4	0.9
Sulfuros	mg/L	0.2	0.01	0.1

B) Refinería "Miguel Hidalgo". Tula, Hidalgo

Parámetro	Unidad	AR Cruda	Reactivo Fenton	Ozono (O ₃)
pH		6.8	3.5	9.0
Color Real	Pt-Co	550	110	250
N-Tot Kjeldahl	mg/L	37	32	36
N- NH ₃	mg/L	20	18	16
DQO	mg/L	263	100	203
SST	mg/L	56	50	36
Fenoles	mg/L	2.3	0.7	0.9
Sulfuros	mg/L	0.2	0.03	0.09

C) Refinería "Antonio M. Amor". Salamanca, Guanajuato

Parámetro	Unidad	AR Cruda	Reactivo Fenton	Ozono (O ₃)
pH		10.5	3.5	9.1
Color Real	Pt-Co	550	180	360
N-Tot Kjeldahl	mg/L	88	72	76
N- NH ₃	mg/L	38	27	28
DQO	mg/L	585	147	305
SST	mg/L	48	30	25
Fenoles	mg/L	5.3	3.1	1.2
Sulfuros	mg/L	0.1	0.06	0.1

D) Refinería "Gral. Lázaro Cárdenas del Río". Minatitlan, Veracruz

Parámetro	Unidad	AR Cruda	Reactivo Fenton	Ozono (O ₃)
pH		7.3	3.5	9.2
Color Real	Pt-Co	550	0	115
N-Tot Kjeldahl	mg/L	182	174	146
N- NH ₃	mg/L	80	72	61
DQO	mg/L	257	80	130
SST	mg/L	44	6	35
Fenoles	mg/L	2.8	0.3	0.4
Sulfuros	mg/L	0.3	0.03	0.03

E) Refinería "Antonio M. Amor". Salina Cruz, Oaxaca

Tabla 4.2 Especificaciones del agua tratada para Refinería (Pérez, 2003).

Parámetro	Unidad	Agua de repuesto a torres de enfriamiento	Agua de suministro a UDA
pH		6.8-7.8	6.8-7.8
Color Real	(UPt-Co)	15 máx.	15 máx.
N-Tot Kjeldalh	(mg/L)	5.0 máx.	1.0 máx.
N- NH ₃	(mg/L)	2.0 máx.	1.0 máx.
DQO	(mg/L)	30 máx.	30 máx.
SST	(mg/L)	10 máx.	10 máx.
Fenoles	(mg/L)	0.1 máx.	0.1 máx.
Sulfuros	(mg/L)	1.0 máx.	1.0 máx.

4.1.2 Efluente de separadores API

Se realizó un segundo muestreo en el cual se obtuvo un efluente, que de acuerdo a comentarios de personal de la refinería es un efluente con problemas de fenoles, este se obtuvo a la salida de los separadores API. Se llevó a cabo un análisis fisicoquímico del mismo. En la tabla 4.3 se muestran los resultados. De acuerdo a los valores obtenidos en cuanto a la presencia de fenoles se decidió trabajar con este efluente de refinería y el cual se sometió a diferentes procesos de oxidación avanzada.

Tabla 4.3 Análisis fisicoquímico del efluente acuoso final, separadores API.

Parámetro	Unidad	Agua Cruda
pH		9.3
Turbidez	UTN	37
Color Real	Pt-Co	>550
N-Tot Kjeldahl	mg/L	173
N- NH ₃	mg/L	7.0
DQO	mg/L	859
DBO ₅	mg/L	210
SST	mg/L	77
COT	mg/L	179
Sulfuros	mg/L	0.3
Fenoles totales	mg/L	42

Para la identificación y cuantificación de compuestos fenólicos e hidrocarburos aromáticos monocíclicos presentes en este efluente se realizó un análisis de cromatografía acoplado a espectrometría de masas para la identificación de compuestos específicos. En la tabla 4.4 se enlistan los compuestos fenólicos que se identificaron en el efluente acuoso final obtenido de los separadores API.

Tabla 4.4 Compuestos fenólicos en el efluente acuoso final, separadores API.

Tiempo Retención	Compuesto	Concentración (mg/L)
3.796	Fenol	10
5.585	2-metil fenol (<i>o</i> -cresol)	6.0
5.842	3-metil fenol (<i>m</i> -cresol)	0.2
5.947	4-metil fenol (<i>p</i> -cresol)	4.0
9.645	2,4 dimetil fenol	0.7
9.759	3,5 dimetil fenol	1.5
10.649	3,4 dimetil fenol	2.2

En la figura 4.1 se presenta el cromatograma obtenido a las condiciones óptimas de análisis de los analitos de interés. En la tabla 4.5 se enlistan algunos compuestos derivados del fenol que también fueron identificados durante el análisis de cromatografía pero que no fueron de interés para este estudio.

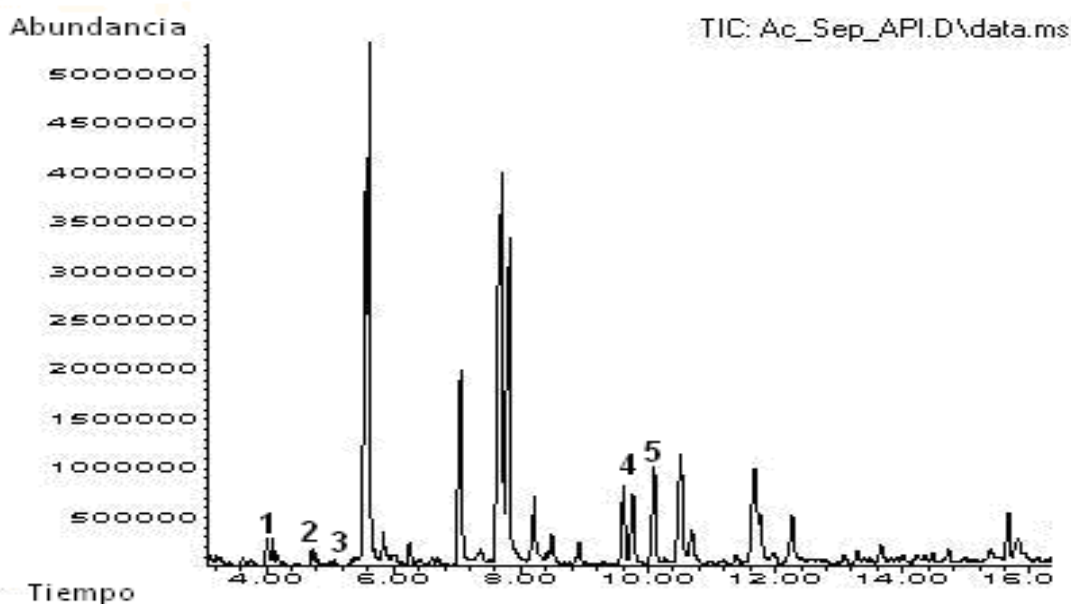


Figura 4.1 SPME/GC/MSD. 1) Fenol, 2) *o*, *m*-cresol, 3) *p*-cresol, 4) 2,4 y 3,5 dimetilfenol, 5) 3,4 dimetilfenol del efluente acuoso de separadores API.

Tabla 4.5 Compuestos derivados del fenol en el efluente acuoso final, separadores API.

Tiempo retención	Compuesto
8.920	2-etil fenol
9.610	2,5 dimetil fenol
9.619	2,3 dimetil fenol
10.020	3-etil fenol
10.093	3 etil fenol
13.263	3-propil fenol
13.644	2,3,5 trimetil fenol

En este trabajo de investigación también se identificaron y cuantificaron hidrocarburos aromáticos como benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX). En la tabla 4.6 se enlistan los hidrocarburos presentes en el efluente acuoso final que se obtuvo a la salida de los separadores API proveniente de refinería. Cabe mencionar que no se logró la identificación de benceno en las muestras analizadas.

Tabla 4.6 Hidrocarburos aromáticos monocíclicos (BTEX) en el efluente acuoso final, separadores API.

Tiempo Retención	Compuesto	Concentración (µg/L)
2.946	Tolueno	14
5.916	Etilbenceno	2.6
6.192	<i>o, p</i> -xileno	6.7
6.488	<i>m</i> -xileno	6.9

En la figura 4.2 se observa el cromatograma obtenido en la identificación de hidrocarburos aromáticos monocíclicos en las condiciones óptimas determinadas.

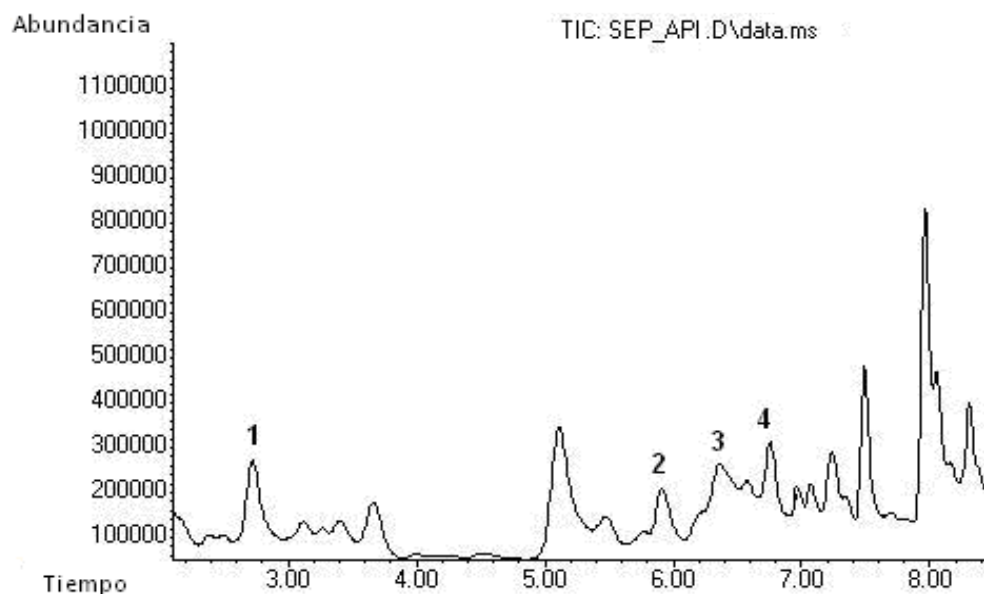


Figura 4.2 SPME/GC/MSD. 1) Tolueno, 2) Etilbenceno, 3) *o, p*-Xileno, 4) *m*-xileno, del efluente acuoso final de separadores API.

4.1.3 Efluente final de la desorción de aguas amargas (agua desflemada)

Con el fin de realizar pruebas con un modelo eficiente de refinerías, se planteó la alternativa de un tercer muestreo en el cual se obtuvieron muestras provenientes de la desorción de aguas amargas (sour water stripper, a este efluente se le conoce con el nombre de agua desflemada).

En la tabla 4.7 se observan los resultados obtenidos en el análisis fisicoquímico realizado al agua desfleada.

Tabla 4.7 Análisis fisicoquímico del agua desfleada.

Parámetro	Unidad	Agua Cruda
pH		8.3
Turbidez	UTN	0.01
Color Real	Pt-Co	90
N-Tot Kjeldahl	mg/L	60
N- NH ₃	mg/L	40
DQO	mg/L	718
SST	mg/L	4.0
COT	mg/L	126
Sulfuros	mg/L	0.04

Para la identificación y cuantificación de compuestos fenólicos se realizó un análisis de cromatografía, de acuerdo a la descripción incluida en el capítulo de metodología. En la figura 4.3 se presenta el cromatograma de los compuestos fenólicos identificados en el efluente del agua desfleada. En la tabla 4.8 se enlistan los compuestos fenólicos identificados.

Tabla 4.8 Compuestos fenólicos presentes en el agua desfleada.

Tiempo Retención	Compuesto	Concentración (mg/L)
3.786	Fenol	201.3
5.417	2-metil fenol (<i>o</i> -cresol)	64.6
5.835	3-metil fenol (<i>m</i> -cresol)	8.2
7.643	4-metil fenol (<i>p</i> -cresol)	2.8
7.249	2,4 dimetil fenol	2.4
7.472	3,5 dimetil fenol	13.7
8.281	3,4 dimetil fenol	4.8

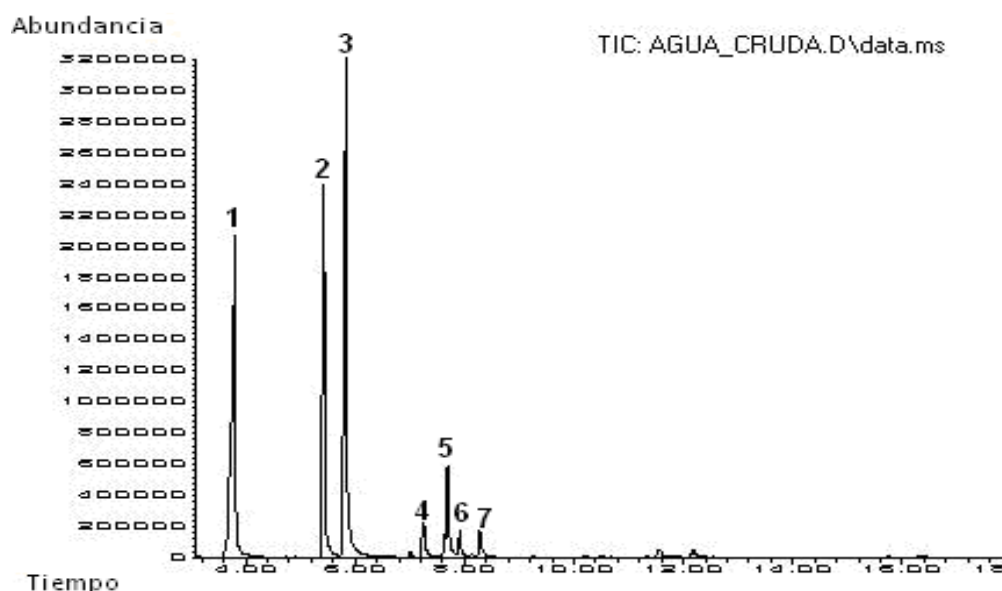


Figura 4.3 SPME/GC/MSD. 1) Fenol, 2) *o*-cresol, 3) *m*-cresol, 4) *p*-cresol, 5) 3,5 dimetilfenol 6) 2,4 dimetilfenol 7) 3,4 dimetilfenol del agua desfleada.

Los hidrocarburos aromáticos monocíclicos (BTEX) que se identificaron en el agua desfleada se enlistan en la tabla 4.9.

Tabla 4.9 Hidrocarburos aromáticos monocíclicos (BTEX) en el agua desfleada.

Tiempo Retención	Compuesto	Concentración (mg/L)
3.285	Tolueno	3.0
5.921	Etilbenceno	0.2
6.643	<i>o</i> , <i>p</i> -Xileno	2.2
6.523	<i>m</i> -xileno	3.6

4.2 Tratamiento con procesos de oxidación avanzada (POA)

4.2.1 Procesos de ozonación

4.2.1.1 Efluente proveniente de los separadores API

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 4.10 y 4.11. En ellas se observan los cambios de concentración (mg/L) en los contaminantes analizados. El efluente acuoso fue sometido a diferentes tratamientos con ozono (O₃) y la combinación de este con radiación UV (O₃/UV) y peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂ y O₃/UV/H₂O₂) para mejorar el proceso, a tiempos seleccionados de 60, 120 y 180 minutos, en un medio ácido y básico (pH 3 y 9, respectivamente). La capacidad del ozono en la oxidación de los contaminantes orgánicos mediante el uso de ataque electrofílico directo en los dobles enlaces, como C=C o anillos aromáticos puede aumentar en presencia de H₂O₂ a través de la generación de OH•.

Tabla 4.10 Concentración de contaminantes en mg/L de los diferentes tratamientos con ozono a pH 3.

Contaminante	Tiempo (min)	O ₃	O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ /UV/H ₂ O ₂
Fenoles	60	13	19	2.4	2.3
	120	12	16	1.6	0.6
	180	9	12	0.5	0.5
DQO	60	565	669	672	981
	120	580	572	635	927
	180	569	548	650	828
Sulfuros	60	0.04	0.03	0.03	0.05
	120	0.03	0.02	0.04	0.03
	180	0.02	0.02	0.02	0.05
COT	60	156	151	110	130
	120	141	151	119	126
	180	140	158	141	123

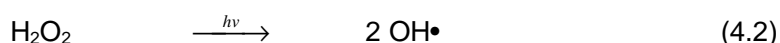
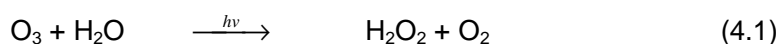
Tabla 4.11 Concentración de contaminantes en mg/L de los diferentes tratamientos con ozono a pH 9.

Contaminante	Tiempo (min.)	O ₃	O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ /UV/H ₂ O ₂
Fenoles	60	9.0	5.0	0.6	0.7
	120	2.0	1.1	0.5	0.4
	180	1.0	0.9	0.4	0.4
DQO	60	641	625	692	676
	120	735	574	635	660
	180	583	574	619	637
Sulfuros	60	0.1	0.1	0.06	0.04
	120	0.08	0.05	0.05	0.02
	180	0.06	0.02	0.05	0
COT	60	137	149	129	132
	120	146	153	127	133
	180	156	155	123	133

Cuando se agrega peróxido de hidrógeno al sistema de ozonación se logra acelerar la descomposición de ozono a la formación de radicales hidroxilo, esto debido a que el peróxido es un ácido débil e inestable, pero un oxidante muy poderoso que al combinarlo con el ozono permite aprovechar los efectos sinérgicos entre ellos, lo que produce una destrucción adicional de la carga orgánica. Con esta combinación se pretendió combinar la oxidación directa del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales OH• con los compuestos fenólicos (Forero *et al*, 2005; Kurniawan *et al*, 2006).

El proceso de ozonación por sí solo no puede transformar compuestos recalcitrantes en CO₂ y H₂O, algunos productos intermedios formados pueden ser tan tóxicos como los

compuestos iniciales. Para completar la oxidación de ozono con los compuestos orgánicos, la radiación UV puede ser empleada. En el proceso O₃/UV, la radiación UV no sólo activa las moléculas de ozono mediante la absorción de la luz UV a 254 nm, si no que también hace que otras moléculas orgánicas sean susceptibles a la oxidación. El paso inicial del mecanismo de radical en este proceso es la fotólisis directa del ozono para producir OH•, como se muestra en las siguientes reacciones (4.1 y 4.2):



La ozonación combinada con radiación ultravioleta (UV) es considerada uno de los procesos más efectivos para la remoción de compuestos orgánicos, la radiación es empleada para aumentar la descomposición de ozono y producir más radicales hidroxilo (Shang *et al*, 2007). Además el mecanismo de reacción de la radiación UV en combinación con peróxido de hidrógeno permite la formación de dos radicales hidroxilo (OH•), siendo una reacción endotérmica en la medida de unos 230kJ/mol (Masschelein, 2002).

En la figura 4.4 se gráfica los porcentajes de remoción para los contaminantes analizados, en la cual se puede observar hasta un 99% para fenoles totales, sin embargo, en la remoción de la DQO y COT se obtuvieron porcentajes bajos, 34% y 22%, respectivamente. Este fenómeno donde se logró una mayor remoción de los fenoles en comparación con la demanda química y carbono orgánico se justifica debido a que los fenoles y sus derivados son un grupo de sustancias susceptibles a la ozonación, productos que se caracterizan por la presencia de un grupo –OH en el anillo aromático, esta característica los hace fuertemente reactivos por el ozono (Forero *et al*, 2005). En un estudio realizado por Gimeno *et al* 2005, en donde se logró una completa remoción de fenol, pero bajos porcentajes de remoción de DQO y COT (35 y 20%, respectivamente), se concluyó que debido a la rápida cinética de reacción entre el ozono y el fenol, la tasa de degradación de fenol observa una cinética de primer orden con respecto a la concentración de fenoles, y la constante cinética aumenta con el pH. En este estudio se propone la presencia de catalizadores homogéneos para mejorar la ozonación, la presencia de estos metales aumenta la eficiencia de remoción de la DQO y COT, en comparación con la ozonación sola; se ha reportado el efecto de algunos metales como el Cerio (Ce³⁺) en la ozonación del fenol, logrando una remoción de COT del 100% en un tiempo de 200 minutos; así como de Fe³⁺ y Al₂O₃ logrando una total mineralización con la ayuda del complejo formado (oxalato de hierro). Hsu *et al* (2007)

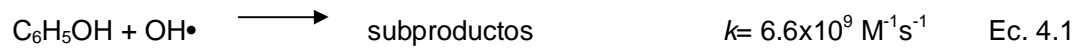
lograron mejorar la remoción de la DQO, hasta un 90% en una solución que contenía 300 mg/L de fenol con un proceso de ozonación en presencia de Calcio (Ca^{2+}). Durante la ozonación en combinación con 714 mg/L de calcio, algunos de los productos intermedios como el ácido maleico y ácido oxálico pudieron combinarse con los iones de calcio para formar sólidos insolubles, por lo que esta combinación resultó ser efectiva en la remoción de la DQO. Se concluyó que el fenol puede ser eliminado de forma efectiva con una alta tasa de utilización de ozono a la vez que es eliminada la DQO en presencia del calcio con base en los resultados obtenidos sobre el efecto del calcio en la ozonación del fenol, los autores determinaron la vía de oxidación la cual comienza con el ataque electrofílico del ozono sobre el fenol para producir catecol y la hidroquinona, que se oxida a la forma 1,2,4-benzenetriol, posteriormente este sufre apertura del anillo aromático por oxidación para formar ácido mucónico, que se oxida a ácido maleico y ácido fumárico. Ambos ácidos orgánicos pueden ser finalmente oxidados a ácido oxálico. El ácido maleico y ácido oxálico pueden reaccionar con iones de calcio para formar sólidos insolubles, estos no son detectables durante la ozonación con Ca^{2+} .

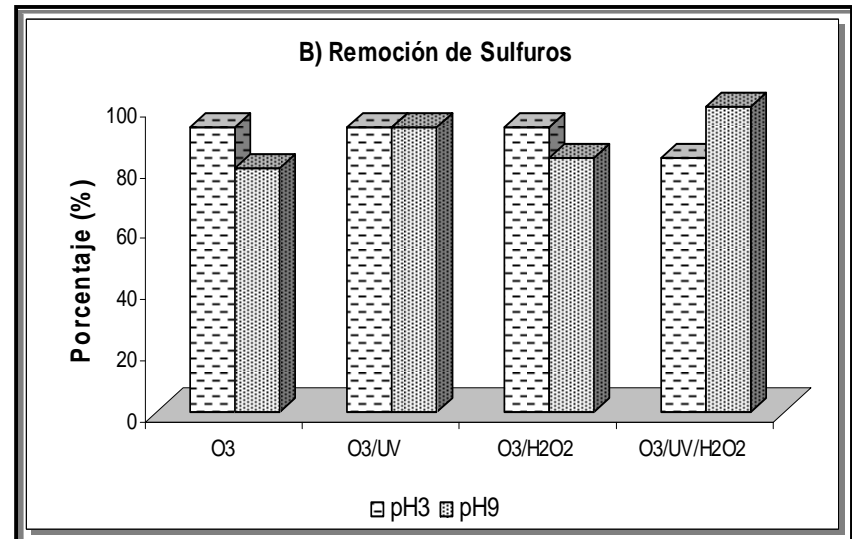
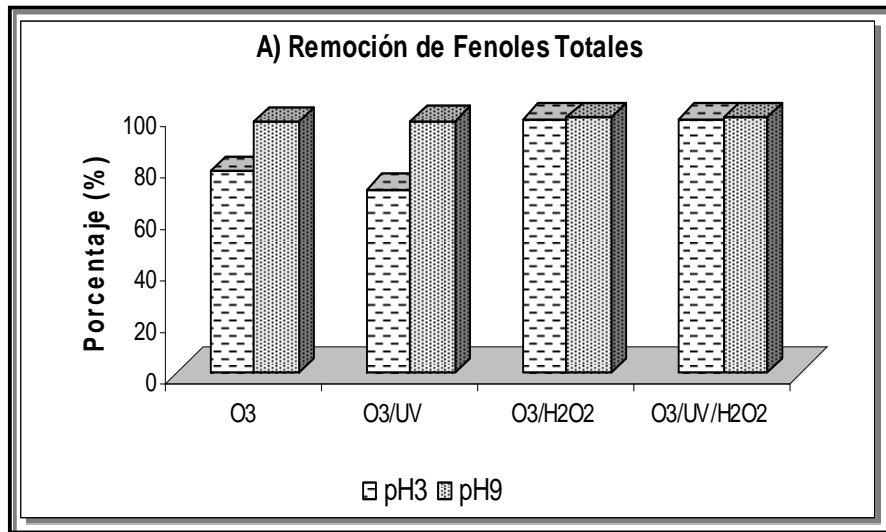
En la figura 4.5 se traza la remoción de fenoles totales con respecto al tiempo (hasta 180 minutos de tratamiento) y la influencia del pH sobre la reacción de oxidación. Como se puede observar en la figura este tipo de reacción tiene un comportamiento muy cercano a una línea para todos los tratamientos y se encuentra una influencia relativamente alta del pH, observando que las reacciones se ven favorecidas cuando se realizan en un medio básico (pH 9), este mecanismo de reacción está apoyado principalmente por la generación del radical hidroxilo (Esplugas *et al*, 2002; Forero *et al*, 2005). Se han realizado estudios en los cuales se ha determinado el tipo de reacción entre el fenol y el ozono, como una reacción de primer orden, sin embargo, no siempre es exacto (Forero *et al*, 2005).

Se evaluó de forma individual el efecto de ozono, incluyendo la combinación con radiación ultravioleta (UV) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), en la remoción de cada uno de los compuestos fenólicos identificados y cuantificados.

En la figura 4.6a se muestra la concentración relativa del fenol con una concentración inicial de 10 mg/L y en la figura 4.6b se observa los porcentajes de remoción en los diferentes procesos de oxidación y su influencia del pH. En las gráficas se puede observar que en un medio alcalino (pH 9) se obtiene una mejor remoción de este contaminante (99%), debido a una reacción rápida y no selectiva del radical hidroxilo ($\text{OH}\bullet$). Este mismo fenómeno se puede observar en la remoción del resto de los compuestos fenólicos de interés en este trabajo de investigación. Kestioglu *et al* 2005, obtuvieron resultados similares cuando

trataron un efluente industrial con ozono en combinación con radiación UV (O_3/UV), en condiciones alcalinas (pH 9) obtuvieron un 99% de remoción de fenoles totales y DQO. En estudios realizados se demostró que la selectividad del ozono hacia los compuestos fenólicos decrece cuando el pH se incrementa, de tal forma que el radical hidroxilo es un oxidante muy potente a pH altos; el fenol puede ser degradado por la formación de radicales hidroxilo ($OH\bullet$) de acuerdo a la siguiente ecuación:





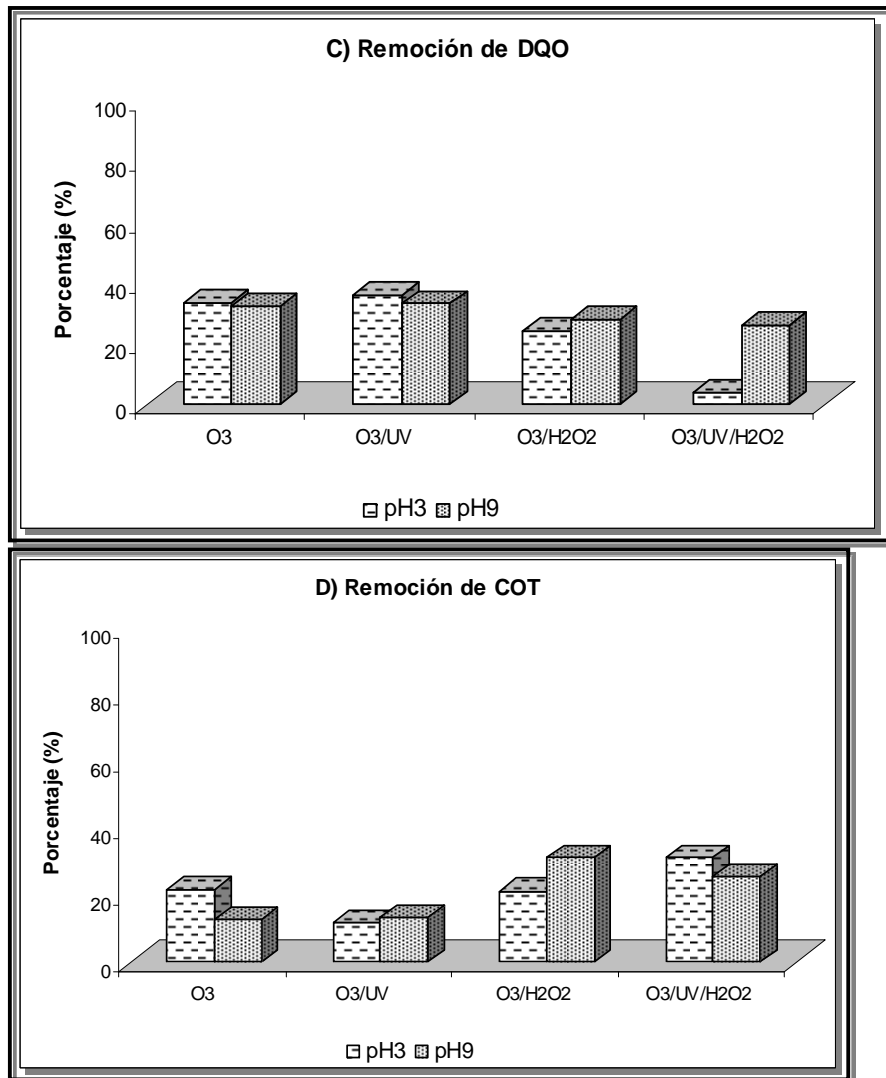


Figura 4.4 Porcentajes de remoción de los contaminantes analizados.

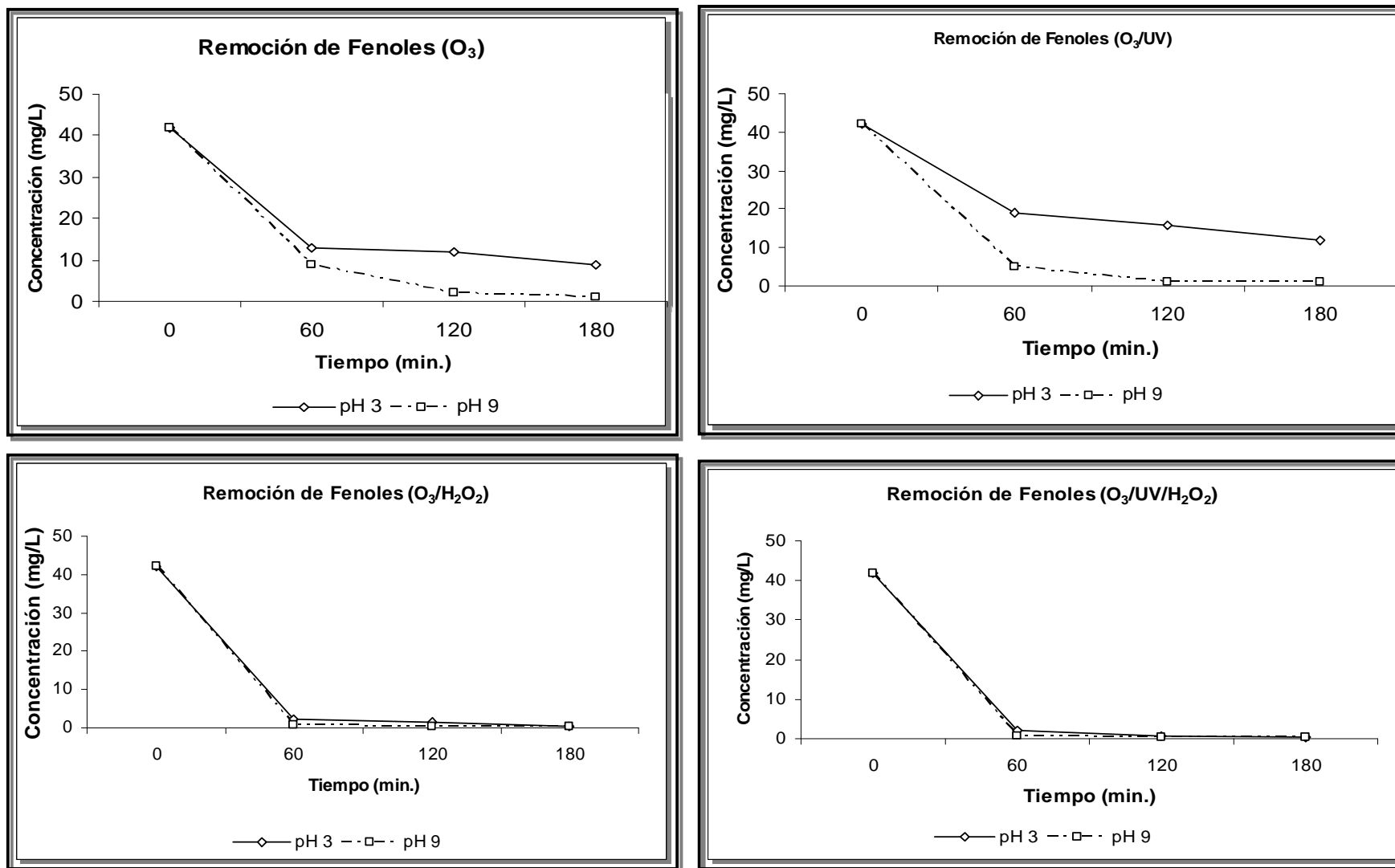


Figura 4.5 Influencia del pH en la disminución de la concentración de fenoles en función del tiempo, mediante ozonación.

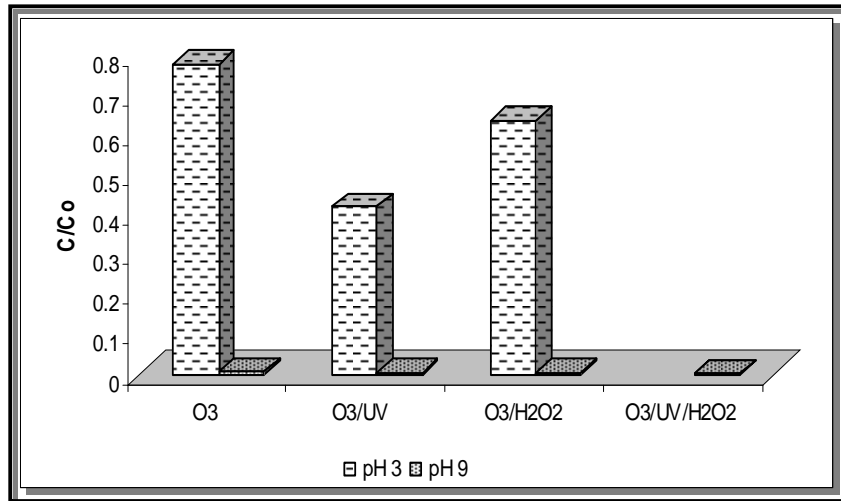


Figura 4.6a Influencia del pH en la concentración relativa de fenol.

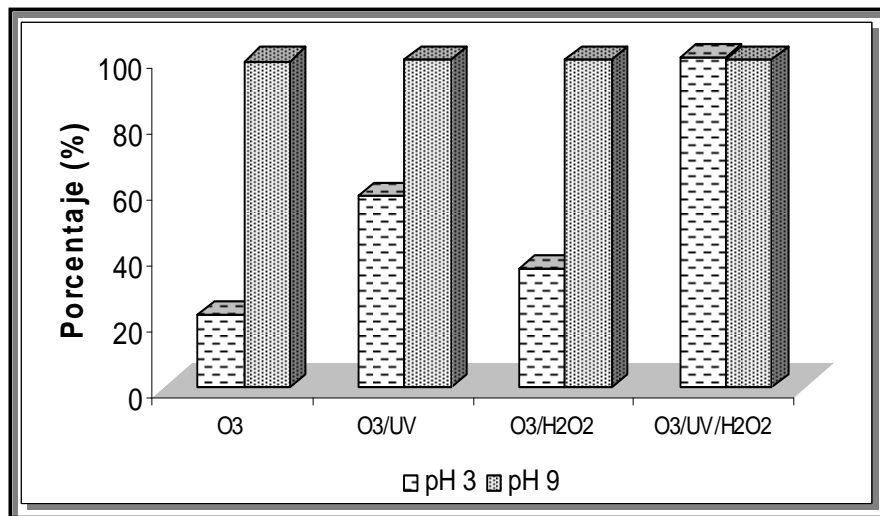
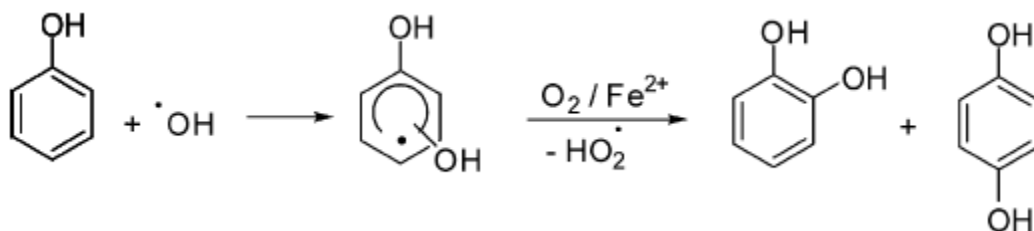


Figura 4.6b Influencia del pH en la remoción de fenol.

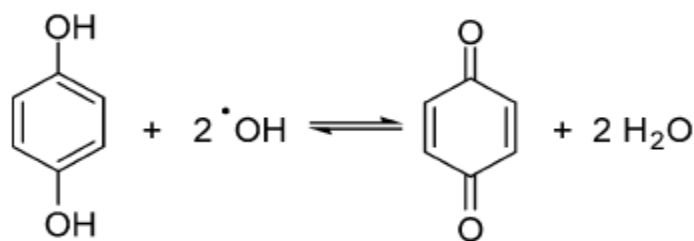
La reacción del fenol con el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) es mucho más rápida que con ozono molecular y favorece la formación de subproductos aromáticos de peso molecular bajo y posteriormente la formación de ácidos orgánicos y por lo tanto una parcial mineralización (Morrison y Boyd 1998; Langlais *et al*, 1991; Kusic *et al*, 2006, Shang *et al*, 2007). Esto se puede demostrar con los estudios realizados por Turhan y Uzman (2008) y Santos *et al* (2002) en el cual se comprueba que al reaccionar el ozono con el fenol a pH 9 hay un primer ataque de la molécula de ozono conduciendo en primer lugar a la formación subproductos hidroxilados *orto*-y *para*- (catecol e hidroquinona), como segundo paso estos compuestos hidroxilados continúan con una oxidación subsecuente a dihidroxibenzeno, pasando después a benzoquinonas. En este paso, no hay diferencias

entre la hidroquinona y el catecol la oxidación de dihidroxilbencenos seguirá la misma ruta de oxidación. Esto dependerá de la influencia de algunas variables como lo son la temperatura, presión de oxígeno; en algunos casos, dependiendo del mecanismo de oxidación empleado, puede ocurrir la oligomerización o reacción de polimerización, formándose compuestos que no pueden ser oxidados, dando lugar a precipitados insolubles. Cabe señalar que las concentraciones de estos compuestos aromáticos pueden alcanzar un máximo, apareciendo por primera vez y luego desapareciendo con el tiempo, produciendo ácidos de cadena corta como maleico, oxálico, fórmico y ácido acético, posteriormente CO_2 y agua que son los productos finales de la oxidación.

Pimentel *et al* (2008) concuerda con lo anterior, indicando que la primera reacción principal es la adición electrofílica de radicales hidroxilo en el anillo aromático, dando lugar a la formación de polihidroxilados derivados del benceno (reacciones 4.3 y 4.4), como la hidroquinona, *p*-benzoquinona y catecol. Como el medio es muy oxidante, la hidroquinona es rápidamente oxidada a 1,4-benzoquinona.



(4.3)

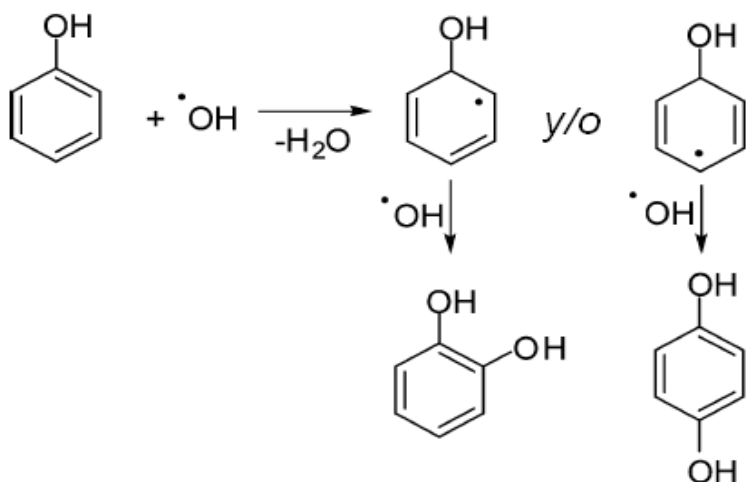


(4.4)

Debido al efecto *orto* y *para* de dirigir el grupo -OH durante la hidroxilación de compuestos aromáticos, el catecol y la hidroquinona son los primeros compuestos aromáticos derivados. Las reacciones de abstracción del átomo de hidrógeno se pueden producir de

forma simultánea, pero sólo con menor tasa de las constantes de velocidad que las de las reacciones de adición electrofílica (reacción 4.5).

La acumulación de la hidroquinona en el medio se puede explicar por su transformación en 1,4-benzoquinona y en paralelo por su hidroxilación o reacciones de mineralización; se ha demostrado que la hidroquinona tiene una mayor tendencia a ser destruida por los radicales hidroxilo en comparación con el 1,4-benzoquinona debido a las constantes de velocidad ($K_{1,4-BQ} = 1.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $K_{HQ} = 1.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).



(4.5)

Siendo uno de los objetivos de este trabajo la identificación y cuantificación de los intermediarios formados (catecol y ácidos carboxílicos) por la apertura del anillo como subproductos de la oxidación de fenol. En el caso del catecol e hidroquinona no se logró su identificación, esto debido a que sus tasas de oxidación son mucho más rápidas que la de fenol. Se han realizado trabajos en los cuales se ha logrado identificar la formación de ácidos carboxílicos como lo son el ácido fumárico, glioxílico, maleico, malónico, pirúvico a partir de la oxidación de la hidroquinona y 1,4-benzoquinona vía oxidación por radicales hidroxilo. Mientras que durante la oxidación del catecol con radicales hidroxilo se forman los ácidos, oxálico, fumárico y succínico (Santos *et al*, 2002; Beltrán *et al*, 2005; Sánchez *et al*, 2007 Pimentel *et al*, 2008) (Figura 4.7).

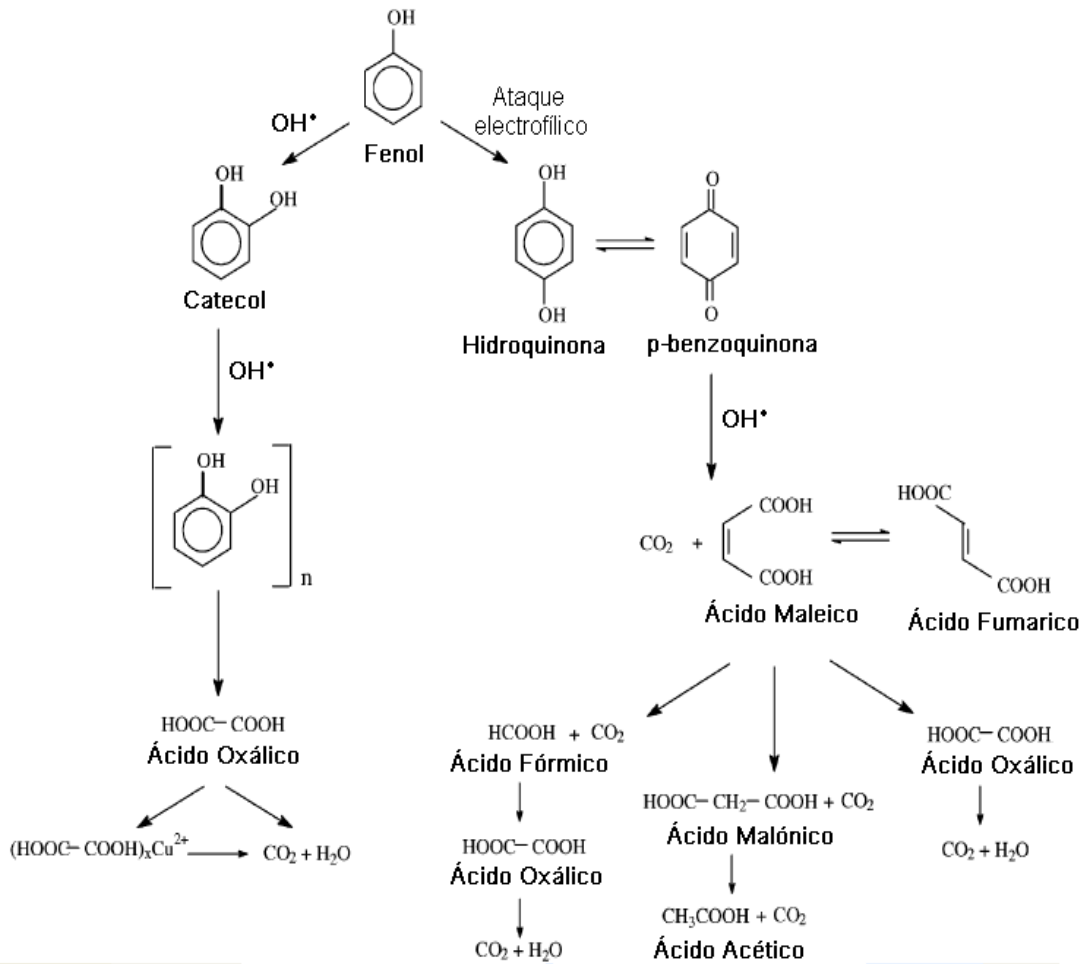


Figura 4.7 Mecanismo de reacción para la oxidación de fenol en fase acuosa (Santos *et al*, 2002).

La oxidación del ozono sigue dos vías: un ataque directo electrofílico de la molécula de ozono a los contaminantes recalcitrantes o de una generación de radicales hidroxilo (OH^\bullet) debido al proceso de descomposición del ozono y seguido por un ataque posterior de los radicales sobre los contaminantes. El pH, tiene una influencia importante en la descomposición del ozono, en un intervalo de pH ácido, el ozono ataca de forma electrofílica-selectiva sobre los compuestos orgánicos que tienen enlaces $\text{C}=\text{C}$ y/o sobre los anillos aromáticos formando ácido carboxílico y aldehídos como productos finales. Sin embargo, cuando son expuestos a un pH de 8 a 9, con la presencia de iones OH^- , el ozono se descompone rápidamente en la forma más reactiva, los radicales hidroxilo (OH^\bullet) que tienen un potencial de oxidación de 2.80 V (Kurniawan *et al*, 2006).

En este trabajo de investigación se demostró esta influencia de pH, es decir, cuando se trabajó en un medio alcalino (pH 9) se lograron mayores porcentajes de remoción, por lo que se puede decir, que el proceso de ozonación puede ser considerado como un proceso de pretratamiento a los procesos biológicos, además de ser versátil en combinación con otras técnicas (Forero *et al*, 2005; Santos *et al*, 2005).

El cresol y sus isómeros son compuestos fenólicos que representan una amenaza para el ambiente, debido a su toxicidad y persistencia en la naturaleza, el cresol y sus isómeros están clasificados de acuerdo a la USEPA como tóxicos a valores de QSAR (quantitative structure-activity relationship) de 12 µg/L. Son diversos los tratamientos disponibles para la destrucción de cresoles en los cuales se incluye a los biológicos, químicos y electroquímicos. De acuerdo a estudios realizados se ha reportado su degradación microbiológica usando *Pseudomonas sp*, la proporción de degradación de los tres isómeros del cresol la cual se reporta en el siguiente orden: *m*>*p*>*o*-cresol (Kavita y Palanivelu, 2005).

En la figura 4.8 a y b se representan los resultados obtenidos en cuanto a la remoción de cada isómero en cada proceso y la influencia del valor de pH. De acuerdo a los resultados obtenidos se logra observar una tendencia similar a los resultados reportados por Kavita y Palanivelu 2005, así con un trabajo realizado por Goi y colaboradores (2004). Esto puede ser explicado por la posición *orto-para* que puede definir la reacción sobre el grupo metil (-CH₃) y el grupo hidroxilo (-OH), entre los isómeros del cresol, cuando el grupo -CH₃ está en posición *meta* con respecto al grupo -OH es más susceptible al ataque del radical hidroxilo OH• debido a que el átomo de carbono es más rico electrofílicamente, mientras que la posición *orto-para* es poco susceptible al ataque, esto da como resultado una rápida mineralización para *m*-cresol comparada con las posiciones *orto-para*. Con respecto a la posición *orto* la proporción de reacción es baja en comparación con la posición *para*, debido a la proximidad del grupo metil (-CH₃) con el grupo hidroxilo (-OH), este acercamiento inhibe de forma estioquímica el ataque del radical hidroxilo OH• (Morrison y Boyd, 1998; Goi *et al*; 2004; Kavita y Palanivelu, 2005).

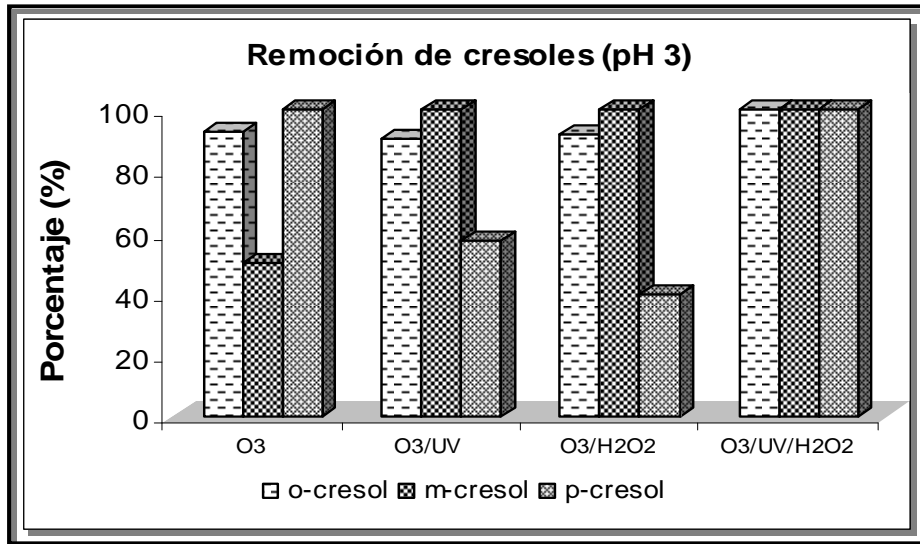


Figura 4.8a Remoción de los tres isómeros del cresol a pH 3.

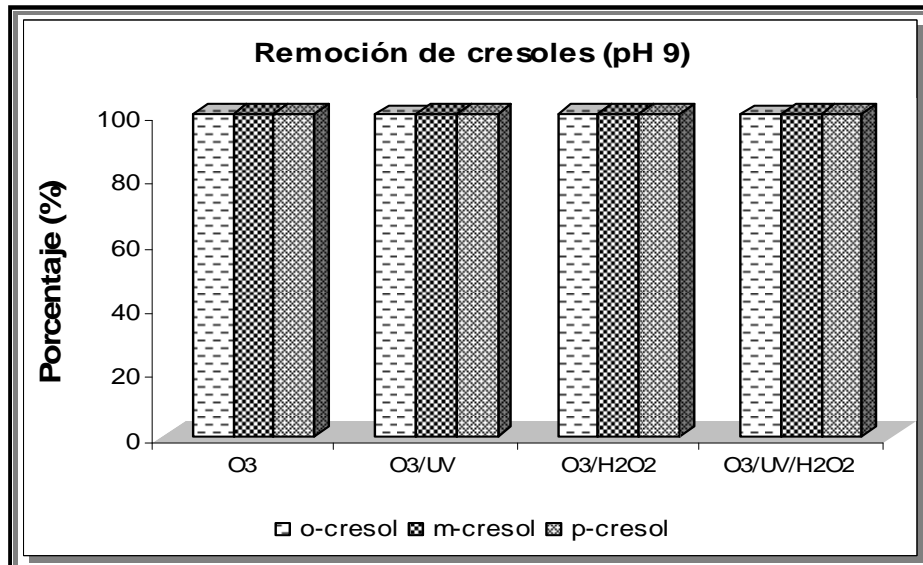


Figura 4.8b Remoción de los tres isómeros del cresol a pH 9.

El efecto antes mencionado se observa en la figura 4.9, en donde el *o*-cresol persiste después de ser tratado a pH 3, sin embargo, se logra una mejor remoción a pH básico cuando el efluente fue tratado con ozono solo, en la combinación con radiación UV-peróxido de hidrógeno.

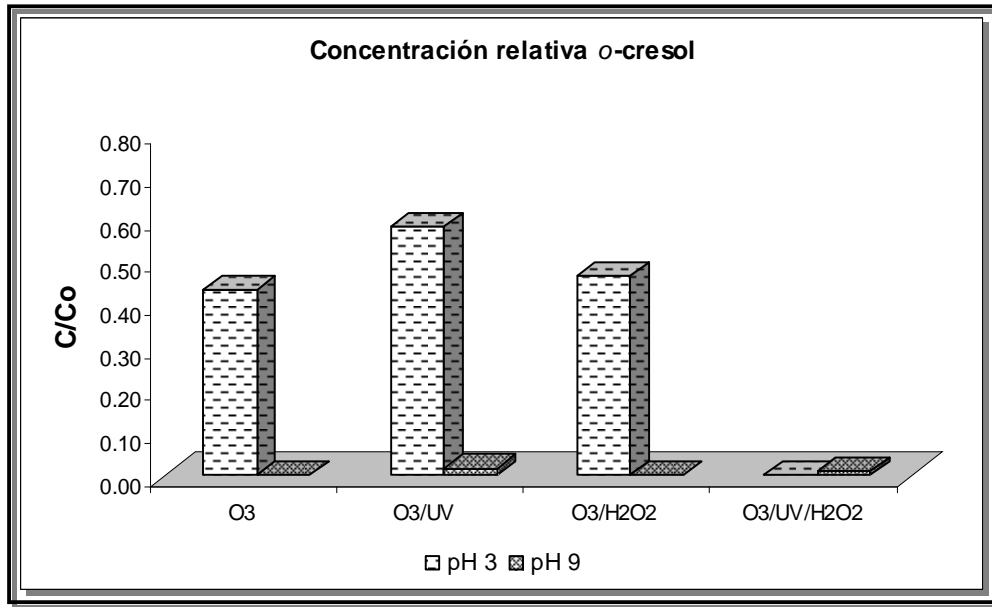


Figura 4.9a Concentración residual del o-cresol, influencia del pH.

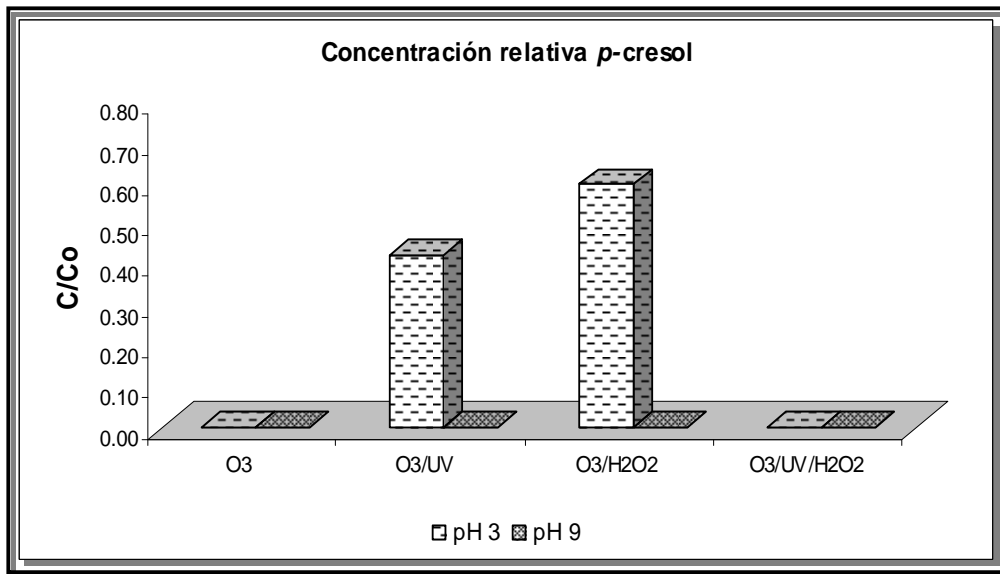


Figura 4.9b Concentración residual de p-cresol, influencia del pH.

Para los compuestos fenólicos del tipo xilenol como lo son: 2,4; 3,4 y 3,5 dimetilfenol, se logró hasta un 100% de remoción cuando fueron tratados con ozono-peróxido (O₃/H₂O₂) y ozono en combinación con radiación UV y peróxido (O₃/UV/H₂O₂) en un medio alcalino (pH 9) ya que no se detectó ningún pico en el análisis de cromatografía realizado. Cuando el efluente es tratado con ozono sólo se obtiene una remoción del 86% de 2,4 dimetilfenol, mientras que en el tratamiento de ozono en combinación con radiación UV se obtiene sólo un 93% de remoción del compuesto (Figura 4.10). Cabe mencionar que el compuesto 3,4 dimetilfenol se removió de manera eficiente (100%) en todos los tratamientos tanto en un

medio alcalino (pH 9) como en uno ácido (pH 3). Resultados similares se obtuvieron en la remoción de estos compuestos cuando son atacados directamente por radicales hidroxilo OH• (Bastow *et al*, 2003; Romero *et al* 2009).

En la figura 4.11 a y b se comparan los diferentes tratamientos de ozonación y la influencia del pH en la remoción de fenol y sus derivados.

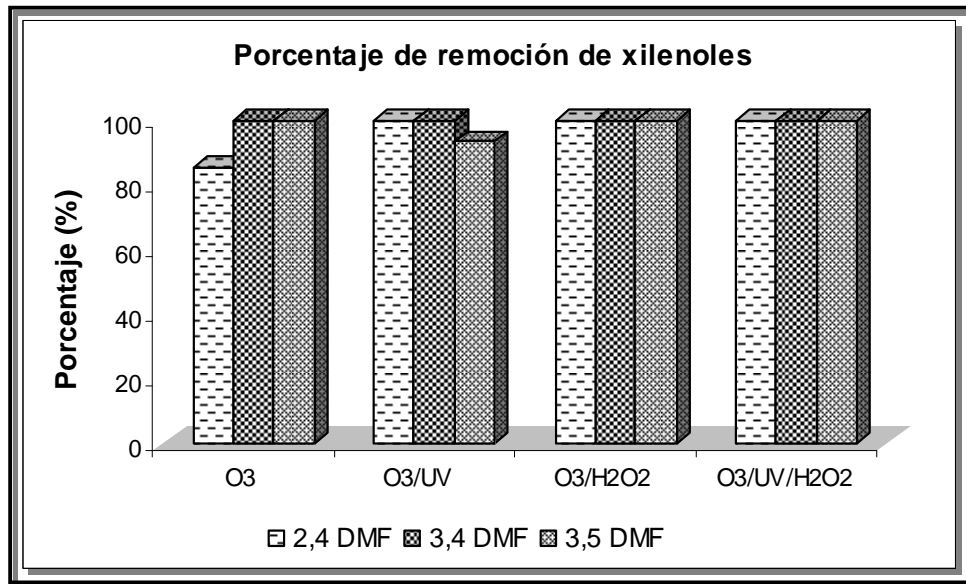


Figura 4.10 Porcentaje de remoción de xilenoles.

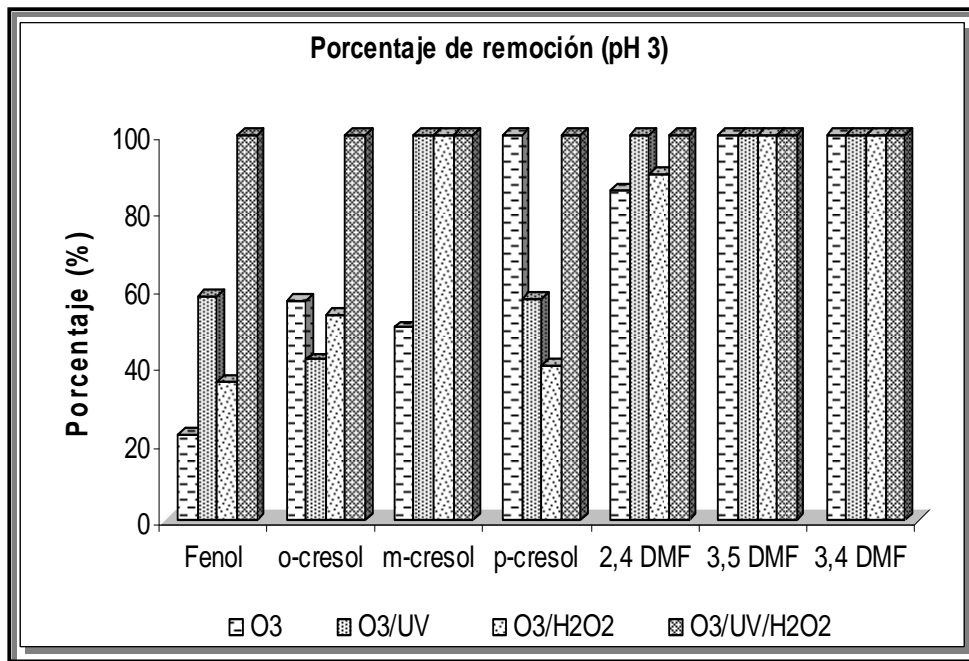


Figura 4.11a Porcentajes de remoción para fenol y sus derivados a pH 3.

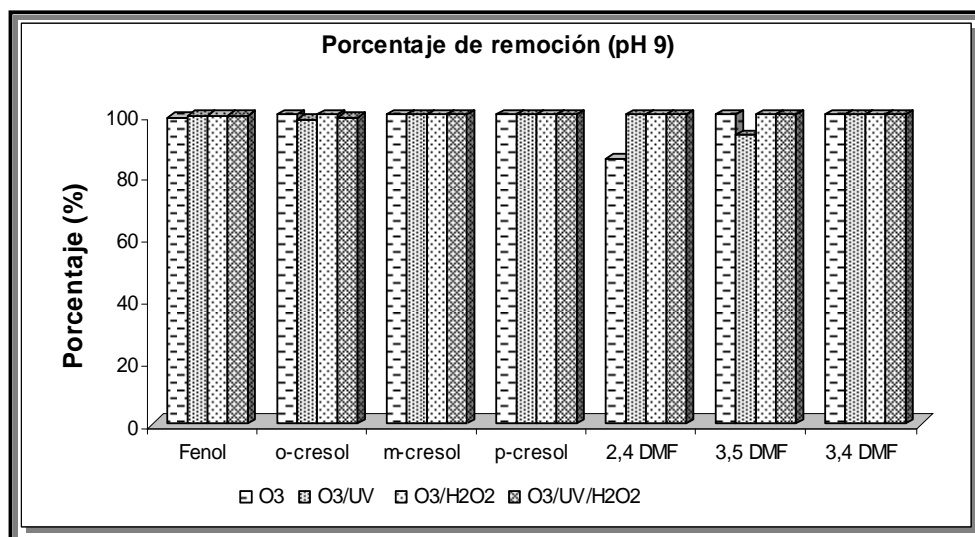


Figura 4.11b Porcentajes de remoción para fenol y sus derivados a pH 9.

Los diferentes procesos de ozonación aplicados al agua residual fueron muy eficientes en la remoción de hidrocarburos aromáticos monocíclicos (BTEX), ya que no se detectó ningún compuesto durante el análisis de cromatografía, es decir, que los procesos de ozonación pudo eliminar estos componentes de la gasolina, estos resultados se debieron a la generación de radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) que reaccionan con los compuestos orgánicos a un ritmo muy alto. Además, la presencia de radiación UV y peróxido de hidrógeno dieron lugar a una mayor velocidad de eliminación de los componentes de la gasolina. Resultados similares obtuvieron Garoma y colaboradores (2008) cuando trataron aguas subterráneas contaminadas por hidrocarburos con ozono en combinación con radiación UV, donde más del 99% de BTEX fueron removidos en 30 minutos, mientras que solo se removi6 un 85% de MTBE. Los procesos de ozono en combinación con radiación UV resultan ser muy eficientes en la remoción de hidrocarburos aromáticos (Mascolo *et al*, 2008).

4.2.1.2 Efluente final de la desorción de aguas amargas (Agua desflemada)

De acuerdo a los resultados obtenidos, con el efluente de los separadores API los mejores resultados se obtuvieron cuando el efluente fue tratado con $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ en un medio alcalino un (pH 9), por lo tanto se toma la decisión de aplicar ambos tratamientos al efluente específico proveniente de la desorción de aguas amargas (agua desflemada).

Los cambios de concentración (mg/L) en los contaminantes analizados se observan en la

tabla 4.12, el análisis se realizó a los siguientes tiempos: 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 y 120 minutos. Cuando el agua desfleada es tratada con $O_3/UV/H_2O_2$ se logró una mayor remoción (100%) de los compuestos fenólicos, esto se pudo observar ya que en el análisis de cromatografía no se detectaron picos que identifiquen a los compuestos fenólicos. En la tabla 4.13 se muestran las concentraciones del primer muestreo de los primeros 15 minutos de tratamiento con O_3/H_2O_2 . Se logró una remoción del 56% de fenol, un 72% del *m*-cresol y un 65% de *o*-cresol. En el segundo muestreo que se realizó a los 30 minutos y se logró una remoción del 100% de los compuestos ya que en análisis de cromatografía no se detectó ningún pico correspondiente a los compuestos fenólicos. Los altos porcentajes de remoción obtenidos se pueden atribuir a la descomposición del ozono en un medio acuoso que es iniciada por su reacción con el OH^- , y esta reacción conduce a la producción de los radicales que se propagan por el proceso de descomposición de las cadenas de radicales-radicales o radicales-soluto y produce radicales hidroxilo (OH^\bullet).

La probabilidad de formación de radicales libres directamente de ozono y del peróxido de hidrógeno depende de la intensidad de radiación. El mecanismo más comúnmente aceptado de la reacción inicial de peróxido de hidrógeno para producir radicales hidroxilo en presencia de radiación UV es la división en dos radicales. (Masschelein, 2002). Es evidente que en el proceso de tratamiento de agua que no contiene peróxido de hidrógeno en su estado inicial, la radiación UV es la principal responsable de la formación de radicales.

La presencia de los radicales y el peróxido de hidrógeno en la solución, a su vez, afectan al proceso de descomposición del ozono. Al comienzo de la irradiación UV se da un efecto sobre el ozono disuelto en el agua. Posteriormente se puede observar una descomposición directa del ozono en virtud de la exposición a la radiación UV y una indirecta a expensas de los radicales y el peróxido de hidrógeno presentes en el agua (Garoma *et al*, 2008; Mishchuk *et al*, 2008).

Tabla 4.12 Concentración de contaminantes en mg/L del efluente tratado con ozono.

Tiempo (min)	O_3/H_2O_2		$O_3/UV/H_2O_2$	
	DQO	Sulfuros	DQO	Sulfuros
0	718	0.04	718	0.04

15	685	0.02	1376	0.01
30	575	0.02	1288	0.01
45	550	0.02	1241	0.0
60	421	0.02	1258	0.0
75	514	0.02	682	0.0
90	681	0.0	738	0.0
105	690	0.0	595	0.0
120	599	0.0	535	0.0

Tabla 4.13 Compuestos fenólicos del efluente tratado con O_3/H_2O_2 .

Tiempo Retención	Compuesto	Concentración (mg/L)
3.786	Fenol	88.5
5.417	2-metil fenol (o-cresol)	22.8
5.835	3-metil fenol (m-cresol)	2.3

Las muestras de agua desfleada colectadas en una refinería (del tanque de desorción de aguas amargas) fueron tratadas con procesos de oxidación avanzada (ozono en combinación con peróxido de hidrógeno y radiación UV en un medio alcalino a pH=9) para la remoción de hidrocarburos aromáticos monocíclicos (BTEX). De acuerdo a los resultados obtenidos el sistema ozono en combinación con UV y H_2O_2 resulta ser muy eficaz, pues se obtuvo una remoción del 100% de los hidrocarburos (BTEX) presentes en las muestras. Este porcentaje de remoción se logró gracias a la generación de radicales hidroxilo ($OH\bullet$) los cuales reaccionan con la mayoría de los compuestos, la presencia de la radiación ultravioleta produjo un aumento de intensidad de velocidad de eliminación de componentes de la gasolina. En un estudio realizado por Garoma *et al*, 2008, donde aplicaron un sistema ozono/UV para la remoción de los componentes de la gasolina como lo son los BTEX, lograron obtener hasta un 99% de remoción en 20 minutos con una concentración de gas ozono de 53 mg/L.

4.2.2 Reactivo Fenton

4.2.2.1 Efluente de los separadores API

El reactivo Fenton es una técnica alternativa para la eliminación de contaminantes orgánicos, es una mezcla de oxidación catalítica que contiene iones de hierro y peróxido de hidrógeno, produciendo radicales hidroxilo que es extremadamente reactivo y no selectivo (Maciel *et al*, 2004). El tratamiento con reactivo Fenton se realizó con la metodología clásica de la técnica de prueba de jarras (Eckenfelder, 1989). Para llevar a cabo esta reacción es necesario ajustar el pH a 3.5, ya que en la bibliografía se ha

indicado claramente que el pH determina el grado de oxidación alcanzado en el tratamiento debido a que el peróxido de hidrógeno se descompone catalíticamente en presencia Fe^{2+} para la generación de radicales hidroxilo ($\text{OH}\bullet$), se ha recomendado un valor de pH 3.5, siendo éste el más eficaz ya que a valores de pH altos hay una precipitación en forma de hidróxidos de hierro (Zazo *et al*, 2005; Mijangos *et al*, 2006; Eremektar *et al*, 2007). Así como el pH es un parámetro que determina el grado de oxidación, el tipo de hierro también juega un papel importante en la reacción de Fenton, la oxidación de Fenton está determinada principalmente por la disponibilidad de hierro ferroso, que tiene un papel importante en la formación de radicales hidroxilo (Kallel *et al*, 2009). Se ha determinado los efectos del tipo de hierro en la reacción de Fenton sobre la mineralización y biodegradabilidad de compuestos orgánicos, comparando el hierro ferroso (Fe^{2+}) de Fenton convencional, el hierro férrico (Fe^{3+}) del Fenton modificado y el hierro cero-valente (Fe^0) como catalizadores. Los autores indican que el ion ferroso (Fe^{2+}) fue más eficiente que el Fe^{3+} y Fe^0 en la remoción de la DQO. Sin embargo, el Fe^0 removió eficientemente los compuestos clorados incluyendo a los clorofenoles como lo fue el 2,4 diclorofenol (Khan *et al*, 2009). Zapata *et al* (2009) considera que el uso de iones férrico o ferroso como catalizador en las reacciones de Fenton no es crítica, ya que los resultados fueron similares para ambos en términos de degradación de los principios activos y la mineralización. El ion ferroso fue ligeramente más activo que el ion férrico, que puede ser atribuido al ciclo redox de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de inducir la formación rápida de radicales hidroxilo para la remoción de plaguicidas presentes en aguas residuales provenientes de la industria agroquímica.

En la tabla 4.14 se exponen los resultados obtenidos cuando el efluente fue tratado con reactivo Fenton y ozono en medio ácido (pH 3) y alcalino (pH 9).

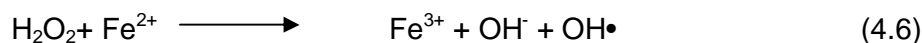
Tabla 4.14 Concentración de contaminantes en el efluente acuoso final tratado con el reactivo Fenton y ozono.

Parámetro	Unidad	Agua Cruda	Reactivo Fenton	Ozono (O_3)	
pH		9.3	3.5	3	9
Turbidez	UTN	37	0	0.13	0.05
Color Real	Pt-Co	550	10	520	400
N-Tot Kjeldahl	mg/L	173	92	169	167
N- NH_3	mg/L	7.0	5.0	6.3	6.0
DQO	mg/L	859	198	569	583
DBO_5	mg/L	210	115	220	205

SST	mg/L	77	38	15	11
COT	mg/L	179	66	140	156
Sulfuros	mg/L	0.3	0.03	0.02	0.06
Fenoles Totales	mg/L	42	4.1	9.0	1.0

De acuerdo a los resultados contenidos en la tabla 4.14, cuando el agua es tratada con el reactivo Fenton se obtienen altos porcentajes de remoción para fenoles totales (90%), DQO (77%), COT (63%) y sulfuros (87%), para el proceso de ozonación en medio alcalino se obtuvieron los mejores porcentajes de remoción para fenoles totales (98%) y sulfuros (80%), mientras que para la remoción de DQO (32%) y COT (13%) el proceso no fue muy eficiente; en la figura 4.12 se comparan los porcentajes de remoción para ambos tratamientos. De acuerdo a los resultados obtenidos el 90% de degradación del fenol está asociado con la dinámica de generación de radical hidroxilo que ataca de forma rápida el anillo aromático, por lo tanto, se propone que los iones ferrosos reaccionan con rapidez con el peróxido de hidrógeno inicialmente para generar una gran cantidad de radicales hidroxilo que dan lugar a la rápida destrucción de los anillos aromáticos (Gallard y De Laat, 2000; Amat *et al*, 2003; Martínez y López, 2003; Mijangos *et al*, 2006). Aunque se sabe que el Fe^{3+} no es un oxidante fuerte en la hidroxilación aromática se ha demostrado en estudios anteriores que la oxidación de los radicales mediada por Fe^{3+} procede a través de un mecanismo de transferencia de electrones dando como resultado la producción de iones carbono (Carlos *et al*, 2008)

Beltrán De Heredia *et al* (2001) desarrollaron un mecanismo de reacción para la oxidación de compuestos fenólicos por reactivo Fenton, en el cual determinó el siguiente mecanismo de oxidación:



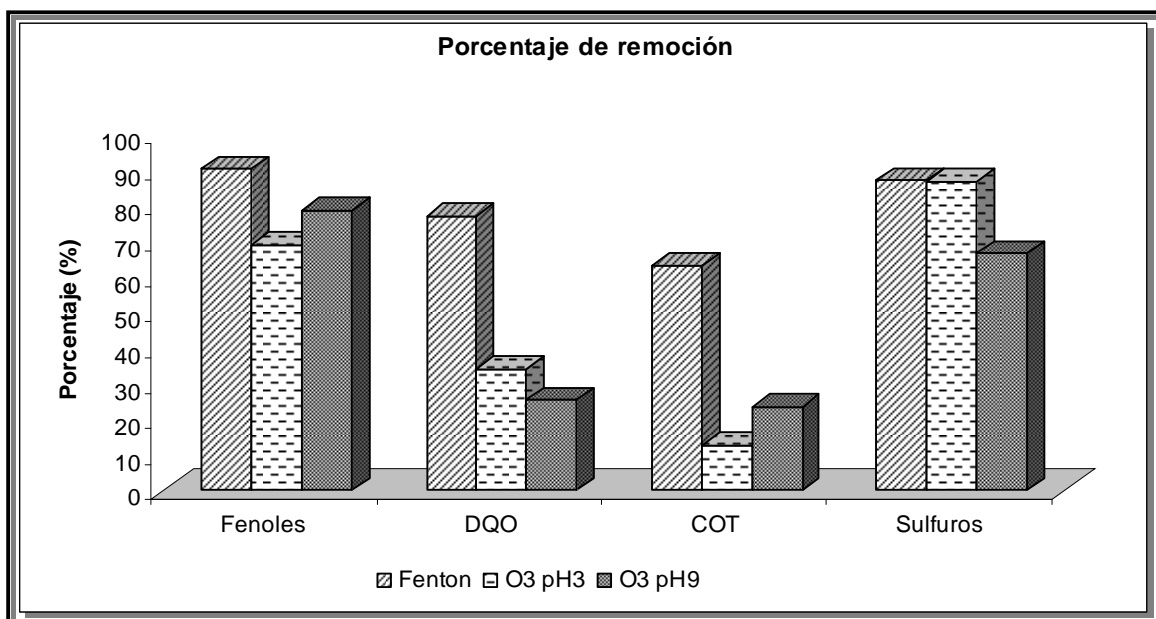


Figura 4.12 Porcentajes de remoción de parámetros fisicoquímicos del agua cruda y tratada con el reactivo Fenton y ozono.

Se realizó un análisis de cromatografía acoplado a espectrometría de masas para la identificación y cuantificación de compuestos fenólicos; siendo el principal objetivo identificar los productos intermedios formados durante la oxidación del fenol. En la figura 4.13 se muestra el cromatograma de los compuestos fenólicos identificados y en la tabla 4.15 se enlistan los compuestos fenólicos del efluente con reactivo Fenton.

Tabla 4.15 Compuestos derivados del fenol en aguas desflemdas tratadas con el reactivo Fenton.

Tiempo Retención	Compuesto	Concentración (mg/L)
5.885	3-metil fenol (m-cresol)	0.01
10.488	3,5 dimetil fenol	0.04
10.818	2,4 dimetil fenol	0.01

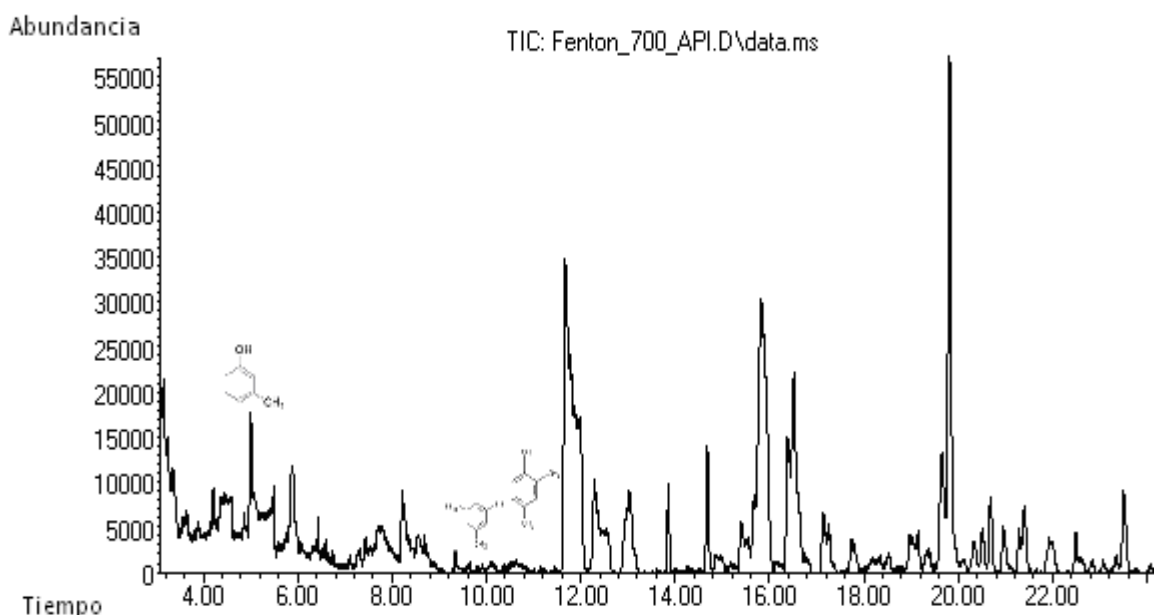


Figura 4.13 Cromatograma del agua desflepada tratada con el reactivo Fenton.

Se evaluó y comparó la eficiencia de remoción para cada uno de los compuestos fenólicos con ambos tratamientos (Reactivo Fenton y ozono). Como se observa en la figura 4.14, el reactivo Fenton presentó altos porcentajes de remoción para el fenol (100%) y sus derivados, resultados similares obtenidos por Maciel *et al* (2004) en donde se logró una oxidación completa cuando utilizaron concentraciones apreciables de reactivos (200 mg/L de H_2O_2 y 55 mg/L de $FeSO_4$), en una agua sintética que contenía 50 mg/L de fenol, el cual fue removido después de 40 minutos de tratamiento.

Estos resultados de remoción fueron similares a los obtenidos cuando el agua es tratada con ozono en medio alcalino, sin embargo, cuando el agua fue tratada con ozono en un medio ácido solo se remueve un 22% de fenol y un 50% para los isómeros *m* y *o*-cresol.

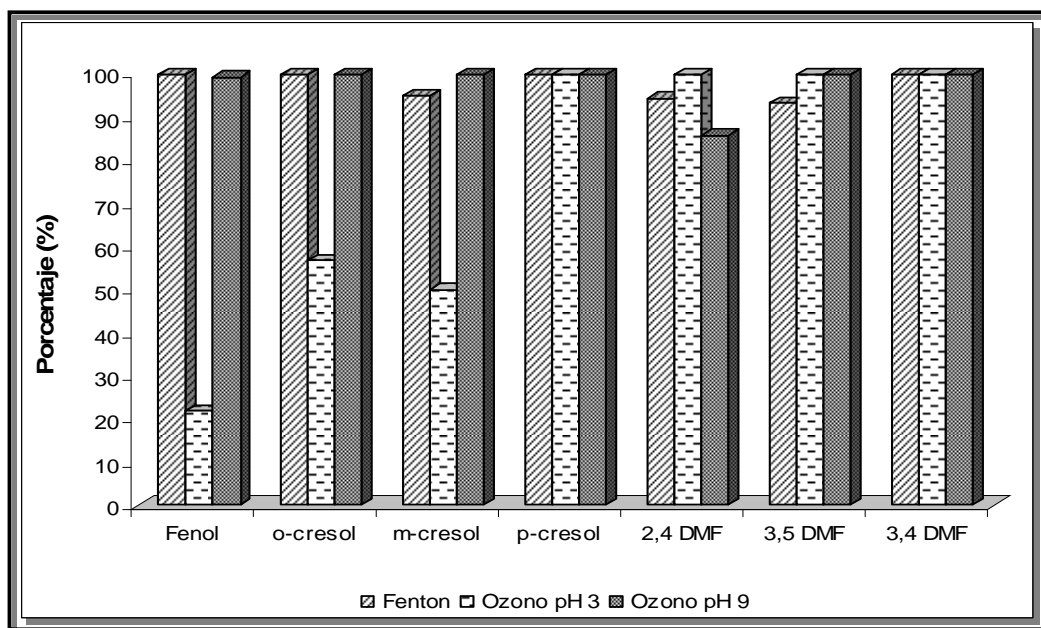


Figura 4.14 Remoción de fenoles con reactivo Fenton y ozono.

Santos *et al* (2007) lograron remover casi por completo de un agua sintética que contenía 500 mg/L de fenol y *o*, *p*-cresol, se utilizó una concentración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), entre el 10 y el 20% de la cantidad estequiométrica, con lo cual se obtuvo un aumento en la mineralización (COT) aproximadamente el 40% de la cantidad estequiométrica. Esta mineralización se debió al complejo formado entre los cationes de hierro con los intermediarios.

Los contaminantes clasificados como BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xileno) fueron trasladados a niveles no detectables en todos los experimentos realizados. El benceno no se detectó en el efluente proveniente de los separadores API ni en el efluente de aguas amargas (agua desflemada).

Los valores obtenidos en el agua cruda proveniente de los separadores API, demuestran que el reactivo Fenton tiene un alto potencial como una alternativa para la destrucción oxidativa de compuestos tóxicos como lo es el fenol y sus derivados, ya que fue un proceso eficaz en la eliminación de la toxicidad de las aguas residuales, el color y la DQO en comparación con el proceso de ozonación (Meric *et al*, 2005; Namkung *et al*, 2008).

4.3 Evaluación de la Biodegradabilidad

4.3.1 Procesos de ozonación

Como se propone en la literatura la relación DBO_5/DQO permite estimar la biodegradabilidad de una sustancia, es decir, la capacidad intrínseca de una sustancia a ser transformada en una estructura química más simple por vía microbiana. A partir de esta relación se puede inferir a *grosso modo* si la o las sustancias a depurar son fácilmente biodegradables o si presentan características que determinen su recalcitrancia y/o toxicidad para los microorganismos responsables de llevar a cabo un proceso de depuración (Vázquez y Beltrán, 2004). En este estudio se planteó el objetivo de evaluar la eficiencia de los diferentes tratamientos de oxidación avanzada, así como su efecto sobre la biodegradabilidad con respecto a la concentración de los compuestos fenólicos, esto debido a su recalcitrancia y toxicidad como contaminantes. El uso de un pretatamiento como la oxidación química permite convertir a los fenoles en productos menos tóxicos que puedan ser fácilmente biodegradables en plantas de tratamiento biológico convencional, este acoplamiento de oxidación química-biológica permite la eliminación de los contaminantes recalcitrantes mediante el uso de químicos oxidantes seguido de un proceso biológico relativamente barato como los lodos activados. La pre-oxidación de las aguas residuales mediante el uso de ozono como un químico oxidante ha resultado ser muy eficaz en la mejora de la biodegradabilidad y la reducción de la toxicidad de aguas residuales altamente contaminadas (Goi *et al*, 2004; Parra *et al*, 2000).

Se determinó la relación DBO_5/DQO antes y después de la ozonación, se evaluó la biodegradabilidad de los efluentes con la prueba estandarizada de biodegradabilidad aerobia rápida OECD 301-A, con la cual se puede evaluar la mineralización de los compuestos orgánicos mediante la remoción de carbono orgánico disuelto (COD). Al evaluar la relación DBO_5/DQO para el agua residual cruda se obtuvo un valor de 0.24, es decir, que esta agua residual es difícilmente biodegradable ya que de la materia orgánica presente sólo se degradará un 20%, el carbono orgánico disuelto presenta un valor de 145 mg/L. En la tabla 4.16 se muestran los valores de la relación DBO_5/DQO y los valores de carbono orgánico disuelto obtenidos en los procesos de ozonación.

Tabla 4.16 Relación DBO_5/DQO y COD de los efluentes tratados.

Efluente	DBO_5/DQO	DBO_5/DQO	COD mg/L	COD mg/L
----------	-------------	-------------	----------	----------

tratado	(pH 3)	(pH 9)	(pH 3)	(pH 9)
O ₃	0.38	0.35	85	117
O ₃ /UV	0.56	0.43	142	165
O ₃ /H ₂ O ₂	0.48	0.42	126	130
O ₃ /UV/H ₂ O ₂	0.26	0.30	100	140

Cuando el efluente es tratado con ozono en combinación con radiación UV (O₃/UV) a pH 3 se logra un aumento de la biodegradabilidad medida como la relación DBO₅/DQO. Así, se logró un incremento de 0.24 a 0.56, lo que indica que los compuestos formados durante la oxidación son biodegradables. Este resultado indica que los procesos fotoquímicos pueden descomponer o reorganizar la estructura molecular de la materia orgánica y convertir los compuestos orgánicos no biodegradables a las formas más biodegradables. Este es un hecho de importancia notable en el caso de la aplicación del sistema integrado fotoquímicos-biológicos para tratamiento de aguas residuales, en general, se admite que los procesos fotoquímicos pueden transformar compuestos orgánicos recalcitrantes a productos fácilmente biodegradables y mejorar la eficiencia y reducir el costo de procesos biológicos (De Morais y Zamora, 2005). Estos compuestos como los ácidos orgánicos son más susceptibles a ser degradados por los microorganismos, este incremento mejora la biodegradabilidad del efluente, por lo tanto se puede dar una buena eficiencia en un proceso biológico cuando éste se combine con un pretratamiento de ozonación, lo que reduce la toxicidad de los compuestos fenólicos, así los microorganismos pueden degradar directamente a los compuestos fenólicos en solución (Hsu *et al*, 2004).

La prueba de biodegradabilidad aerobia rápida se realizó con una serie de matraces (control de procedimiento, toxicidad, degradación abiótica y blanco o inóculo) que permitieron evaluar el desarrollo experimental durante 28 días, de acuerdo a la norma OECD 301-A se debe cumplir con los criterios de validez establecidos. Para la aceptación de la prueba es necesario que el control de procedimiento alcance al menos un 50% de remoción de carbono orgánico disuelto, en el caso del control de toxicidad un 35% en 15 días. En la tabla 4.17 se exponen los resultados obtenidos en los controles del agua residual cruda, así como los controles de procedimiento e inóculo, en los cuales se cumple con los criterios de validez establecidos por la prueba OECD301-A, ya que se removió más del 50% de carbono orgánico disuelto establecido para el control de procedimiento y toxicidad. Con los resultados obtenidos se puede afirmar que el agua residual cruda proveniente de la salida de los separadores API es tóxica para los

microorganismos ya que solo se pudo remover un 31% de la materia orgánica, criterio que no cumple con lo establecido en la prueba OECD301-A.

Tabla 4.17 Porcentaje de remoción de carbono orgánico en los controles empleados para la prueba OECD 301-A.

Matraz/Tiempo	7 días	14 días	21 días	28 días
Agua cruda	9.0	15	27	31
Control de adsorción	6.0	19	33	40
Control de degradación	7.0	26	32	40
Control de toxicidad	15	27	30	37
Control de procedimiento	30	33	35	60
Control de Inóculo	9.0	19	26	39

Con respecto a los controles utilizados para evaluar la biodegradabilidad de los diferentes efluentes tratados, se puede observar que los efluentes tratados con O₃/H₂O₂, O₃/UV y O₃/UV/H₂O₂ en un medio alcalino (pH 9) no resultaron óptimos para los organismos ya que solo se pudo remover un 29%, 18% y 25% del carbono orgánico disuelto presentes en las soluciones respectivamente, de la misma forma el efluente tratado con O₃/UV/H₂O₂ a pH 3 sólo se logró remover un 25% del COD (Tablas 4.18).

Tabla 4.18 Porcentaje de remoción de COD en los diferentes efluentes y controles empleados durante la prueba de biodegradabilidad, influencia del pH.

A) Porcentaje de remoción de COD, efluente tratado con ozono.

Matraz/Tiempo	7 días		14 días		21 días		28 días	
	pH 3	pH 9	pH 3	pH 9	pH 3	pH 9	pH 3	pH 9
Ozono (O ₃)	19	03	33	08	57	15	64	34
Control de adsorción	21	22	28	24	46	35	61	43
Control de degradación	19	34	29	37	43	37	66	47
Control de toxicidad	40	26	44	45	46	56	74	72

B) Porcentaje de remoción de COD, efluente tratado con ozono/peróxido

Matraz/Tiempo	7 días		14 días		21 días		28 días	
	pH 3	pH 9	pH 3	pH 9	pH 3	pH 9	pH 3	pH 9
O ₃ /H ₂ O ₂	56	31	61	31	67	36	68	43
Control de adsorción	8.0	44	10	49	14	50	17	54
Control de degradación	21	49	22	51	23	51	30	54
Control de toxicidad	48	28	67	29	70	39	70	42

C) Porcentaje de remoción de COD, efluente tratado con ozono/radiación UV.

Matraz/Tiempo	7 días		14 días		21 días		28 días	
	pH 3	pH 9	pH 3	pH 9	pH 3	pH 9	pH 3	pH 9
O ₃ /UV	18	22	37	31	58	38	71	67

Control de adsorción	35	27	50	42	61	43	67	54
Control de degradación	36	42	58	59	66	67	74	72
Control de toxicidad	35	17	39	18	59	26	69	26

D) Porcentaje de remoción de COD, efluente tratado con ozono/radiación UV/peróxido.

Matraz/Tiempo	7 días		14 días		21 días		28 días	
	pH 3	pH 9	pH 3	pH 9	pH 3	pH 9	pH 3	pH 9
O ₃ /UV/H ₂ O ₂	44	38	63	39	64	42	65	44
Control de adsorción	26	37	40	39	48	45	65	51
Control de degradación	21	13	21	15	22	17	26	21
Control de toxicidad	21	17	59	25	ND	25	ND	25

Con base en los criterios de la prueba estandarizada para la evaluación de la biodegradabilidad propuestos en la OECD 301-A, se comparan los resultados obtenidos en los diferentes tratamientos con base en la remoción de materia orgánica medida como carbono orgánico disuelto y la influencia del pH (Tabla 4.19).

A continuación se presentan las variaciones de la materia orgánica en forma de carbono orgánico total (COT), asimilable a la fracción disuelta COD, carbono orgánico disuelto, después de filtrar las muestras ya las diferencias medidas entre COT y COD no sobrepasan el 0.5%

Tabla 4.19a Porcentaje de remoción de carbono orgánico disuelto (COD) a pH 3.

Tiempo (días)	Agua Cruda	Ozono (O ₃)	O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ /UV	O ₃ /UV/H ₂ O ₂
7	9.0	19	56	18	44
14	15	33	61	37	63
21	27	57	67	58	64
28	31	64	68	71	65

Tabla 4.19b Porcentaje de remoción de carbono orgánico disuelto (COD) a pH 9.

Tiempo (días)	Agua Cruda	Ozono (O ₃)	O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ /UV	O ₃ /UV/H ₂ O ₂
7	9.0	3.0	31	22	38
14	15	8.0	31	31	39
21	27	15	36	38	42
28	31	34	43	67	44

De acuerdo con los resultados obtenidos, cuando el agua es tratada con ozono en

combinación con radiación UV (O_3/UV) se logra una mayor remoción de la materia orgánica presente en ese momento, es decir, un proceso de ozonación puede oxidar a los fenoles y formar productos intermediarios más susceptibles a la degradación de los microorganismos, compuestos de bajo peso molecular, como lo son el ácido oxálico y el ácido maleico (Amat *et al*, 2003; Hsu *et al*, 2004).

Para la cuantificación de la rapidez de eliminación de carbono orgánico disuelto (COD) en las muestras, se realizó una modelación con una expresión cinética de primer orden que se representa de la siguiente forma:

$$\frac{dC}{dt} = -kC$$

Donde:

C: concentración de COD

t: tiempo

De esta manera a cualquier tiempo, la rapidez de remoción de la materia orgánica medida como carbono orgánico disuelto es proporcional al carbono orgánico disuelto en el sistema en ese momento, realizando una integración se obtiene:

$$\ln\left(\frac{C}{C_o}\right) = -kt \quad \text{Ec. 4.1}$$

Aplicando la ecuación 4.1 se logró seleccionar y ajustar los resultados a un modelo cinético de primer orden para la remoción de la materia orgánica presente en el medio cuando el agua cruda es tratada con ozono en combinación con radiación UV (O_3/UV) a pH 3 y 9 (Figura 4.15). Con estos procesos se obtienen altos coeficientes de correlación: 0.980 (pH 3) y 0.873 (pH 9).

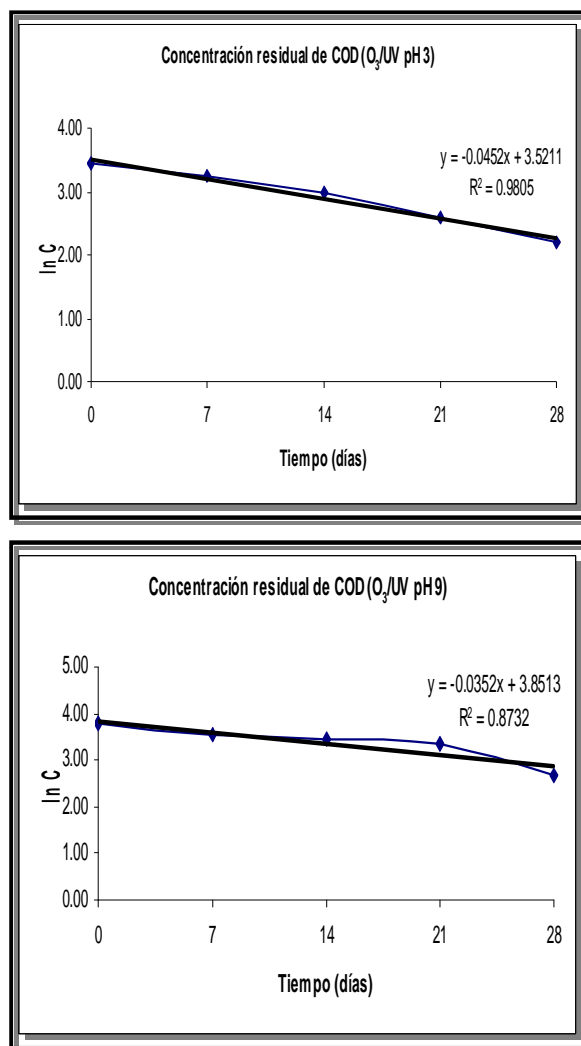


Figura 4.15 Modelo cinético de primer orden para el tratamiento con ozono y radiación UV a pH=3 y a pH=9.

En la tabla 4.20 se muestran las constantes de velocidad de reacción para cada tratamiento, en donde se puede observar que el nivel total de la mineralización es mayor cuando el agua es tratada con ozono en combinación con radiación UV a pH 3 (0.044 s^{-1}) y pH 9 (0.039 s^{-1}), también cuando el agua es tratada con ozono en combinación con peróxido de hidrógeno (0.040 s^{-1}) en un medio ácido (pH 3) se logró una mayor tasa de mineralización, en comparación con la tasa de mineralización del agua cruda (0.009 s^{-1}).

Tabla 4.20 Velocidad de mineralización para un agua tratada con proceso de oxidación avanzada.

Muestra	Constante de velocidad (s^{-1})	
	pH 3	pH 9

Ozono	0.036	0.014
O ₃ /H ₂ O ₂	0.040	0.020
O ₃ /UV	0.044	0.039
O ₃ /UV/H ₂ O ₂	0.037	0.020

4.3.1.1 Evaluación de parámetros fisicoquímicos al final de la prueba de biodegradabilidad.

A las muestras utilizadas para las pruebas de biodegradabilidad se les practicaron análisis de algunos parámetros fisicoquímicos, en las figura 4.16a y b se observan los porcentajes de remoción para el agua cruda, así como para cada uno de los tratamientos con influencia del pH; los parámetros fisicoquímicos evaluados durante el proceso de biodegradación presentaron una disminución en su concentración para todos los tratamientos, el valor de pH presentó una influencia importante en la remoción de los compuestos debido a que a un valor de 3 se obtuvieron las mejores remociones aún en los valores de remoción de DQO (87%), mientras que a un valor de pH 9 la mejor remoción de DQO se presentó cuando el efluente se sometió a los siguientes tratamientos: O₃/UV>O₃/H₂O₂, 83 y 80%, respectivamente (Figuras 4.16).

Con respecto a la concentración de fenoles totales se logró obtener hasta un 100% cuando el efluente fue tratado a pH=3 en todos los tratamientos; a un valor de pH= 9 también se logró una buena remoción (99%) de fenoles al final del período de la prueba de biodegradación. De acuerdo a los resultados obtenidos se pudo demostrar que al aplicar un tratamiento de oxidación química con ozono se logra una degradación significativa de los compuestos orgánicos debido a que se lleva cabo un cambio estructural de los compuestos orgánicos que facilitan un tratamiento biológico posterior, además de disminuir la toxicidad del efluente, logrando así una descarga segura del efluente o reuso del mismo.

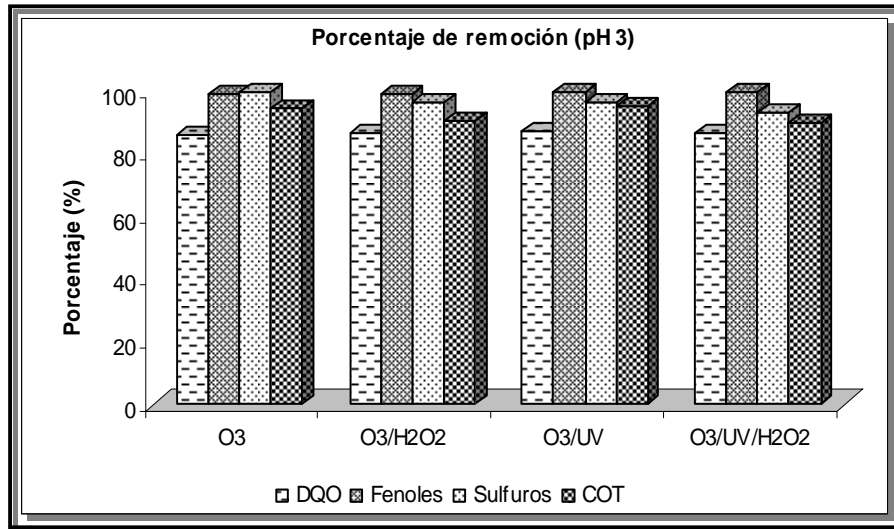


Figura 4.16a Porcentaje de remoción de parámetros fisicoquímicos al final de la prueba de biodegradabilidad.

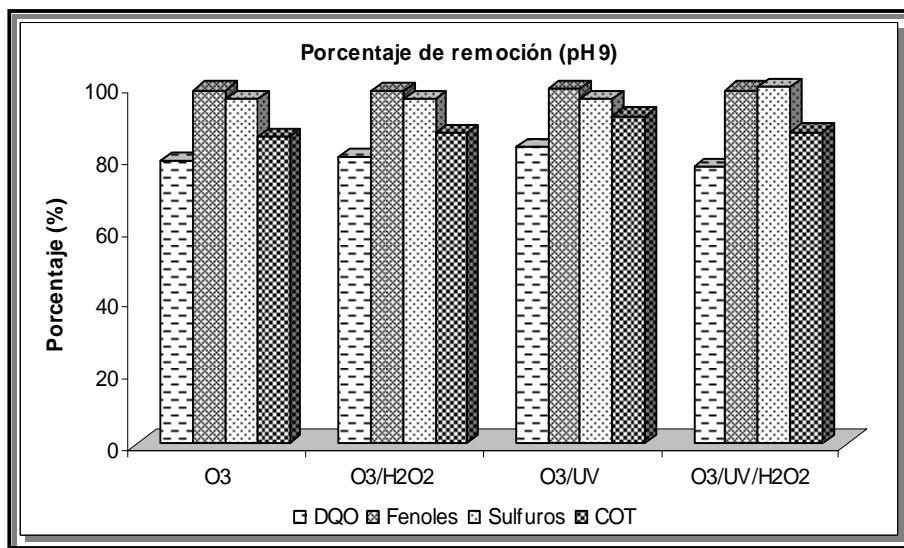


Figura 4.16b Porcentaje de remoción de los parámetros fisicoquímicos al final de la prueba de biodegradabilidad.

4.3.2 Reactivo Fenton

Se evaluó la biodegradabilidad de las muestras antes y después de los tratamientos de oxidación. En la tabla 4.21 se muestran los valores de la relación DBO_5/DQO y en la tabla 4.22 se comparan los porcentajes de remoción de carbono orgánico disuelto durante la prueba de biodegradabilidad.

Tabla 4.21 Relación DBO₅/DQO del agua cruda y tratada.

Muestra	Relación DBO ₅ /DQO
Agua Cruda	0.24
Reactivo Fenton	0.58
Ozono (pH 3)	0.38
Ozono (pH 9)	0.35

Tabla 4.22 Porcentaje de remoción de carbono orgánico disuelto (COD).

Tiempo (días)	ACruda	Reactivo Fenton	Ozono pH 3	Ozono pH 9
7	9.0	28	19	3.0
14	15	48	33	8.0
21	27	63	57	15
28	31	63	64	34

De acuerdo a la ecuación 4.1 se logró determinar que tanto con el reactivo Fenton como con el proceso de ozonación en medio ácido se ajustan a un modelo cinético de primer orden de la remoción de materia orgánica. Con estos procesos se obtienen altos coeficientes de correlación: reactivo Fenton (0.95) y ozono pH 3 (0.97) (Figura 4.17).

Estos valores indican que ambos tratamientos son eficientes en la remoción de la materia orgánica medida como carbono orgánico disuelto, esto por la producción de radicales hidroxilo que se forman para oxidar los compuestos presentes en el efluente. Kallel *et al* (2009) evaluaron la eficiencia de remoción de compuestos fenólicos con el reactivo Fenton en un agua residual industrial con una relación DBO₅/DQO de 0.14, obteniendo un valor final de 0.53 lo que indica que la oxidación incrementó la biodegradabilidad de las aguas residuales. Esta mejora en la biodegradabilidad se obtiene por la eliminación de los compuestos fenólicos lo cual se confirmó con un análisis GC/MS de los efluentes tratados. Este estudio mostró que el reactivo Fenton (Fe/H₂O₂) puede considerarse como una solución alternativa eficaz para el tratamiento de aguas residuales, después de la oxidación con el reactivo Fenton, el efluente puede ser tratado con éxito por un proceso biológico clásico para lograr la alta calidad de las aguas residuales. La principal ventaja del proceso Fenton es que los componentes reactivos son seguros para manejar y son ambientalmente benignos.

En la tabla 4.23 se presentan los resultados obtenidos en los porcentajes de remoción de los controles utilizados en la etapa experimental para el efluente tratado con el reactivo Fenton. Todos los controles cumplen con los criterios establecidos por la prueba OECD

301-A.

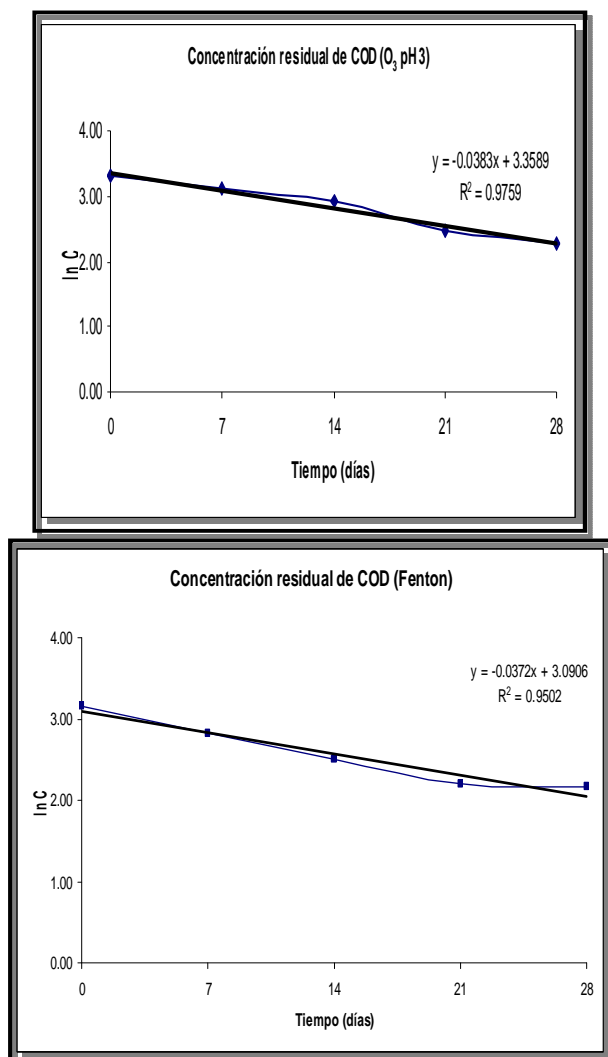


Figura 4.17 Modelo cinético de primer orden para el tratamiento con reactivo Fenton y ozono a pH 3.

Tabla 4.23 Porcentaje de remoción de carbono orgánico disuelto (COD) en los controles empleados durante la prueba de biodegradabilidad para el reactivo Fenton.

Matraz/Tiempo	7 días	14 días	21 días	28 días
Control de toxicidad	27	65	74	86
Control de adsorción	25	61	77	84
Control de degradación	3.0	06	07	8.0

Mater *et al* (2007) en un trabajo realizado para evaluar la mineralización y biodegradabilidad de agua y suelo contaminados con petróleo crudo, concluyeron que la

eliminación de estos compuestos con un tratamiento combinado de biotratamiento-Fenton fue de dos a cuatro veces mayor que con el tratamiento de Fenton o biotratamiento solo. Por lo tanto, el uso de la oxidación química seguida de la degradación microbiológica puede proporcionar condiciones más económicas y eficaces que la oxidación o la biodegradación solas, además aumenta la mineralización y la reacción de Fenton mejora la biodegradabilidad de los componentes del petróleo presentes en muestras de agua en un factor de hasta 3.8. En este sentido, el potencial para el uso del reactivo de Fenton en un pre-tratamiento de oxidación para mejorar el proceso de transformación microbiana de compuestos como lo son los hidrocarburos aromáticos, los compuestos fenólicos, antraceno y el benzo [a] pireno, en un sistema acuoso. El tratamiento con la oxidación de Fenton ayuda a mejorar la biodegradabilidad y la reducción de la toxicidad en diferentes efluentes industriales como las aguas residuales provenientes de la industria farmacéutica. Tekin *et al* (2006) aplicó el reactivo de Fenton para mejorar la biodegradabilidad de un agua residual proveniente de la industria farmacéutica. Se logró un incremento a la relación DBO₅/DQO de las aguas residuales de aproximadamente 3-5 veces y al mismo tiempo un promedio de eficiencia de remoción de DQO de 85%. Los autores concluyeron que el tratamiento con la oxidación de Fenton mejoró la biodegradabilidad, además de reducir la toxicidad de las aguas residuales provenientes de la industria farmacéutica, que al aplicarse como pretratamiento a las porciones no biodegradables presentes en este tipo de aguas residuales resulta un método eficaz.

En la tabla 4.24 se muestran las constantes de velocidad de reacción para cada tratamiento, en donde se puede observar que el nivel total de la mineralización es mayor cuando el agua es tratada con el reactivo de Fenton y ozono (pH 3) en comparación con el agua cruda.

Tabla 4.24 Velocidad de mineralización para un agua tratada con proceso de oxidación avanzada.

Muestra	Constante de velocidad (s ⁻¹)
Agua Cruda	0.009
Fenton	0.035
Ozono (pH 3)	0.036
Ozono (pH 9)	0.014

4.4 Análisis Estadístico.

Con el análisis estadístico se pretender comparar los tratamientos en cuanto a sus medias poblacionales y sus varianzas. Así, desde el punto de vista estadístico se propone la siguiente hipótesis para comparar varios tratamientos.

$H_0: O_3 = O_3/UV = O_3/H_2O_2 = O_3/UV/H_2O_2 = 0$ es decir, no existen diferencias entre los tratamientos.

$H_1: O_3 \neq O_3/UV \neq O_3/H_2O_2 \neq O_3/UV/H_2O_2 \neq 0$ es decir, al menos uno de los tratamientos es diferente.

En la tabla 4.25 se resume el análisis de varianza realizado a los tratamientos con ozono a pH de 3 y 9 para la remoción de fenoles totales. Como se observa en la tabla 4.25a el cuadrado medio entre los tratamientos (315.78) es varias veces mayor que el cuadrado medio dentro de los tratamientos o cuadrado medio del error (3.72) y al calcular el cociente $F_c = 315.78/3.72 = 84.89$ y al compararlo con un punto porcentual apropiado de la cola superior de la distribución $F_{0.05, 3, 20} = 3.10$, por lo tanto si $F_c = 84.89 > 3.10$ se rechaza la H_0 y se concluye que las medias de los tratamientos difieren.

Tabla 4.25a Análisis de varianza de los datos en la remoción de fenoles totales en un medio ácido (pH=3).

	SC	gl	CM	Fc	$F_{0.05 (3,20)}$	Análisis	Discusión
Método	947.34	3	315.78	84.89	3.10	$F_c > F$	Ho se rechaza
Error	74.40	20	3.72				
Total	1021.74	23					

En la tabla 4.25b se exponen los resultados obtenidos en el análisis de varianza en la remoción de fenoles cuando se trataron en un medio alcalino (pH 9). El cuadrado medio entre los tratamientos (17.0) es mayor al cuadrado medio dentro de los tratamientos o cuadrado medio del error (4.88), el cociente $F_c = 3.49$ y al compararlo con un punto porcentual apropiado de la cola superior de la distribución $F_{0.05, 3, 20} = 3.10$, por lo tanto si $F_c = 3.49 > 3.10$ se rechaza la H_0 y se concluye que al menos uno de los tratamientos es

diferente.

Tabla 4.25b Análisis de varianza de los datos en la remoción de fenoles totales en un medio alcalino (pH=9).

	SC	gl	CM	Fc	F0,05(3,20)	Análisis	Discusión
Método	51.00	3	17.00	3.49	3.10	Fc>F	Ho se rechaza
Error	97.53	20	4.88				
Total	148.53	23					

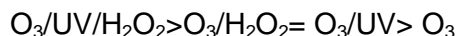
5. CONCLUSIONES

El principal aporte de este trabajo de investigación fue probar procesos de oxidación avanzada para el tratamiento de matrices complejas de contaminantes provenientes de la industria petrolera, con énfasis en el estudio de los fenoles, sus derivados e hidrocarburos.

Los procesos de oxidación avanzada probados conducen a la formación del radical hidroxilo lo cual redundo en eficiencias elevadas de remoción de la concentración de contaminantes específicos. Con los resultados obtenidos y de acuerdo a los objetivos planteados se llegó a las siguientes conclusiones:

En cuanto a la eficiencia de remoción de los diferentes procesos de oxidación avanzada:

- ✓ Con base en las eficiencias de remoción del fenol, de sus derivados y de los hidrocarburos aromáticos se pudo establecer el orden siguiente:



- ✓ La influencia del pH en la reacción es significativa, a pH 9 se logró una mejor remoción de compuestos fenólicos con respecto a los experimentos realizados a pH 3. Por lo que el proceso de ozonación es más eficiente en un medio alcalino.
- ✓ Se comprobó que los procesos de oxidación química son altamente eficientes como pretratamiento para los procesos biológicos, además de ser versátil en combinación con otras técnicas.
- ✓ El tratamiento de efluentes industriales por medio de los procesos de oxidación avanzada, demostraron ser una buena alternativa para la remoción de compuestos tóxicos antes de su descarga.
- ✓ Los datos obtenidos muestran que las reacciones llevadas a cabo en los procesos de oxidación avanzada siguen una cinética de primer orden, es decir, la reacción

depende de la concentración de un solo reactante, que se descompone en uno o más productos y la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración del compuesto.

- ✓ El reactivo Fenton constituye un proceso muy eficaz en el tratamiento de compuestos fenólicos en solución, debido a la tasa de mineralización que fue muy rápida (0.035 s^{-1}), probablemente favorecida por la presencia de grupos donantes de electrones, como HO- y al efecto de oxidación química que se obtiene mediante la generación de radicales hidroxilo.
- ✓ El reactivo Fenton podría ser un efectivo método de tratamiento para destruir el cresol y sus isómeros a productos, que son más susceptibles en un tratamiento biológico.
- ✓ Procesos de oxidación avanzada (POA), que implican la aplicación de diversas combinaciones de O_3 , H_2O_2 y UV, proporcionan opciones de tratamiento. La principal ventaja de POA se atribuye a la formación del radical hidroxilo ($\text{OH}\bullet$) que ataca de forma indistinta a casi cualquier compuesto orgánico, además de presentar una velocidad muy alta de reacción constante.
- En la biodegradabilidad:
 - ✓ Los procesos de oxidación avanzada producen un aumento en la biodegradabilidad de los efluentes que contienen una carga orgánica no biodegradable (compuestos fenólicos). Como lo son el reactivo Fenton y el ozono en combinación con radiación UV (O_3/UV) a pH ácido (pH 3), la fuente de irradiación presentó una gran influencia en este proceso. Estos procesos al oxidar a los fenoles permitieron la formación de productos intermedarios más susceptibles a la degradación de los microorganismos, compuestos de bajo peso molecular como lo son el ácido oxálico y ácido maleico. La DBO_5 está influenciada por el grado de oxidación de la muestra, la relación DBO_5/DQO permite estimar el momento idóneo para el acoplamiento del tratamiento químico con un proceso biológico, es decir, cuando se evalúan valores de relaciones DBO_5/DQO relativamente altos se puede tener un efluente fácilmente biodegradable.

- ✓ El proceso de ozonación en combinación con radiación UV resultó ser muy eficiente en la remoción del fenol y sus derivados, debido a las tasas de mineralización que se obtuvieron a pH=3 y pH=9 (0.044 s^{-1} y 0.039 s^{-1} , respectivamente)
- ✓ Las sales de hierro utilizadas como catalizador en este proceso como lo fue Fe^{3+} , permitió un grado de mineralización alto. Al mejorar la mineralización y después de un cierto período de tiempo en el que el ion ferroso fue añadido se logró una reducción en la materia orgánica (COT).

En la identificación de productos:

- ✓ La oxidación de fenol en una solución acuosa por reactivo Fenton y ozono fue rápidamente alcanzado. Sin embargo, durante la oxidación y la mineralización, no se logró identificar productos intermedios, debido a que la formación de estos, como lo es el catecol y la hidroquinona presentan tasas de oxidación mucho más rápidas que la de fenol.
- ✓ El radical hidroxilo ($\text{OH}\bullet$) oxida una amplia variedad de contaminantes orgánicos formando compuestos intermedios inocuos como el catecol y productos finales como el ácido oxálico de fácil degradación, a diferencia de los métodos de tratamiento convencional en el que los contaminantes se transfieren de un medio a otro. La generación de radicales hidroxilo ($\text{OH}\bullet$) fue muy eficaz en la remoción de los hidrocarburos del tipo bencénico (BTEX) ya que no se detectó ningún compuesto, es decir que los procesos de oxidación avanzada aplicados en los diferentes efluentes lograron eliminar estos componentes de la gasolina.
- ✓ La radiación UV y el peróxido de hidrógeno contribuyen a aumentar el rendimiento de descomposición del ozono a radicales hidroxilo que dan lugar a una mayor tasa de ozonación.
- ✓ Una estrategia para el uso de un sistema acoplado químico-biológicos resultaría ser una estrategia y herramienta muy útil para el tratamiento de compuestos

tóxicos presentes en efluentes provenientes de la industria de refinación del petróleo, ofreciendo una visión general del problema.

5.1 RECOMENDACIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, se proponen las siguientes recomendaciones con el fin de continuar con esta investigación o futuros trabajos de investigación:

- ✓ Identificar subproductos formados durante la oxidación de compuestos fenólicos para establecer un mecanismo completo de reacción en la mineralización del fenol.
- ✓ En cuanto a la utilización de procesos químicos combinados con procesos biológicos para el tratamiento de las aguas residuales industriales como los son los efluentes provenientes de procesos de refinación, pruebas de toxicidad deben llevarse a cabo a fin de determinar correctamente la toxicidad de los efluentes tratados, teniendo en cuenta que la prueba de toxicidad es un parámetro muy importante en la estrategia general de una propuesta de tratamiento para las aguas residuales. Además, de identificar los compuestos orgánicos responsables de la biorecalcitrancia.
- ✓ Utilización de microorganismos específicos para estudiar la toxicidad y biodegradabilidad de compuestos persistentes mediante las técnicas analíticas empleadas en este trabajo.
- ✓ Aplicación de radiación UV en combinación con el reactivo Fenton ya que contribuye a la destrucción de los complejos de hierro, puede contribuir a reducir los costos y mejorar la viabilidad del proceso. Su utilización durante períodos prolongados puede hacer que el proceso sea rentable.
- ✓ Para una mayor eficiencia en cuanto a la remoción de compuestos fenólicos, así como de parámetros fisicoquímicos como lo son la DQO y COT, la aplicación de catalizadores homogéneos en combinación con procesos de oxidación avanzada permitirán mejorar los resultados.

6. REFERENCIAS

1. Abdel-Aal H.H; Mohamed A. 2003. *Petroleum and gas field processing*. Marcel Dekker, Inc. Nueva York. 364 pp.
2. Alpendurada M. F. 2000. *Solid phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis*. Journal Chromatography A, 889: 3-14.
3. Alva-Argáez A; Kokossis A.C; Smith R. 2007. *The design of water-using water-pinch decomposition*. Chemical Engineering Journal 128: 33-46.
4. Al Zarooni M; Elshorbagy W. 2006. *Characterization and assessment of Al Ruwais refinery wastewater*. Journal of Hazardous Materials A 136: 398-405.
5. Amat M. A; Arques A; Beneyto H; García A; Miranda M. A; Segui S. 2003. *Ozonisation coupled with biological degradation fortreatment of phenolic pollutants: a mechanistically based study*. Chemosphere 53: 79-86.
6. Ambriz R. K. 1998. *Estudio y aplicación de la prueba de biodegradabilidad aerobia rápida OECD 301-A*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 206 pp.
7. American Public Health Association; AWWA; WPCF (APHA). 1992. *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. Díaz de Santos. Madrid.
8. Armstrong T; Scott B; Taylor K; Gardner A. 1996. *Refining details, notebook: Sour water stripping*. Today's Refinery, June.
9. Bailey P. S. 1982. *Ozonation in organic chemistry*. Organic chemistry A. Series of monographs 39 (2): 31-37.
10. Bagheri H; Babanezhad E; Es-haghi A. 2007. *An aniline-based fiber coating for solid phase microextration of polycyclic aromatic hydrocarbons from water followed by gas chromatography-mass spectrometry*. Journal Chromatography A, 1152: 168-174.
11. Bagheri H; Saber A; Reza S. 2004. *Immersion solvent microextraction of phenol and chlorophenols from water samples followed by gas chromatography-mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 1046:27-33.
12. Balanosky E, Herrera F, López A, Kiwi J. 2000. *Oxidate degradation of textile waste water. Modeling reactor performance*. Water Research. Vol. 34. No 2. pp 582-596.
13. Bastow P.T; Van Aarssen G. B; Herman R; Alexander R; Kagi I.R. 2003. *The effect of oxidation on the distribution of alkylphenols in crude oils*. Org. Geochem. 34: 1103-1111.
14. Beltrán F. J; Rivas F. J; Gimeno O. 2005. *Comparison between photocatalytic ozonation and other oxidation processes for the removal of phenols from water*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 80: 973-984.

15. Beltrán F.J. 2004. *Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems*. Ed. Lewis Publishers. New York. 358 pp.
16. Beltrán De Heredia J; Torregosa J; Dominguez J. R; Peres J. A. 2001. *Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent*. Chemosphere 45: 85-90.
17. Benfenati E; Facchini P; Pierucci P; Fenelli R. 1996. *Identification of organic contaminants in leachates from industrial waste landfills*. Trends in Analytical Chemistry 15. 305-310.
18. Berné F; Cordoninier J. 1995. *Industrial water treatment: refining, petrochemicals and gas processing techniques*. Ed. Gulf publishing company. Paris. 248 pp.
19. Brown H. W. 2002. *Introducción a la Química orgánica*. 1era Ed. Continental México. 591pp.
20. Busca G; Berardinelli S; Resini C; Arrighi L. 2008. *Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments*. Journal of Hazardous Materials 160: 265-288.
21. Carlos L; Fabbri D; Capparelli A. L; Bianco P. A, Pramauro E; García E. F. 2008. *Intermediate distributions and primary yields of phenolic products in nitrobenzene degradation by Fenton's reagent*. Chemosphere 72: 952-958.
22. Chamarro E; Marco A, Esplugas S. 2001. *Use of Fenton reagent to improved organic chemical biodegradability*. Water Research 35 (4): 1047-1051.
23. Coelho A; Castro V. A; Dezotti M; Sant'Anna G. L. 2006. *Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes*. Journal of Hazardous Materials B137: 178-184.
24. Contreras S; Rodríguez M; Momania F. Al; Sansa C; Esplugas S. 2003. *Contribution of the ozonation pre-treatment to the biodegradation of aqueous solutions of 2,4-dichlorophenol*. Water Research 37: 3164-3171.
25. Contreras S. 2002. *Degradation and biodegradability enhancement of nitrobenzene and 2,4-dichlorophenol by means of advanced oxidation processes based on ozone*. Tesis de Doctorado. Universitat de Barcelona Facultat de química Departament d'enginyeria Química i Metal·lúrgia. Barcelona, España.
26. De Morais L. J; Zamora P. P. 2005. *Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates*. Journal of Hazardous Materials B123: 181-186.
27. Doménech X, Jardim F. W., Litter I. M. 2003. *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. 24 páginas.
28. Doong, R. A; Chang S; Sun Y. 2000. *Solid-phase microextraction for determining the distribution of sixteen US Environmental Protection Agency polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples*. Journal Chromatography A, 879: 177-188.

29. Du Y. Zhou M. Lei L. 2007. *Kinetic model of 4-chlorophenol degradation by Fenton/O₂ system*. Water Research 41: 1121-1133.
30. Durán-Moreno A, Ramírez Z. R, González L. E, Malpica T. J, Durán B. C. 2002. *Fenton's reagent and coagulation-flocculation as pretreatments of combined wastewater for reuse*. IWA 3rd World Waste Congress, Melbourne, Australia. 7-12 April 2002.
31. Eckenfelder W.W. 1992. *Chemical Oxidation. Technologies for the nineties*. Technomic Publishing Company, Inc. pp 1-10.
32. Eckenfelder W. W. 1989. *Industrial water pollution control*. McGraw-Hill Book Company. New York. 400 pp.
33. Eremektar G; Selcukb H; Meric S. 2007. *Investigation of the relation between COD fractions and the toxicity in a textile finishing industry wastewater: Effect of preozonation*. Desalination 211: 314-320.
34. Environmental Protection Agency. *Method 604. Phenols. Appendix a to part 136 methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater*. USA. 22 pp.
35. Environmental Protection Agency. 1996. *Method 8041-phenols by gas chromatography*. USA. 26 pp.
36. Environmental Protection Agency. *Method 8260b*. 1996. "Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). USA. 86 pp.
37. Esplugas S; Giménez J; Contreras S; Pascual E; Rodríguez M. 2002. *Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation*. Water research 36: 1034-1042.
38. Farhadian M; Duchez D; Vachelard C ; Larroche C. 2008. *Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors. A review*. Water Research 42: 1325-1341.
39. Forero J; Ortiz O; Ríos F. 2005 *Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería*. Ciencia Tecnología y Futuro 3 (1): 97-109.
40. Gallard H, De Laat J. 2000. *Kinetic modeling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound*. Water Research 34 (1): 3107-3116.
41. García N, J. 2008. *Estudio cinético de ozonación de aguas residuales de refinería: aguas desflemadas*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 103 pp.
42. Garoma T; Gurol M. D; Osibodu O; Thotakura L. 2008. *Treatment of groundwater contaminated with gasoline components by an ozone/UV process*. Chemosphere 73: 825-831.
43. Gary J; Glenn E. 1994. *Petroleum refining*. Ed. Marcel Dekker, Inc. New York.

-
44. Gimeno O; Carbajo M; Beltrán F; Rivas J. 2005. *Phenol and substituted phenols AOP's remediation*. Journal of Hazardous Materials B119: 99-108.
 45. Glaze J.H; Kang J.W; Chapin D.H. 1987. *Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*. Ozone Science and Engineering (9): 335-352.
 46. Goi A; Trapido M; Tuhkanen T. 2004. *A study of toxicity, biodegradability, and some by-products of ozonised nitrophenols*. Advances in Environmental Research 8: 303-311
 47. Gottschalk C; Libra J. A; Saupe A. 2000. *Ozonation of water and wastewater*. Wiley-VCH. Alemania.
 48. Guerra R. 2001. *Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compound in industrial effluents*. Chemosphere 44: 1737-1747.
 49. Gutierrez P. H; De la Vara S. R. 2008. *Análisis y diseño de experimentos*. McGrawHill. México. Cap. 3, 4. pp 60-124.
 50. Hoigné J; Bader H. 1983. *Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I*. Water Research 1: 73-83.
 51. Hoigné J; Bader H. 1978. *Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach*. Prog. Water Technology 10: 657.
 52. Hsu Y.C.; Yang H.C.; Chen J.H. 2004. *The enhancement of the biodegradability of phenolic solution using preozonation based on high ozone utilization*. Chemosphere 56: 149-158.
 53. Hsu Y.C.; Yang H.C.; Chen J.H. 2006. *The Effects of Preozonation on the Biodegradability of Phenolic Solutions Using a New Gas-Inducing Reactor*. Ozone: Science and Engineering 28: 77-84.
 54. Hsu Y.C.; Chen J.H; Yang H.C. 2007. *Calcium enhanced COD removal for the ozonation of phenol solution*. Water Research 41:71-78.
 55. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA). 2005. *Informe anual de actividades, Tratamiento y calidad del agua*. México. pp 29-35.
 56. Kallel M; Belaid C; Mechichi T; Ksibi M; Elleuch B. 2009. *Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation with zero-valent iron*. Chemical Engineering Journal 150: 391-395.
 57. Kang Y. W; Hwang K. Y. 2000. *Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process*. Water Research 34 (109): 2786-2790.
 58. Khan E; Wirojanagud W.; Sermsai N. 2009. *Effects of iron type in Fenton reaction on mineralization and biodegradability enhancement of hazardous organic compounds*. Journal Hazardous Materials 161: 1024-1034.

-
59. Kavita V; Palanivelu K. 2005. *Destruction of cresols by Fenton oxidation process*. Water Research 39: 3062-3072.
 60. Kavita V; Palanivelu K. 2004. *The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol*. Chemosphere 55: 1235-1243.
 61. Kestioglu K; Yonar T; Azbar N. 2005. *Feasibility of physico-chemical treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME)*. Process Biochemistry 40: 2409-2416.
 62. Kidak R; Ince N. H. 2007. *Catalysis of advanced oxidation reactions by ultrasound: A case study with phenol*. Journal of Hazardous Materials 146: 630-635.
 63. Kujawski W; Warszawski A; Ratajczack W; Porebski T; Capala W; Ostrowska I. 2004. *Removal of phenol from wastewater by different separation techniques*. Desalination 163: 287-296.
 64. Kurniawan T. A; Lo W; Chan G. Y. S. 2006. *Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate*. Chemical Engineering Journal 125: 35-57.
 65. Kusic H; Koprivanac N; Bozic A. 2006. *Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV and ozone-based technologies*. Chemical Engineering Journal 123: 127-137.
 66. Lambropoulou D. A; Konstantinou I. K.; Alabnis T. A. 2007. *Recent developments in headspace microextraction techniques for the analysis of environmental contaminants in different matrices*. Journal Chromatography A, 1152: 70-96.
 67. Langlais B; Reckhow A. D; Brink R.D. 1991. *Ozone in water treatment. Application and engineering*. 2da Ed. Lewis Publishers, Inc. Cap. 2.
 68. Lazcano A. L. 2003. *Evaluación de la biodegradabilidad de diferentes aguas residuales pretratadas con método Fenton*. Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería. UNAM. México.
 69. Lee M.R; Chang C.M; Dou J. 2007. *Determination of benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes in water at sub-ng/L by solid-phase microextraction coupled to cryo-trap gas chromatography-mass spectrometry*. Chemosphere 69: 1381-1387.
 70. Lee D; Lee J. M; Lee S. Y; Lee I. B. 2002. *Dynamic simulation of the sour water stripping process and modified structure for effective pressure control*. Trans Institution of Chemical Engineers A (80): 167-177.
 71. Llompарт M; Lourido M; Landín P; Garcia-Jarea C; Cela R. 2002. *Optimization of a derivatization-solid phase microextraction method for the analysis of thirty phenolic pollutants in water samples*. Journal of Chromatography A, 963: 137-148.
 72. Lord H; Pawliszyn J. 2000. *Evolution of solid-phase microextraction technology*. Journal of Chromatography A, 885: 153-193.

-
73. Loreto L, Dolores S, Rubio S, Pérez-Bendito D, Nickel U. 2000. *Identification of metal degradation products under Fenton's reagent treatment using liquid chromatography-mass spectrometry*. Water Research 34 (13): 3400–3412.
74. The Merck Index. 2001. *An encyclopedia of chemicals, drugs and biological*. Merck Research Laboratory. Merck and Co.
75. Maciel R; Sant' Anna G. L; Dezotti M. 2004. *Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions*. Chemosphere 57: 711-719.
76. Martínez E. C, López G. D. 2003. *Tratamiento químico de contaminantes orgánicos, El proceso Fenton*. Instituto de Desarrollo y Diseño (Conicet) y Universidad Tecnológica Nacional (Facultad Regional Santa Fe). Santa Fe, Argentina. 7 pp.
77. Mater L; Rosa E.V.C; Berto J., Correa A.X.R.; Schwingel P.R, Radetski C.M. 2007. *A simple methodology to evaluate influence of H₂O₂ and Fe²⁺ concentrations on the mineralization and biodegradability of organic compounds in water and soil contaminated with crude petroleum*. Journal of Hazardous Materials 149: 379-386.
78. Mascolo G; Ciannarella R; Balest L; Lopez A. 2008. *Effectiveness of UV-based advanced oxidation processes for the remediation of hydrocarbon pollution in the groundwater: A laboratory investigation*. Journal of Hazardous Materials 152: 1138-1145.
79. Masschelein W.J. 2002 *Ultraviolet Light in water and waste sanitation*. Lewis Publisher. USA. 174 pp.
80. Menéndez F. J; Fernández S. L; Sánchez U. J. 2000. *Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatography*. Analytica Chimica Acta 415: 9-20.
81. Meric S; Selcukb H; Belgiorno V. 2005. *Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation-flocculation processes*. Water Research 39: 1147-1153.
82. Metcalf; Eddy. 1996. *Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización*. Tomo 1. 3^a Ed. McGraw-Hill. México.
83. Mijangos F.; Varona F.; Villota N. 2006. *Changes in Solution Color during Phenol Oxidation by Fenton Reagent*. Environmental Science Technology 40: 5538-5543.
84. Mijaylova P. N; Sandoval Y. L; Mantilla M. G; Garzón Z. M; Escalante V.; Moeller C. G; Ramírez C. E. 2004. *Características y reutilización del agua en refinerías*. XIV Congreso Nacional. FEMISCA. México. 12 pp.
85. Mishchuk N. A; Goncharuk V. V; Vakulenko V. F. 2008. *Theoretical analysis of physicochemical processes occurring during water treatment by ozone and ultraviolet radiation*. Advances in Colloid and Interface Science 139: 62-73.
86. Montgomery C. D. 2004. *Diseño y Análisis de experimentos*. 2a. Edición. Limusa-Wiley. Cap. 3.

-
87. Morrison T.R; Boyd N.R. 1998. *Química orgánica*. Ed. Addison Wesley. pp 490-498.
88. Namkung K.C; Burgess A.E; Bremner D.H; Staines H. 2008. *Advanced Fenton processing of aqueous phenol solutions: A continuous system study including sonication effects*. *Ultrasonics Sonochemistry* 15: 171-176.
89. Norma Oficial Mexicana. 2005. *NOM-052-SEMARNAT-2005 "Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos"*. Diario Oficial de la Federación. México.
90. Norma Oficial Mexicana. 1994. *NOM-127-SSA1-1994 "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización"*. Diario Oficial de la Federación. México.
91. Norma Oficial Venezolana. 1995. *Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos*. Sección III De las descargas a cuerpos de agua. 24 pp.
92. OECD. 1992a. *Guidelines for testing of chemicals. Ready biodegradability*. 301 A. "DOC Die-away test" Organization for Economic Cooperation and Development. París, Francia. pp. 1-18.
93. Orta, P. M. 1998. *Implantación y comparación de desempeño de métodos normalizados de determinación de fenoles en aguas residuales en el laboratorio de bacteriología y fisicoquímica del DDF*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM. México. 120 pp.
94. Ottenbrite R.M; Albertsson A.C. 1992. *Discussion on degradation terminology*. En Vert M, Feijen J, Albertsson A; Scott G, Chielini E (Editors) *Biodegradable Polymers and Plastic*. The Royal Society of Chemistry. Cambridge, RU. 73-93.
95. Papazi A; Kotzabasis K. 2007. *Bioenergetic strategy of microalgae for the biodegradation of phenolic compounds- exogenously supplied energy and carbon sources adjust the level of biodegradation*. *Journal of Biotechnology* 129: 706-716.
96. Parra S, Sarria V; Malato S; Peringer P; Pulgarin C. 2000. *Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon*. *Appl. Catal. B:Environmental* 27: 153-168.
97. Pawliszyn J. 1997. *Solid Phase Microextraction: Theory and practice*. Ed. Wiley-VCH. Toronto. 247 pp.
98. Peiró M. A; Ayllón J. A; Perla J; Doménech X. 2001. *TiO₂ photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds*. *Applied Catalysis B: Environmental* 30: 359-373.
99. Pérez B. I. 2003. *Evaluación Diagnóstica del funcionamiento de un aplanata de tratamiento de aguas residuales de una refinería*. Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM. México. 125 pp.

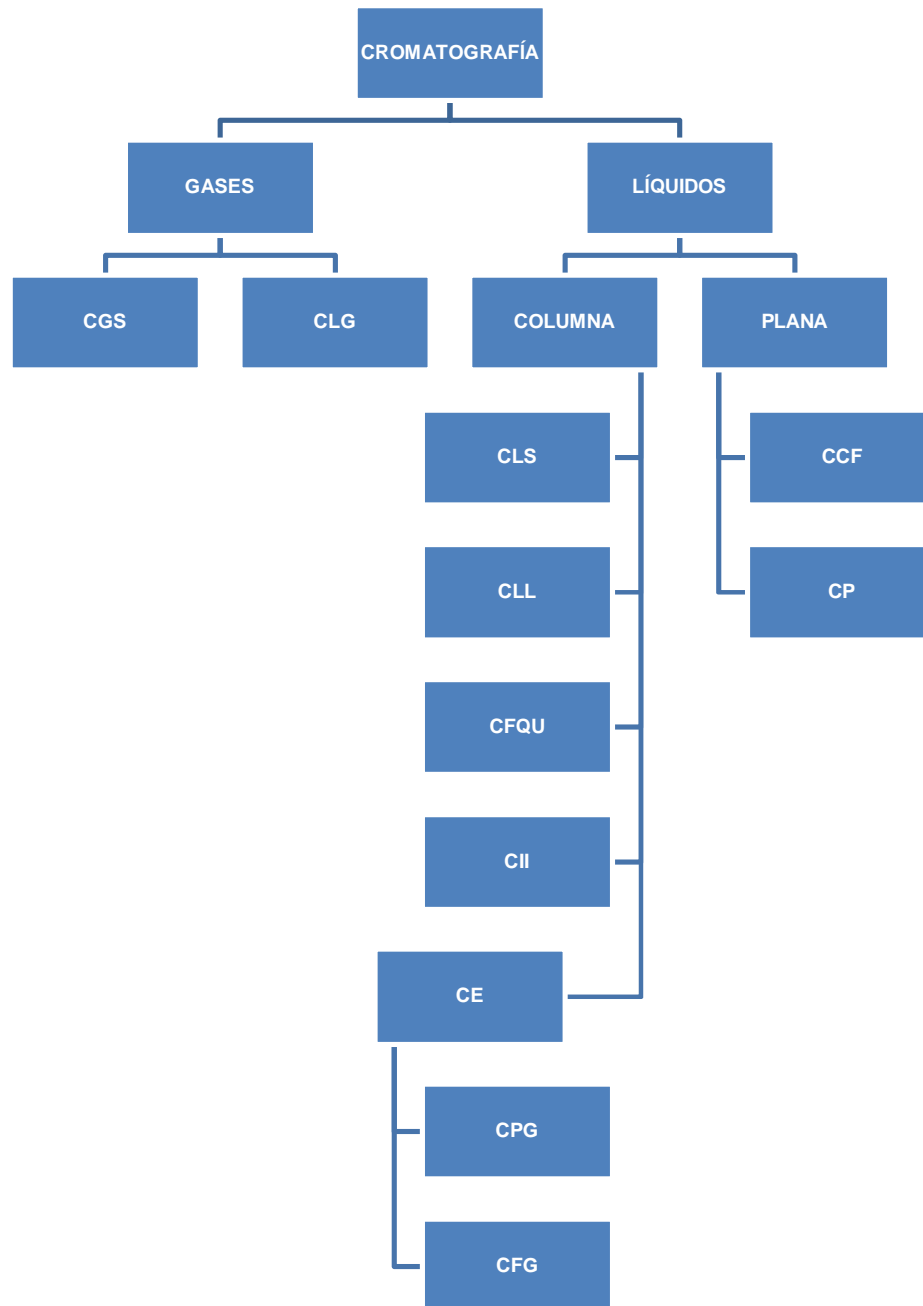
100. Pimentel M; Oturan N; Dezotti M; Oturan M. A. 2008. *Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode*. Applied Catalysis B: Environmental 83: 140-149.
101. Pitter P, Chudoba J. 1990. *Biodegradability of organic substance in the aquatic environment*. CRC Press. USA. 306 pp.
102. Poznyak T; Tapia R; Vivero J; Chairez I. 2006. *Effect of pH to the decomposition of aqueous phenol mixture by ozone*. J. Mex. Chem. Soc. 50(1): 28-35.
103. Puig D; Barceló D. 1996. *Determination of phenolic compounds in water and wastewater*. Trends in Analytical Chemistry 15: 362-374.
104. Ramírez Z. R; Bernal M. A; Durán M. A; Romero G. A; González L. E. 2000. *Evaluación del método Fenton para el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios y aguas residuales con fines de reúso*. Segundo Simposio Internacional de Tratamiento y Reúso de Agua, Aguas Residuales y Residuos Industriales. UNAM. México.
105. Razumouskii S.D; Zaikov G.E.1984. *Ozone and its reactions with organic compounds*. Elsevier Science Publishers 15: 271-298.
106. Reza G. J. 1995. *Determinación de trazas de fenoles en agua por cromatografía de líquidos con extracción en fase sólida en línea*. Tesis Maestría. Facultad de Química. UNAM. México.127 pp.
107. Rivas J. F; Beltrán J. F; Frades J, Buxeda P. 2001. *Oxidation of p-hidroxybezoic acid by Fenton's reagent*. Water Research 35 (2): 387-396.
108. Rodier J. 1990. *Análisis de las aguas: naturales, residuales y del mar*. Omega. Barcelona. 1059 pp.
109. Rodríguez I; Llompert M. P; Cela R. 2000. *Solid-phase extraction of phenols*. Journal of Chromatography A, 885: 291-304.
110. Romero A; Santos A; Vicente F. 2009. *Chemical oxidation of 2,4-dimethylphenol in soil by heterogeneous Fenton process*. Journal of Hazardous Materials 162:785-790.
111. Rosenfeldt J. E; Linden G. K; Canonica S; Gunten U. 2006. *Comparison of the efficiency of OH• radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes*. Water Research 40: 3695-3704.
112. Saien J; Nejati H. 2007. *Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions*. Journal of Hazardous Materials 148: 491-495.
113. Sanchez I; Bernat X; Stuber F; Font J; Fortuny A; Fabregat A; Bengoa C. 2007. *Phenol Oxidation promoted by chelated iron: degradation pathway*. Proceedings of the 10th International Conference on Environmental Science and Technology. Kos Island, Greece. September: 747-754.

-
114. Santos A; Yustos P; Quintanilla A; Rodriguez S; Garcia-Ochoa F. 2002. *Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase*. Applied Catalysis B: Environmental 39: 97-113.
 115. Santos A; Yustos P; Quintanilla A. S; Garcia-Ochoa F. 2005. *Kinetic model of wet oxidation of phenol at basic pH using a copper catalyst*. Chemical Engineering Science 60: 4866-4878.
 116. Santos A; Yustos P; Rodriguez S; Simon E; Garcia-Ochoa F. 2007. *Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pretreatment: Effect of H₂O₂ dosage and temperature*. Journal of Hazardous Materials 146: 595-601.
 117. Shang N.C; Chen Y.H; Maa H.W; Lee Ch.W; Chang H; Yu Y.H; Lee Ch. H. 2007. *Oxidation of methyl methacrylate from semiconductor wastewater by O₃ and O₃/UV processes*. Journal of Hazardous Materials 147: 307-312.
 118. Sheng H. L; Chang D. K. 2005. *Optimization of High-Strength Semiconductor Wastewater by Sequential Fenton Oxidation and Gas-Induced Ozonation*. Ozone: Science and Engineering 27: 225-232.
 119. Sieg K; Fries E; Puttmann W. 2008. *Analysis of benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes and n-aldehydes in melted snow water via solid-phase dynamic extraction combined with gas chromatography/mass spectrometry*. Journal of Chromatography A 1178: 178-186.
 120. Skoog D. 2001. *Principios de análisis instrumental*. McGraw-Hill. 5ª edición. España. pp. 537-573, 759-782.
 121. Supelco. 2001. *Solid Phase Microextraction Troubleshooting Guide*. Sigma-aldrich. 12 pp.
 122. Tekin H; Bilkay O; Ataberk S. S; Balta T. H; Ceribasi I. H; Sanin D. F; Dilek F. B; Yetis U. 2006. *Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater*. Journal of Hazardous Materials B 136: 258-265.
 123. Torres R. R; Castro A. J. 2003. *Análisis y simulación de procesos de refinación del petróleo*. Alfa omega. México. pp. 11-24.
 124. Torres A. R; Calva B. L. 2002. *Compuestos fenólicos: origen, distribución y efectos en los ecosistemas marinos*. ContactoS 44: 31-43.
 125. Turhan K; Uzman S. 2008. *Removal of phenol from water using ozone*. Desalination 229: 257-263.
 126. Ullmann. 2003. *Encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH: Germany.
 127. Vázquez R. G; Beltrán H. R. 2004. *Pruebas normalizadas para la evaluación de la biodegradabilidad de sustancias químicas*. Una revisión. Interciencia 29 (10): 568-573.
 128. Villalobos H. A. 2008. *Petroquímica I: apuntes de clase*. Facultad de Química. UNAM. México.

-
129. Wake H. 2005. *Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment*. Estuarine, Coastal and Shelf Science 62: 131-140.
 130. Wang Z; Li K; Fingas M; Sigouin L; Ménard L. 2002. *Characterization and source identification of hydrocarbons in water samples using multiple analytical techniques*. Journal of Chromatography A 971: 173-184.
 131. Whan K. Y; Kyung Y H. 2000. *Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process*. Water Research 34 (10): 2786–2790.
 132. Zapata A; Velegraki T; Sanchez-Perez J. A; Mantzavinos D; Maldonado M. I; Malato S. 2009. *Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability*. Applied Catalysis B: Environmental 88: 448-454.
 133. Zazo J. A; Casas J. A; Mohedano A. F; Gilarranz M. A; Rodríguez J. J. 2005. *Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent*. Environmental Science Technology 39: 9295-9302.

Referencias electrónicas

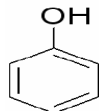
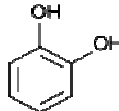
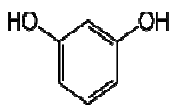
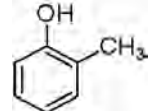
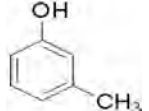
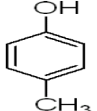
- <http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/gacetitas/188/nte3.html>
- http://www.pemex.gob.mx./informes_2006, 2004.

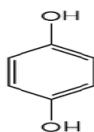
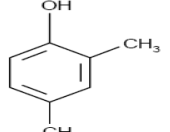
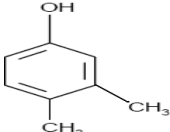
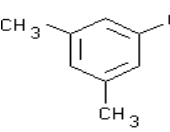


CGS= Cromatografía de gas-sólido
CLG= Cromatografía de gas-líquido
CLS= Cromatografía líquido-sólido
CLL= Cromatografía de líquido-líquido
CFQU= Crom. de Fase Químicamente Unida
CII= Cromatografía de Intercambio Iónico


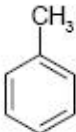
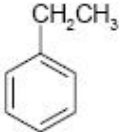
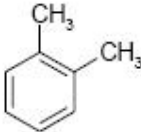
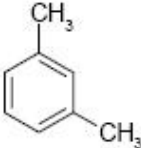
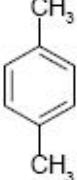
CE= Cromatografía de Exclusión
CCF= Cromatografía de Capa Fina
CP= Cromatografía de Papel
CPG= Cromatografía de Permeación en Gel
CFG= Cromatografía de Filtración en Gel

Clasificación de los métodos cromatográficos.

Propiedades	Fenol	Catecol	Resorcinol	Cresol		
				<i>o</i> -cresol	<i>m</i> -cresol	<i>p</i> -cresol
Estructura química						
Nombre	Ácido fenolito, ácido fenico	1,2 dihidroxibenceno	1,3 bencenodiol	2-metilfenol	3-metilfenol	4-metilfenol
Formula	C ₆ H ₆ O	C ₆ H ₆ O ₂	C ₆ H ₆ O ₂	C ₇ H ₈ O	C ₇ H ₈ O	C ₇ H ₈ O
Peso molecular (g/mol)	94.11			108.14	108.14	108.14
Punto de fusión (°C)	40.9°C			30.99	12.22	34.69
Punto de ebullición (°C)	181.75			191.0	202.23	201.94
Coef. de dist. log P (K _{ow})	1.46			1.95	1.95	1.95
Solubilidad en agua (mg/L)	90g/L 20°C			----	-----	-----

Propiedades	Hidroquinona	Xilenol		
		2,4-Xilenol	3,4-Xilenol	3,5-Xilenol
Estructura				
Nombre	1,4 dihidroxibenceno	2,4-Dimetilfenol	3,4-Dimetilfenol	3,5-Dimetilfenol
Formula	C ₆ H ₆ O ₂	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ OH	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ OH	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ OH
Peso molecular (g/mol)		122.17	122.17	122.17
Punto de fusión (°C)		25°C	65°C	64°C
Punto de ebullición (°C)		211.5	227°C	222°C
Coef. de dist. log P (K _{ow})		2.3	-----	2.3
Solubilidad en agua (mg/L)				Poco soluble

Características físicas de los compuestos fenólicos.

Propiedades	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	Xileno		
				<i>o</i> -xileno	<i>m</i> -xileno	<i>p</i> -xileno
Estructura química						
Fórmula química	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀
Nombre	Benzol ⁹⁰	Fenilbenceno Metilbenceno	Etilbenzol	<i>o</i> -Xilol 1,2 dimetilbenceno	<i>m</i> -Xilol 1,3 dimetilbenceno	<i>p</i> -Xilol 1,4 dimetilbenceno
Peso molecular (g/mol)	78.11	92.14	106.17	106.17	106.17	106.17
Punto de ebullición (°C)	80.0	110.6	136.1	144.5	139.1	138.3
Punto de fusión (°C)	5.50	-94.9	-94.9	-25.2	-47.8	13.2
Densidad específica (°C)	0.876	0.866	0.867	0.880	0.864	0.861
Coef. de dist. log P (K _{ow})	2.13	2.73	3.15	3.12	3.20	3.15
Solubilidad en agua (mg/L)	1785.5	532.6	161.5	171.5	161.5	181.6

Características físicas de los hidrocarburos del tipo bencénico (BTEX) (Farhadian *et al*, 2008).