



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

**“DETERMINACIÓN DE LOS EFECTOS AL MEDIO AMBIENTE
DE LOS FENOLES CONTENIDOS EN LAS AGUAS
RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DE LA REFINACIÓN Y LA
MEJOR SELECCIÓN DE LA TECNOLOGÍA PARA LA
ELIMINACIÓN DE LOS FENOLES DENTRO DE UNA
REFINERÍA”**

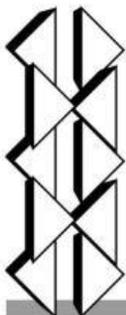
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

ALVARO GUMÁN SORIANO

ASESOR: I.Q. RENE DE LA MORA
MEDINA



**FES
ZARAGOZA**

México, D.F.

Marzo 2015



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.

“Tú, eres como yo, un homo sapiens, un hombre que piensa.

La vida, ese milagro en el universo, llegó hace casi 4 mil millones de años y nosotros los hombres hace tan solo 200 mil años y sin embargo hemos logrado romper este equilibrio tan especial para la vida.

Cambiamos la faz del planeta,
y a pesar de nuestra fragilidad
hemos logrado conquistar casi todos los ecosistemas,
tomamos posesión de tierras y entornos
que ninguna otra especie había tomado antes...

Las llamas provienen de las plantas, de una bolsa de sol, de energía pura... la energía del sol capturada por millones de vegetales hace más de 100 millones de años, es carbón, es gas y es sobre todo petróleo...

Con el petróleo el hombre se emancipó del tiempo, conoció la comodidad que no había conocido nunca antes y en 50 años modificamos la tierra más rápidamente que todos los hombres que nos precedieron....

TUDO SE ACELERA....”



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES "ZARAGOZA"

DIRECCIÓN

JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN
ESCOLAR
PRESENTE.

Comunico a usted que al alumno(a) Guzmán Soriano Alvaro con número de cuenta 410010514 de la carrera Ingeniería Química, se le ha fijado el día 20 del mes de marzo de 2015 a las 15:00 horas para presentar su examen profesional, que tendrá lugar en la sala de exámenes profesionales del Campus II de esta Facultad, con el siguiente jurado:

PRESIDENTE	BIOL. MARÍA EUGENIA IBARRA HERNÁNDEZ
VOCAL	I.Q. RENÉ DE LA MORA MEDINA
SECRETARIO	M. en M. GENARO ALTAMIRANO GARCÍA
SUPLENTE	M. en C. ANA LILIA MALDONADO ARELLANO
SUPLENTE	M. en I. MARÍA ESTELA DE LA TORRE GÓMEZ TAGLE

[Handwritten signatures and names of the jury members over horizontal lines]

El título de la tesis que se presenta es: **Determinación de los efectos al medio ambiente de los fenoles contenidos en las aguas residuales de la industria de la refinación y la mejor selección de la tecnología para la eliminación de fenoles dentro de una refinería.**

Opción de Titulación: Tesis profesional

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
México, D. F. a 3 de febrero de 2015.

[Signature of Víctor Manuel Mendoza Nuñez]
DR. VÍCTOR MANUEL MENDOZA NUÑEZ
DIRECTOR
ZARAGOZA
DIRECCION

RECIBÍ:

OFICINA DE EXÁMENES PROFESIONALES
Y DE GRADO

Vo.Bo.

[Signature of I.Q. Domínguez Ortiz Bautista]
I.Q. DOMINGA ORTIZ BAUTISTA
JEFA DE LA CARRERA DE I.Q.

DEDICATORIA

Es difícil encontrar el camino entre mitos, medias verdades y exageraciones, hay que llevar en los labios no solo el “¿Por qué?”, sino también el “¿Por qué no?”, hay que desafiar los códigos sociales utilizando los miedos y debilidades como armas.

A mi madre, mi padre, hermana, tíos, primos y abuelos, quienes estuvieron caminando a mi lado incondicionalmente durante el recorrido que he tenido que realizar hasta el día de hoy, enseñándome a no rendirme aunque la tristeza aülle como lobo en un prado, advirtiéndome que durante el camino restante existirán obstáculos tratando de frenarme y que no hay victoria sin sacrificio.

A mis amigos que aunque contados con los dedos de las manos y algunos cuantos dedos de los pies, hicieron más amenas esas largas noches de estudio, convirtieron esas horas de clase en momentos divertidos, hicieron inolvidables esas celebraciones por las victorias logradas también me enseñaron muchas y muy valiosas lecciones, como el no vivir con dolores ni sufrimientos antiguos.

A mis maestros por enseñarme que nadie me va a mostrar el camino, a no ponerme fronteras ni límites, que nadie va a detenerme y que estoy aquí para ganar.

También doy gracias al amor, sin importar que algún día hay que pagar un precio muy alto por todo el placer y la alegría que provoca, pero sin perder la esperanza de que algún día quizá encuentre lo que estoy buscando, o quizás no, o quizá encuentre algo mejor, tal vez encuentre alguien que me abrace tan fuerte que todas mis partes rotas se junten de nuevo.

Doy gracias a todos por enseñarme que mientras esté vivo no debo rendirme, porque estoy formado por polvo y energía de estrellas, las partículas que dieron origen a la vida en el universo, que de ahora en adelante debo poner todas mis fuerzas en construir una nueva vida orientada a lo alto, caminando al frente sin mirar atrás, con mi espíritu rebelde he indomable y haciendo del mundo mi pista de baile.

AGRADECIMIENTOS

“El motor de la vida es un vínculo, todo está enlazado, nada es autosuficiente, cada ser existe por otro.

Que sabemos de la vida en la tierra?, cuantas especies conocemos?, una décima parte, tal vez una centésima?

La tierra es un milagro, la vida sigue siendo un misterio, las familias se formaron unidas por costumbres y rituales perpetuados constantemente, se han adaptado.

En la gran aventura de la vida cada especie tiene su papel, cada especie tiene su lugar, ninguna es inútil o dañina, todos se equilibran. “

HOME de Yann Arthus-Bertrand

CONTENIDO

RESUMEN	6
INTRODUCCIÓN	7
JUSTIFICACIÓN	8
OBJETIVOS.....	9
1.Objetivo general	9
2.Objetivos particulares.....	9
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES	10
1.1 Aguas residuales	11
1.2 Caracterización de las aguas residuales	12
1.3 Clasificación de las aguas residuales.....	12
1.3.1 Aguas blancas.....	13
1.3.2 Aguas negras (Aguas residuales urbanas, URU).....	14
1.3.3 Aguas industriales	15
1.4 Tecnologías para la depuración de aguas residuales.	18
1.4.1 Pre- tratamiento.....	18
1.4.2 Tratamientos primarios.....	19
1.4.3 Tratamientos secundarios (Biológicos).....	19
1.4.4 Tratamientos terciarios	20
1.5 Refinerías	21
1.5.1 Panorama general del petróleo crudo	21
1.5.2 Panorama general de la refinación.....	22
1.5.3 Clasificación de las Refinerías	23
CAPÍTULO 2. PROCESO DE REFINACIÓN DONDE SE CONTAMINA EL AGUA CON FENOL	27
2.1 Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)	28
2.1.1 Esquema de procesamiento de una unidad FCC.....	29
2.1.2 Sección del reactor.....	29
2.1.3 Sección de la fraccionadora	31

2.1.4 Sección de eliminación de gases	32
2.2 Aguas residuales de las Refinerías	33
2.2.1 Aguas residuales de caldera	34
2.2.2 Aguas residuales de enfriamiento	34
2.2.3 Aguas residuales de servicios generales	34
2.2.4 Aguas residuales de proceso	35

CAPÍTULO 3. IMPACTO AMBIENTAL Y A LA SALUD POR LA PRESENCIA DE FENOL EN AGUAS RESIDUALES 37

3.1 Propiedades	38
3.1.1 Propiedades físicas	38
3.1.2 Propiedades químicas	39
3.1.3 Estabilidad y reactividad	40
3.2 Efectos al medio ambiente	40
3.2.1 Efectos en el suelo	41
3.2.2 Efectos en el aire	42
3.2.3 Efectos en el agua	42
3.3 Efectos a la salud	43
3.3.1 Inhalación	44
3.3.2 Ingestión	44
3.3.3 Contacto	45
3.3.4 Otras afectaciones a la salud	46
3.5 Normatividad	47

CAPÍTULO 4. TECNOLOGÍAS PARA LA DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES CONTAMINADAS CON FENOL 50

4.1 Tecnologías de recuperación	51
4.1.1 Destilación, adsorción y extracción	51
4.1.2 Bio – adsorbentes.....	53
4.2 Tecnologías de degradación	55
4.2.1 Procesos biotecnológicos	55
4.2.2 Procesos o tecnologías avanzadas de oxidación (PAO/TAO).....	56
4.2.2.1 TAO NO-Fotoquímicas	57

Cloración.....	57
Ozonización.....	58
O ₃ / H ₂ O ₂ (Ozono / Peróxido de hidrógeno).....	59
Reactivo de fenton.....	59
Oxidantes electroquímicos.....	60
Oxidación de agua sub y súper crítica.....	61
4.2.2.2 TAO Fotoquímicas.....	62
Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV).....	62
UV / H ₂ O ₂ (Radiación ultravioleta / Peróxido de hidrógeno).....	64
UV / O ₃ (Radiación ultravioleta / Ozono).....	64
4.3 Nuevas tecnologías.....	65
4.3.1 Per – Vaporación (PV).....	65
4.3.2 Extracción con solventes y con ayuda de membrana (ME).....	67
4.3.3 Sistema de membranas para la recuperación de aromáticos (MARS) ..	69
CAPÍTULO 5. EVALUACIÓN TÉCNICA DE LAS TECNOLOGÍAS PARA LA DEPURACIÓN DE FENOLES EN AGUAS RESIDUALES.....	71
5.1 Tipos de evaluación.....	72
5.2 Objetivos de selección.....	73
5.3 Metodología.....	73
5.3.1 Determinación de criterios. Consideraciones.....	74
5.3.2 Pre – Selección.....	75
5.3.3 Evaluación de tecnologías. Matriz Criterio – Tecnología.....	79
5.3.4 Calificación de las tecnologías.....	81
CONCLUSIONES.....	82
RECOMENDACIONES.....	84
ANEXO A. Panorama General de las Refinerías.....	86
ANEXO B. Diagrama de Flujo de Proceso de una Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC).....	88
ANEXO C. Glosario de términos.....	90
BIBLIOGRAFÍA.....	93

CONTENIDO DE TABLAS

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES	10
Tabla 1.1 Contaminantes de las aguas negras	14
Tabla 1.2 Consumo de agua en la industria	16
Tabla 1.3 Consumo de agua en las diferentes actividades industriales	16
Tabla 1.4 Productos de la destilación de crudo.....	22
Tabla 1.5 Clasificación de las Refinerías	25
CAPÍTULO 3. IMPACTO AMBIENTAL Y A LA SALUD POR LA PRESENCIA DE FENOL EN AGUAS RESIDUALES	37
Tabla 3.1 Propiedades físicas del Fenol	38
Tabla 3.2 Dosis letales de Fenol para el ser humano	46
CAPÍTULO 5. EVALUACIÓN TÉCNICA DE LAS TECNOLOGÍAS PARA LA DEPURACIÓN DE FENOLES EN AGUAS RESIDUALES.....	71
Tabla 5.1 Matriz Tecnología - Descripción de Tecnologías de recuperación	75
Tabla 5.2 A Matriz Tecnología-Descripción de Tecnologías de degradación.....	76
Tabla 5.2 B Matriz Tecnología-Descripción de Tecnologías de degradación.....	77
Tabla 5.3 Matriz Tecnología-Descripción de Nuevas Tecnologías.....	78
Tabla 5.4 Matriz Criterio - Tecnología.	80
Tabla 5.5 Calificación de tecnologías.....	81

CONTENIDO DE FIGURAS

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES	10
Figura 1.2 Ejemplo de aguas blancas/lluvia ácida.....	13
Figura 1.2 Aguas negras contaminando un caudal limpio	15
Figura 1.3 Aguas residuales industriales.....	17
Figura 1.4 Tren típico de tratamiento de aguas.....	20
Figura 1.5 Vista panorámica de la Refinería "Miguel Hidalgo", Salamanca,Gto...	24
Figura 1.6 Etapas de una Refinería.....	26
CAPÍTULO 2. AGUAS RESIDUALES DE LAS REFINERÍAS Y SU CONTAMINACIÓN CON FENOL	27
Figura 2.1 Esquema general de una unidad FCC	28
Figura 2.2 Aguas residuales de la industria de la refinación	36
CAPÍTULO 3. IMPACTO AMBIENTAL Y A LA SALUD POR LA PRESENCIA DE FENOL EN AGUAS RESIDUALES	37
Figura 3.1 Estructura del Fenol.	39
Figura 3.2 Esterilidad de tierras por contaminación con Fenol.....	42
Figura 3.3 Muerte de fauna acuática por exceso de Fenol en el agua.....	43
CAPÍTULO 4. TECNOLOGÍAS PARA LA DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES DE LAS REFINERÍAS CON FENOL	50
Figura 4.1 Tratamiento con carbón activado	53
Figura 4.2 Humedales/ Bio-adsorbentes.	54
Figura 4.3 Laguna de oxidación/ procesos biotecnológicos.	56
Figura 4.4 Aeración con O ₃ / tecnologías no fotoquímicas	59
Figura 4.5 Fotocatálisis/ tecnologías fotoquímicas.....	64
Figura 4.6 Proceso de Per - Vaporación	67
Figura 4.7 Proceso de extracción con solventes y membrana	69
Figura 4.8 Proceso de membranas para la recuperación de aromáticos	70

RESUMEN

El sector industrial ha aumentado conforme pasan los años, en especial la industria de la Refinación, a este crecimiento va asociado un aumento de la carga contaminante generada por los diferentes procesos existentes. Uno de los principales contaminantes en el país y en el mundo es el FENOL. Este es un compuesto orgánico tóxico incluso en concentraciones muy bajas y se encuentra clasificado en el puesto 65 de la lista “Priority pollutants” publicado por la Environmental Protection Agency (EPA).

El presente trabajo consta de seleccionar una tecnología apropiada para la depuración de aguas residuales de tipo industrial contaminadas con Fenoles, que se generan en el proceso de refinación de crudo en una refinería, y en específico en el proceso de Craqueo Catalítico Fluidizado. Aunado a esto, se revisan los efectos que tiene la presencia de fenoles a la salud pública y al medio ambiente.

Las aguas residuales procedentes de una Refinería contaminadas con Fenol generalmente se encuentran en fase acuosa. El rango de concentración de estas corrientes depende de muchos factores, pero en términos generales se encuentra entre las 200 y 1200 ppm (Xiao et al, 2006), lo cual está fuera de los límites máximos y mínimos permisibles establecidos por la EPA, API & IFC.

Entre los efectos a la salud pública y al medio ambiente pueden encontrarse:

- Esterilidad de tierras de cultivo, muerte de flora por acidez de la tierra, muerte de fauna por ingestión de alimento contaminado.
- Muerte de flora y fauna acuática debido a la acidez que provoca en el agua.
- Quemaduras, patologías leves y crónicas, intoxicaciones, cáncer y hasta la muerte en seres humanos.

El tratamiento directo convencional de dichas corrientes fenólicas involucra grandes costos, reflejado principalmente en la sección de recuperación o separación de Fenol. Por lo que en este trabajo se propone solucionar dicho problema utilizando una tecnología llamada “Proceso Ultravioleta al Vacío”, que forma parte de una tecnología llamada TAO fotoquímico. Debido a que este método se basa en procesos físicos y químicos capaces de producir cambios en la estructura química del contaminante. Dicho método puede utilizarse solo o en combinación con métodos convencionales.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se ha observado un incremento en los niveles de contaminación de una forma exagerada y descontrolada. Este hecho se debe a los desperdicios domésticos, industriales y agroindustriales derivados de la actividad humana. Una gran parte de estas actividades generan un sin número de contaminantes, que en muchas ocasiones, son arrojados al medio ambiente sin ningún tratamiento. Muchas de las sustancias contaminantes son altamente tóxicas y difíciles de degradar por la naturaleza.

Los desechos generados contaminan las aguas superficiales y subterráneas, provocando graves mutaciones genéticas, enfermedades y la muerte de diversas especies de flora y fauna, incluyendo los seres humanos.

El nivel de contaminación ha alcanzado valores dramáticos en áreas rurales y zonas cercanas a complejos industriales del sector de la refinación; lo cual se debe a factores tan variados como el manejo inadecuado de los recursos naturales e hídricos, al desaprovechamiento de sustancias útiles en los procesos, falta de inversión de la industria pública y privada, optimización de los procesos químicos y especialmente a la reacción retardada de la población y de la comunidad científica para enfrentar los problemas de contaminación.

Es claro entonces que se necesitan nuevos procedimientos que utilicen desarrollos tecnológicos propios para solucionar los problemas de contaminación que se afrontan; es necesario investigar e implementar nuevas tecnologías que permitan optimizar los procesos, con el objetivo principal de disminuir la generación de residuos dañinos para el medio ambiente y salud.

JUSTIFICACIÓN

La creciente actividad industrial, la innovación tecnológica, la incorporación de nuevas sustancias químicas sin evaluar su toxicidad y la fabricación de materiales cada vez de vida más corta, han acelerado los procesos de producción e intensificado la extracción de recursos naturales, provocando un impacto negativo al medio ambiente.

Las sustancias químicas peligrosas se pueden filtrar en muchos productos de consumo y servicios que se utilizan día con día, bajo condiciones normales, pueden ser controladas, pero cuando hay un exceso de tóxicos en el medio ambiente, solos o de manera combinada, contaminan en forma grave la tierra, el agua y el aire teniendo daños irreversibles.

La contaminación provocada por la industria de la refinación, en todas sus expresiones: exploración, perforación, refinación y transformación, ha provocado contaminación terrestre y marina, deteriorando la vida de las comunidades y sus hábitats, ocasionando la pérdida de la diversidad biológica y ecosistemas, desintegrando el equilibrio ecológico he impactando negativamente en las actividades económicas, el entorno social y cultural. Claros ejemplos:

- Bahía de Campeche, 03 Junio 1979. Buque plataforma Ixtoc One, derrama 420 000 toneladas de crudo.
- Golfo de México, 20 Abril 2010. La plataforma “Deepwater Horizon” de British Petroleum, derrama alrededor de 4 millones de litros de crudo.
- Tierra Blanca, Veracruz, 31 de Agosto 2014. El río Hondo fue contaminado por más de 6 kilómetros por una toma clandestina.

Si en verdad existiera justicia ambiental en México, nuestro marco legal en materia ambiental, permitiría acciones bien dirigidas al lema “EL QUE CONTAMINA PAGA”, que aunque esté presente en legislaciones ambientales, pocas veces se aplica.

OBJETIVOS

1. Objetivo general

Seleccionar una tecnología apropiada para la depuración de aguas residuales de tipo industrial contaminadas con Fenoles, que se generan en el proceso de refinación de crudo en una Refinería, mediante una revisión bibliográfica de las tecnologías reportadas.

2. Objetivos particulares

- ❖ Identificar la generación de aguas residuales que se producen en una Refinería.
- ❖ Identificar en las aguas residuales generadas en el proceso de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC) las fuentes de contaminación de Fenol.
- ❖ Revisar los efectos que tienen la presencia de fenoles a la salud pública y al medio ambiente en las aguas residuales de acuerdo con los límites máximos y mínimos permisibles establecidos en los estándares internacionales.

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES

La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido como uno de los derechos fundamentales de todo ser humano el disfrute del grado máximo de bienestar posible. Considera la salud como un estado completo de bienestar físico, mental y social, y fija el nivel de salud por el grado de armonía que exista entre el hombre y el medio que sirve de escenario de vida.

El hombre ha utilizado el agua no solo para su consumo, sino con el paso del tiempo, para su comodidad y confort, convirtiendo estas aguas en vehículo de desechos, de aquí surge la denominación “aguas residuales”.

La contaminación de agua es uno de los factores que rompió la armonía entre el hombre y su medio, tanto a corto, mediano y largo plazo; por lo que la prevención y lucha contra la contaminación constituye en la actualidad una necesidad de importancia prioritaria.

1.1 Aguas residuales

El agua natural puede contener una gran variedad de impurezas, características del ciclo hidrológico que ha experimentado previamente. El agua puede ser distribuida de distintas maneras, por ejemplo, de alguna captación independiente o a través de una red de suministro, que probablemente entregara el agua con algunas modificaciones en su composición original.

La acción y/o efecto de introducir materiales o formas de energía, generando así condiciones en las que el agua de modo directo o indirecto sufra alguna alteración perjudicial de su calidad, en relación con los usos posteriores o con su función ecológica. Este concepto entonces es lo que comúnmente llamamos, contaminación de las aguas.

Cuando las impurezas presentan elementos nocivos para el uso al que está destinada, principalmente de consumo, la llamamos, agua contaminada (previo a su uso) y en contra parte existe otro término de contaminación, agua residual (después de su uso). Por lo tanto, es el grado de calidad del agua, el que determina si una impureza es contaminante o no.

Por lo tanto las aguas residuales son aquellas que resultan contaminadas después de haber sido utilizadas en hogares, establecimientos, actividades agroindustriales y la industria en general.

La contaminación de los distintos cuerpos de agua existentes como lo son los lagos, ríos, mares, embalses y acuíferos, tienen su origen común en:

- ❖ Precipitación atmosférica ácida (originada por los gases de efecto invernadero impregnados en el vapor de agua que es causante de la precipitación).

- ❖ Escorrentía superficial de zonas urbanizadas.
- ❖ Escorrentía agrícola.
- ❖ Vertidos procedentes de uso doméstico.
- ❖ Vertidos procedentes de uso industrial.

1.2 Caracterización de las aguas residuales

Los contaminantes en las aguas residuales son habitualmente una mezcla compleja de compuestos orgánicos e inorgánicos, líquidos y/o sólidos y por lo tanto no es práctico ni posible obtener un análisis completo de la totalidad de los contaminantes contenidos en dichas aguas, por ello se han generado clasificaciones.

1.3 Clasificación de las aguas residuales

Las aguas residuales pueden llevar contaminantes de acuerdo al lugar donde fueron utilizadas y por lo tanto contaminadas; estas pueden llevar consigo grasas, detergentes, materia orgánica, herbicidas, plaguicidas, residuos ganaderos, y residuos industriales, generalmente sustancias altamente tóxicas (generadas en industrias de alta complejidad, como la petrolera y refinación).

Debido a que existen muchos y diversos contaminantes dentro de las aguas de desecho, como se mencionó anteriormente, hay diversas y amplias clasificaciones de las aguas residuales que se van dividiendo a su vez en sub-clasificaciones, por ejemplo:

- Drenaje.
- Escorrentía.
- Doméstica (fecales y de limpieza).
- Industriales (comerciales e industrias).
- Agrarias (agrícolas y ganaderas).
- Etc.

Pero uno de los esquemas más generales usados por su simplicidad, y para fines de esta tesis se utiliza la siguiente clasificación:

- Aguas blancas.
- Aguas negras.
- Aguas industriales.

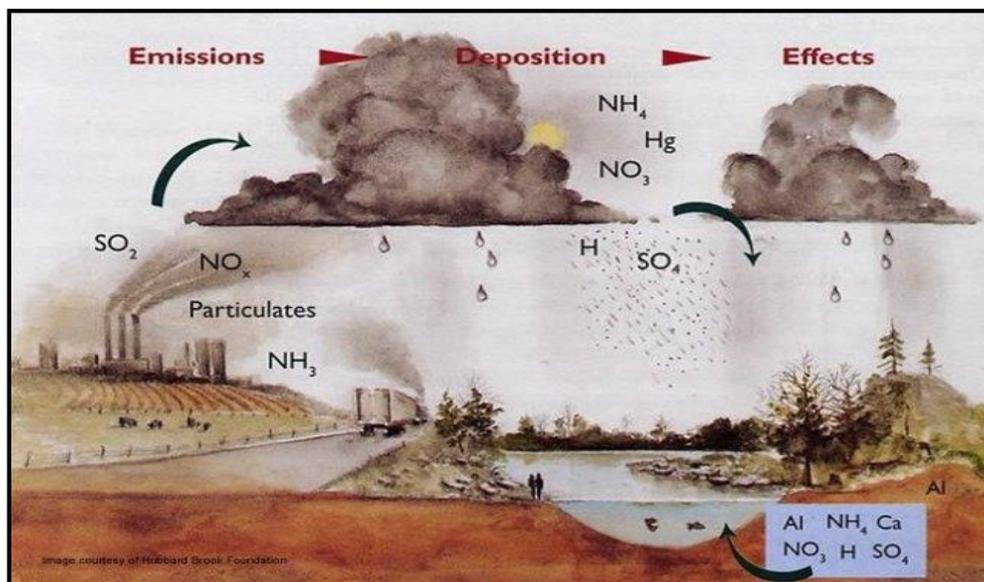
1.3.1 Aguas blancas

Las aguas blancas están constituidas fundamentalmente por aguas pluviales y deshielos, por lo tanto su contaminación puede ser con tierra, hojas, ramas o troncos, etc.; estas aguas son las generadoras de las grandes aportaciones intermitentes de caudales a los ríos. Su contacto con el ser humano es casi nulo.

No obstante, con el progresivo avance y desarrollo del urbanismo (estacionamientos, centros comerciales, vías de comunicación, servicios, etc.) las aguas de drenaje han ido cobrando una importancia creciente, a causa de la contaminación producida por fugas en las redes de alcantarillado.

Entre los contaminantes de las aguas blancas se encuentran:

- ❖ Elementos de contaminación atmosférica: Depuración húmeda de las lluvias ácidas.
- ❖ Restos de la actividad humana y asociada: Papeles, colillas de cigarrillos, excrementos de mascotas (aves, gatos, perros, etc.), etc.
- ❖ Residuos de carreteras: Aceites grasos, hidrocarburos, componentes fenólicos, etc.
- ❖ Otros contaminantes: Arenas, residuos vegetales, biosidas (insecticidas, herbicidas, abonos, etc.), fugas de alcantarillado, etc.



Fuente: www.ecologismo.com

Figura 1.1 Ejemplo de aguas blancas/lluvia ácida.

Además de todos los componentes anteriormente mencionados, cabe señalar que la primera oleada pluvial arrastra los depósitos acumulados en las construcciones,

por lo que a su vertido o llagada a la depuradora, esta frecuentemente tanto o más cargado que las aguas negras. (Hernández, 2000).

1.3.2 Aguas negras (Aguas residuales urbanas, URU)

Proceden de:

- Limpieza urbana: Lavado de ropa, de utensilios, higiene personal, etc.; por ende pueden contener en su mayoría jabones, detergentes y posiblemente restos de algún tipo de grasa.
- Contaminantes de tipo patógenos: Contienen detritus, aceites, microorganismos, materia coloidal y sólidos en suspensión (sustancia fecal y orina, procedentes tanto de animales domésticos como de los seres humanos).

Con lo anteriormente mencionado, se tiene conocimiento que en las aguas negras o urbanas, los compuestos químicos que se hallan presentes son muchos. Los más representativos y de los que se tiene más conocimiento se presentan en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Contaminantes de las aguas negras.

CONTAMINANTE	
Microorganismos	Salmonella typhi, Vidrio cholerae, Escherichia coli
Ácidos	Acético, Láctico
Bases	Jabones, Almidones
Aceites	Animales, Vegetales, Minerales
Sales	Bicarbonatos, Sulfatos, Fosfatos Nitritos, Nitratos
Gases	Sulfhídrico, Metano
Hidrocarburos	Gasolinas Fenoles
Fuente: Manual de depuración uralita, 2000, pp.37	

La principal motivación que llevará a estas aguas al sometimiento de un tratamiento especial son los agentes patógenos que se encuentran en ellas, provenientes de la excreción de los seres humanos y que pueden causar enfermedades e infecciones, si no se les trata de manera correcta. Por ende este es uno de los retos ecológico de los últimos años, para evitar la contaminación de los ecosistemas.



Fuente: www.luxhogar.com

Figura 1.2 Aguas negras contaminando un caudal limpio.

1.3.3 Aguas industriales

Las aguas residuales industriales son aquellas que proceden de cualquier actividad en cuyo proceso de producción, transformación o manipulación se utilice agua.

Cada proceso industrial requiere unas características especiales para el agua que utilizará en su proceso, exenta de determinados contaminantes y para eliminarlos se somete a tratamientos de purificación para poder ser utilizada. A su vez los procesos industriales introducen en el agua unos nuevos contaminantes.

Este tipo de vertidos son enormemente variables en cuanto a caudal y composición, variando las características de los vertidos, no solo de una industria a otra, sino también dentro del mismo tipo de industria. Las aguas industriales contienen más contaminantes que las aguas residuales urbanas, por ende, tienen un proceso de depuración más complejo.

A veces las industrias no emiten vertidos de forma continua, sino únicamente en determinadas horas del día o incluso únicamente en determinadas épocas del año, dependiendo el tipo de producción y del proceso industrial. También son habituales las variaciones de caudal y carga a lo largo del día.

En las Tablas 1.2 y 1.3 se enlistan algunos consumos de agua y estimaciones de consumo de agua en cada sector de las industrias (las más representativas).

Tabla 1.2 Consumo de agua en la industria.

INDUSTRIA	m ³ /día	
	Por empleado	Por m ² de planta
Industria alimenticia	7.9	13.5
Química	20	9.2
Hierro y acero	1.4	5.8
Celulosa y papel	17.1	88.5
Petróleo	14.5	1.8

Fuente: Manual de depuración uralita, 2000, pp.37

Tabla 1.3 Consumo de agua en las diferentes actividades industriales.

INDUSTRIA	ESTIMACIÓN (%)			
	Enfriamiento	Proceso	Calderas	Otros
Industria alimenticia	51.1	40.4	4.0	4.5
Química	76.5	17.5	2.3	3.7
Hierro y acero	85.2	7.1	1.0	6.7
Celulosa y papel	34.3	62.9	1.8	1.0
Petróleo	90.2	3.7	4.8	1.3

Fuente: Clementina, 1992, pág. 13

NOTA: No existe similitud alguna entre los vertidos de las diferentes actividades industriales, como son: alimenticia, química, agrícola, minera, metalúrgica, petroquímica, etc.

De forma resumida, los índices de contaminación que definen las aguas residuales industriales son:

- Distintos tipos de ácidos, presentes como agentes químicos o productos de algún proceso.
- Distintos tipos de bases, presentes como agentes químicos o productos de algún proceso.
- Grasas poco degradables.
- Detergentes que retardan la sedimentación, forman espumas e impiden la aireación.
- Metales pesados como: Cu, Cr, As, Cd, Pb, Hg, B, que son altamente tóxicos a la salud.
- Cianuros, inhibidores y FENOLES.

Debido a esto, y aunado a la enorme variabilidad que se presenta en cada vertido, hace que la depuración de las aguas residuales industriales sea complicada, necesitando un estudio específico para cada proceso.



Fuente: www.veracruzinforma.com.mx

Figura 1.3 Aguas residuales industriales.

Históricamente las aguas residuales industriales no han sido un factor intrínseco de la producción y se suponía que el medio ambiente las absorbía y les daba un tratamiento natural. El progreso cultural e industrial acabó llevando esa práctica a situaciones límite.

Las consecuencias en el medio ambiente y la forma en que se deberían aportar soluciones no siempre han estado tan claras como para seguir una vía única. Esta situación se ha reflejado en legislaciones y normas de distintas agencias, instituciones y comisiones para proteger los cauces naturales.

Generalmente se decreta que los efluentes están sujetos también a ciertas calidades mínimas de vertido, establecida para el cauce receptor; cuando no se cumplen, se deben someter a otros tratamientos que dan la calidad necesaria al vertido o que permitan la recuperación interna del agua.

Pero además se ha puesto mayor atención sobre la toxicidad potencial de las aguas, para tratar criterios de seguridad, es decir, un fallo en su control puede tener consecuencias de carácter grave, ya sea de alcance penal o de contaminación ambiental.

A fines de esta tesis se hará un enfoque a las aguas residuales de la industria de la Refinación, contaminadas con Fenol.

1.4 Tecnologías para la depuración de aguas residuales

El estudio de un tratamiento de aguas residuales se inicia realizando un análisis de vertidos o descargas, su posible reducción y el potencial reciclado después de su depuración.

La selección de un tratamiento suele requerir ensayos previos de laboratorio y/o de planta piloto. Los ensayos físicos y químicos son de relativa rapidez, pero los biológicos pueden requerir varios meses en tener resultados. La neutralización química de efluentes es una depuración necesaria en la mayoría de las industrias, que en ocasiones suele ser la única. Para la depuración de las aguas residuales se cuenta actualmente con dos líneas fundamentales: la físico-química y la biológica.

Las técnicas de tratamiento cubren una amplia variedad de procesos de purificación o depuración, cada uno óptimo para condiciones determinadas, pero requieren de una evaluación experta basada en conocimientos especializados y referentes al tema; aunque todos ellos dependen de ciertos parámetros como:

- Caudal.
- Composición.
- Concentraciones.
- Calidad requerida del efluente.
- Posibilidad de reutilización.
- Posibilidad de vertido.
- Tasas de vertido.
- Etc.

De manera genérica se tienen los siguientes pasos para la depuración de aguas residuales industriales. Cabe señalar que cada industria, cada efluente y cada contaminante requieren de un tratamiento específico.

1.4.1 Pre- tratamiento

Se retienen los sólidos de mayor tamaño, que podrían provocar un mal funcionamiento en los equipos posteriores; pueden utilizarse distintos tipos de equipos como rejillas, tamices, filtros, etc.

El propósito de esta etapa dentro de la depuración de aguas residuales, es realizar una reducción de caudales y una homogeneización de concentración de los vertidos, ya que inicialmente los vertidos son irregulares y/o discontinuos, evitando así la irregularidad funcional de los procesos posteriores.

1.4.2 Tratamientos primarios

En esta etapa se preparan las aguas residuales para la depuración de tipo biológica.

Generalmente los tratamientos primarios se utilizan para separar sólidos de menor tamaño que se encuentran en suspensión por un método de sedimentación, este es un proceso de decantación simple, antes de realizar un proceso físico-químico, que puede realizarse en un equipo independiente o combinado.

1.4.3 Tratamientos secundarios (Biológicos)

❖ Tratamientos aerobios

Son aquellos tratamientos en los que la biomasa está constituida por mecanismos aerobios o facultativos, (consumidores de oxígeno). El carbono de la materia orgánica disuelta en el agua se convierte parcialmente en CO₂, con producción de energía y otra parte es anabolizada para sintetizar materia celular. Existen distintos tipos de procesos aerobios, cuya selección depende del volumen, concentración, características de las sustancias disueltas, variabilidad del vertido y del costo de la energía.

❖ Lodos activos

Consiste en poner en contacto en el reactor el agua residual, la biomasa y el oxígeno disuelto, en condiciones de agitación suficiente para mantener la biomasa en suspensión y asegurar un buen contacto con el oxígeno disuelto.

Después de un tiempo de reacción suficiente, la masa de lodos activos se lleva a un decantador secundario donde se separa el agua clarificada; parte de los lodos sedimentados se devuelven al reactor para mantener la concentración de biomasa requerida y el resto se elimina como purga.

❖ Lagunas de oxidación

Llevando al caso extremo la aeración prolongada, el tratamiento se puede realizar en grandes lagunas aereadas, con largos tiempos de residencia (1 a 3 días), la agitación debe ser suficiente para mantener los lodos en suspensión (en zonas con clima frío el proceso es poco eficiente). Este tipo de lagunas de oxidación no pueden ser utilizadas en cualquier lugar debido al mal olor que pueden desprender.

❖ Filtro biológico

Este proceso se realiza en un reactor en el cual se ha colocado un material de relleno cubierto con una película microbiológica con aspecto de limo, el agua

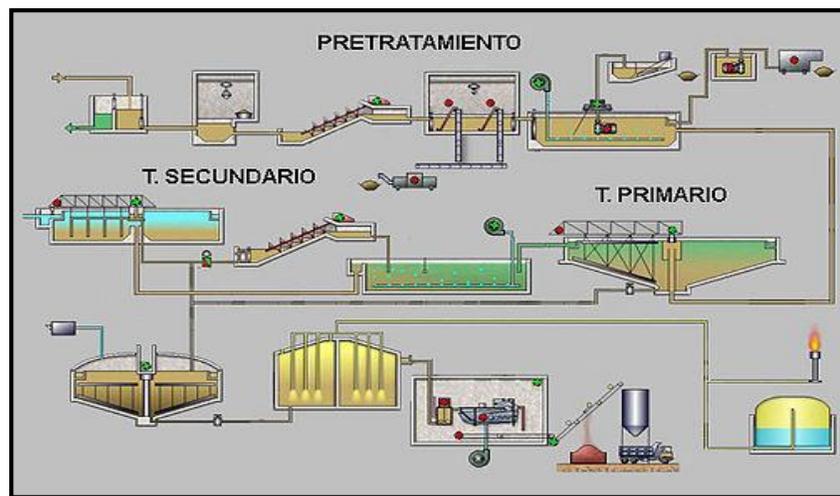
residual se descarga por la parte superior mediante un distribuidor rotativo, y a medida que el agua desciende, entra en contacto con el relleno, con la película microbiológica y con el aire; realizando así el proceso de filtración.

❖ Digestor anaerobio

Este se utiliza para aguas residuales industriales con alta carga orgánica, en donde un reactor anaerobio (cerrado para evitar el contacto con el aire), la materia orgánica y soluble se transforma en ácidos volátiles, que a su vez se transforman en metano y dióxido de carbono, esto favorece la condición de temperatura alta que es la condición idónea para que se produzcan dichos ácidos.

1.4.4 Tratamientos terciarios

Estos tratamientos contemplan la depuración biológica de las aguas residuales industriales, esta etapa se utiliza cuando se necesita una depuración mayor de la conseguida en los primeros dos tratamientos, generalmente son filtraciones profundas o pulido de aguas. Se utiliza carbón activado para eliminar la materia orgánica residual que ha pasado del tratamiento biológico (también se utiliza la oxidación por ozono y la radiación de luz ultravioleta) y la cloración que se emplea para lograr una esterilización.



Fuente:hidroconsultsa.com

Figura 1.4 Tren típico de tratamiento de aguas residuales.

1.5 Refinerías

Las Refinerías son grandes plantas de producción de gran cantidad de productos de consumo final, con sistemas de procesamiento extremadamente complejos. En ellas se convierte el petróleo crudo y otros flujos (heteroelementos) de entrada en docenas de subproductos refinados.

1.5.1 Panorama general del petróleo crudo

En las Refinerías del mundo se convierten cientos de tipos de petróleo crudo (identificados generalmente por su origen geográfico), en mayor o menor volumen en productos terminados. Por lo tanto, a fin de comprender los aspectos de la refinación del petróleo, se debe comenzar por definir que es el petróleo crudo.

El petróleo es una de las sustancias más valiosas de las que podemos disponer, también se le conoce como aceite mineral. Este se encuentra en el interior de la tierra y se compone principalmente de carbono e hidrógeno; lo que significa que es un hidrocarburo. Este fluido es algo espeso y cuyo color varía bastante (a veces se presenta amarillo, otras verde, y otras casi negro) así como su composición.

Cada tipo de crudo es único y es una mezcla compleja de miles de componentes. La mayoría de los componentes presentes en el petróleo crudo son hidrocarburos (componentes orgánicos compuestos por átomos de hidrogeno y carbono). Así mismo, se pueden encontrar no solo carbono e hidrogeno, sino también pequeñas (pero importantes) cantidades de otros “hetero” elementos, como el Azufre (S), Nitrógeno (N), algunos metales como Níquel (Ni), Vanadio (V), etc. El petróleo crudo está compuesto por la molécula de hidrocarburo más pequeña y simple CH_4 (metano), hasta las moléculas más grandes y complejas que contienen hasta 50 o más átomos de carbono (además de hidrogeno y heteroelementos).

Las propiedades químicas y físicas de cualquier tipo de hidrocarburo o molécula dependen no solo de la cantidad de átomos de carbono en la molécula, sino también de la naturaleza de los enlaces químicos entre ellos. Los átomos de carbono se unen fácilmente entre sí (también con los hidrógenos y los heteroelementos) en diferentes formas (enlaces simples, dobles y triples) para formar diferentes hidrocarburos.

Cuanto más pesado (denso) es el crudo, más alta es su relación de CH. Debido a los procesos químicos de la refinación, cuanto mayor sea la proporción de CH del crudo, más intenso y costoso es el proceso de refinación que se requiere para producir determinados volúmenes de producto.

Una vez analizada la composición de la materia prima principal de las Refinerías, el crudo, en la siguiente sección se describirá su proceso de transformación, comúnmente llamado, refinación.

1.5.2 Panorama general de la refinación

La industria petrolera comenzó cuando se perforo con éxito el primer pozo comercial de petróleo en 1859, y la apertura de la primera Refinería dos años más tarde en 1861, donde el petróleo se transformaba en queroseno. La evolución de la refinación de petróleo, de una destilación simple a los procesos sofisticados que hoy en día se conocen, como el craqueo, ha creado la necesidad de generar también procedimientos de gestión de salud y seguridad, tanto para la práctica en el trabajo como para el entorno donde son instaladas este tipo de industrias.

La refinación del petróleo es un eslabón único y fundamental; que involucra una serie de procesos tanto físicos como químicos a los cuales se somete el petróleo crudo, los productos que se obtiene son de diferentes rendimientos, ya que esto dependen del origen del crudo. La refinación agrega valor mediante la conversión (que, en sí mismo, tiene escaso valor como producto de consumo final) en una variedad de productos más ligeros con un valor comercial mayor.

En el ANEXO A se muestra un diagrama de bloques simplificando una Refinería típica moderna que produce una amplia variedad de productos y subproductos demandantes del mercado (nacional e internacionalmente). En la Tabla 1.4 se muestran los diversos productos obtenidos de la destilación del crudo, el número de fracciones o cortes depende de la base del crudo y de las condiciones de operación de cada planta.

Tabla 1.4 Productos de la destilación de crudo.

PRODUCTO	INTERVALO APROXIMADO DE EBULLICIÓN	
	°F	°C
Gasolina natural	30-180	0-82
Destilados ligeros		
Gasolina	80-380	27-193
Naftas	200-450	82-232
Gasavión	180-450	82-232
Queroseno	350-550	177-288
Aceites de calefacción ligeros	400-600	204-316
Destilados intermedios		
Aceites combustibles	480-750	249-399
Aceite diésel	380-650	193-343
Aceite combustible pesado	550-800	288-427
Destilados pesados		
Aceites lubricantes	600-1000	316-538
Parafinas	Más de 625	Más de 330
Colas de destilado		
Aceites lubricantes	Más de 900	Más de 430
Asfalto	Más de 900	Más de 430
Residuo (coque de petróleo)	Más de 900	Más de 430

Fuente: Refinación de petróleo, 2010, pp.3

1.5.3 Clasificación de las Refinerías

Las Refinerías de petróleo crudo son grandes plantas de producción continua en las que se transforma el hidrocarburo fósil en productos terminados (como ya se ha mencionado anteriormente). Esto se logra mediante la separación en diferentes fracciones (cada una con un punto de ebullición y distribución de la cantidad de carbonos únicos) y luego el procesamiento de estas fracciones en productos totalmente terminados, por lo general el petróleo crudo requiere de más de una operación para la fabricación de los productos finales.

Por consiguiente una Refinería consiste de diversas unidades procesadoras individuales tanto de diseño como de operación, para producir competitivamente los productos que el mercado exige.

En la actualidad existen más de 660 Refinerías en 116 países, que producen más de 85 millones de barriles de productos refinados por día. Cada Refinería tiene una estructura física particular, así como determinadas características operativas. La configuración de cada Refinería y sus características están determinadas principalmente por su ubicación, antigüedad, disponibilidad de capital, petróleos crudos disponibles, demanda del producto (de los mercados locales y/o de exportación), requisitos de calidad del producto, normatividad y estándares ambientales.

La mayoría de las Refinerías de América del norte están diseñadas para maximizar la producción de gasolina mientras que todas las capacidades nuevas están diseñadas para maximizar la producción de destilados (combustible diésel y pesados).

En este contexto, el término configuración denota el conjunto específico de unidades de proceso de refinación de una Refinería determinada, el tamaño (capacidad de producción) de las distintas unidades, sus características técnicas destacadas y los flujos que conectan estas unidades.

Si bien no existen dos Refinerías con configuraciones idénticas, estas pueden ser clasificadas en grupos con características similares, definidas según su complejidad (el término complejidad tiene dos significados; uno es su acepción no técnica, que la define como complicada, refiriéndose a que tiene muchas partes conectada; el segundo es un término específico que se usa en la industria de la refinación, que las define como un marcador numérico que denota la amplitud, capacidad e intensidad de refinación, a mayor complejidad mayores intervenciones).

En términos generales, todas las Refinerías están dentro de una de cuatro clases que se definen de acuerdo a la configuración del proceso, como se muestra en la Tabla 1.5.



Fuente: www.almomento.mx

**Figura 1.5 Vista panorámica de la Refinería "Miguel Hidalgo",
Salamanca, Gto.**

Tabla 1.5 Clasificación de las Refinerías.

CONFIGURACIÓN	COMPLEJIDAD		DESCRIPCIÓN
	Clasificación	Rango	
Refinerías con unidades de destilación atmosférica o TOPPING	Baja	Menor a 2	Solo realizan la destilación del crudo y ciertas operaciones de apoyo esenciales. El fraccionamiento solo se realiza de crudo a gas liviano, combustible de Refinería, nafta, destilados (queroseno, combustible pesado, diésel y combustible de calefacción) y el aceite combustible residual pesado. No dispone de instalaciones de control de azufre y no tienen la capacidad de alterar los patrones de rendimiento natural
Refinerías con esquema de HYDROSKIMMING	Moderada	2 a 5	Incluye la destilación del crudo y los servicios de apoyo, pero también incluye el reformado catalítico, diferentes unidades de hidrotratamiento (elabora subproductos del hidrogeno) y mezcla de productos (convierte la nafta en gasolina y tiene control de azufre de los productos livianos). No tienen la capacidad de alterar los patrones de rendimiento natural.
Refinerías de CONVERSION (o cracking)	Alta	6 a 12	Incluye no solo todos los proceso presentes en las Refinerías con esquema de Hydroskimming, sino también, el cracking catalítico y/o hidrocraqueo. Transforman las fracciones de petróleo crudo (gasóleo) en flujos de refinación liviana que se añaden a las gasolinas, combustibles pesados, diesel y materias primas de petroquímicos). Tienen la capacidad de mejorar los patrones de rendimiento natural de los crudos que procesan.
Refinerías de CONVERSION PROFUNDA (o coquización)	Muy alta	Mayor a 12	Está presente el cracking catalítico y/o hidrocraqueo adicionando la coquización. Destruye las fracciones del petróleo crudo más pesado y menos valioso (aceite residual) en flujos más livianos con alimentación adicional a otros procesos de conversión.

Fuente: The international council on clean transportation, 2011, pp. 16

Las transformaciones físicas y químicas que experimenta el crudo en la Refinería, ocurren a través de varios procesos específicos, cada uno de ellos llevados a cabo en una instalación o unidad de proceso distinta, una de la otra. Las grandes y modernas Refinerías incluyen cincuenta procesos específicos, que operan en una estrecha relación. Sin embargo, para fines de esta tesis, estos procesos se pueden considerar en función de etapas, como se muestra en la Figura 1.6.

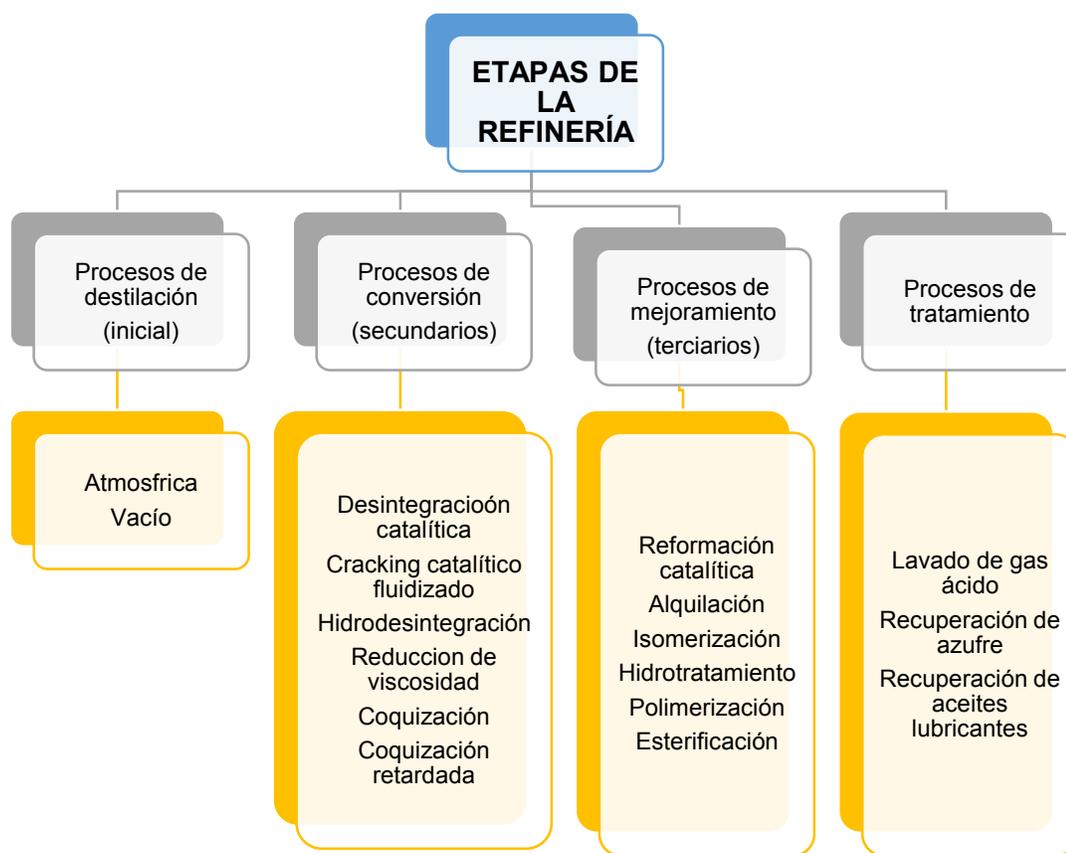


Figura 1.6 Etapas de una Refinería.

NOTA: México cuenta en su mayoría con Refinerías de conversión.

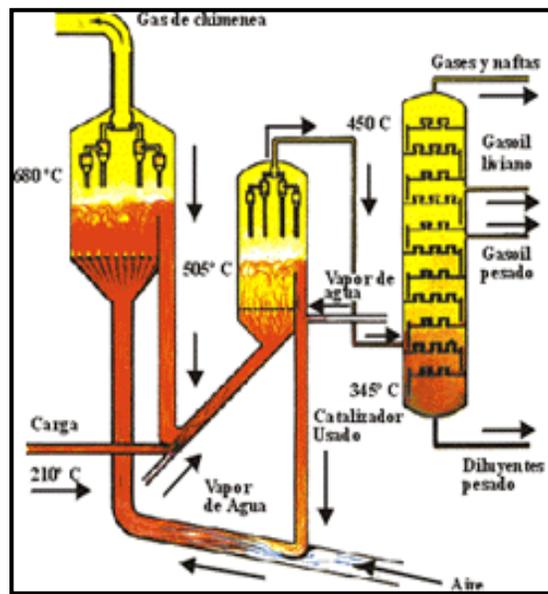
CAPÍTULO 2. PROCESO DE REFINACIÓN DONDE SE CONTAMINA EL AGUA CON FENOL

2.1 Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)

La desintegración catalítica de gasóleos es probablemente el proceso catalítico más importante desde el punto de vista económico, es uno de los desarrollos técnicos más significativos del siglo XX, con una alta eficiencia en la capacidad de producción al obtener una gran cantidad de fracciones de combustible de alta calidad por cada barril de gasóleo alimentado; y consiste básicamente en alimentar al reactor tipo Riser (que no es más que una cámara elevada y un elevador) un catalizador que baja por la cámara elevada, el gasóleo asciende por el elevador poniéndose en contacto en el catalizador, realizando la reacción de desintegración; que provocara la ruptura de las cadenas largas de hidrocarburo presentes en la materia prima, teniendo como productos:

- Propano.
- Butano.
- Nafta.
- Aceite cíclico ligero.
- Aceite cíclico decantado.
- Gas LPG.

El equipo auxiliar consiste de silos de almacenamiento que son utilizados para el almacenamiento de catalizador fresco y usado, soplador de aire, calentador de aire, cámara de orificios para los gases del regenerador, tanques de sello de agua y caldera de CO. El convertidor y su equipo auxiliar han sido diseñados para manejar las dos operaciones básicas. En la Figura 2.1 se muestra un esquema de una unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC), ejemplificando lo anteriormente descrito.



Fuente: es.paperblog.com

Figura 2.1 Esquema general de una unidad FCC.

2.1.1 Esquema de procesamiento de una unidad FCC

El proceso de craqueo catalítico, consta en que el gasóleo se ponga en contacto con un catalizador finamente dividido, que se mantiene en estado fluidizado o aireado por medio de vapores producidos en el reactor.

El craqueo catalítico fluidizado tiene dos secciones principales, la sección de reacción y la sección de fraccionamiento, que funcionan juntas como una unidad de procesamiento integrada. La sección de reacción contiene el reactor y el regenerador, que con un tubo vertical y un tubo ascendente, forman la unidad de circulación de catalizador. El catalizador fluidizado se hace circular continuamente entre el reactor y el regenerador usando aire, vapores de gasóleo y vapor de agua como medios de transporte.

2.1.2 Sección del reactor

La carga de gasóleo fresco alimentada al desintegrador tipo Riser (la sección del reactor y el regenerador están ensambladas como una sola unidad) entra a la planta a 188°C directamente de la planta combinada o bien a 65°C de los tanques de almacenamiento. La carga fresca de gasóleo es bombeada a un tanque de balance, posteriormente a un calentador de fuego directo para adquirir la temperatura requerida. En el sistema de los cambiadores de calor, la carga recupera el calor por medio del aceite decantado, del aceite cíclico pesado que se recircula a la torre fraccionadora y de la recirculación de los residuos aceitosos (fondos).

En la parte inferior del elevador de gasóleo, la carga se mezcla con vapor de dispersión y todo esto se alimenta al elevador a través de un juego de seis boquillas localizadas perimetralmente.

La carga que lleva el elevador se junta con el catalizador regenerado, con catalizador fresco y el vapor de fluidización lateral. El catalizador caliente vaporiza la carga y la lleva a la temperatura de reacción, la cual proporciona el calor necesario para la desintegración. La temperatura del elevador del desintegrador se controla mediante la administración de catalizador fresco, por medio de una válvula tapón.

La mezcla de catalizador y vapores fluye de forma ascendente a través del elevador efectuándose la reacción de desintegración. La parte inferior del elevador se ha diseñado para dar la suficiente velocidad de elevación, tomando en cuenta que la reacción de desintegración sucede rápidamente (se tiene un diámetro amplio en esta sección). La mezcla fluye en el tramo vertical restante del elevador, pasando por una línea horizontal de transferencia, para finalmente descender hasta la parte inferior de la cámara de separación. Los cambios de dirección se llevan a cabo con codos de especial diseño que permitan al catalizador de alta

velocidad deslizar en una capa estacionaria en lugar de hacerlo en las paredes del elevador. En la cámara de separación la mayor parte de los vapores fluye horizontalmente por las ventanas laterales del separador, en tanto la mayor parte del catalizador fluye por el fondo abierto del elevador el cual está sumergido en catalizador.

Los vapores de hidrocarburos desintegrados, inertes, vapores de dispersión y vapor de agotamiento del catalizador fluyen hacia la parte superior del desintegrador y salen a través de cuatro juegos de ciclones de dos pasos. El catalizador que es arrastrado por los vapores es separado de estos en los ciclones, retornando al fondo del desintegrador.

El catalizador agotado que contiene el carbón formado durante la reacción de desintegración pasa a través de un cono dentro del agotador de catalizador gastado. El agotador se encuentra a lado de la cámara de separación y cuenta con discos y mamparas atornillados para asegurar el contacto eficiente del catalizador que fluye hacia abajo con el vapor de agotamiento que fluye en la dirección contraria, cuyo propósito es eliminar los hidrocarburos que han quedado atrapados en el catalizador.

Del agotador, el catalizador fluye de forma descendente por el tubo a través de una válvula tapón cayendo el catalizador agotado dentro del pozo distribuidor. La válvula controla en nivel de la cama de catalizador del agotador. Distribuidas a lo largo de la bajante hay 8 boquillas de aireación con vapor para asegurar un flujo uniforme del catalizador descendente.

En el regenerador el carbón depositado durante la desintegración se quema para alcanzar un contenido muy bajo de carbón en el catalizador regenerado.

En el primer paso, el aire se alimentara a través de un anillo, el cual provee una distribución eficiente del aire a través del paso. Aquí se quema el 80% del carbón y dependiendo de la operación, alcanza temperaturas de 607 a 641 °C. El catalizador del primer paso fluye a través de ranuras en la placa de contención hacia el segundo paso. El aire es alimentado en el segundo paso, a través de un distribuidor tubular diseñado para proporcionar una distribución uniforme de aire y permitir el ajuste de flujos.

En este segundo paso se quema el resto de carbón a temperaturas elevadas, 627°C dependiendo de la operación.

El gas efluente de la combustión del carbón atraviesa la cama fluidizada y asciende a la fase diluida y se retorna a la cama el catalizador que fue arrastrado por los gases. El gas de combustión de los ciclones fluye a través de una cámara en una línea, esta una válvula deslizante restringe el gas de combustión y controla

la presión del regenerador. De la válvula deslizante, el gas fluye a la cámara de orificio donde la presión es reducida al nivel requerido por la caldera de CO.

El soplador de aire que se utiliza en la combustión se mueve por turbina de vapor. El calentador de aire, el cual es una parte integral de la línea de entrada de aire al anillo de distribución del primer paso, es usado durante los periodos de arranque para dar el calor requerido para elevar la temperatura de la cama del regenerador al nivel necesario para iniciar la combustión y después esta combustión lleva a la cama a su nivel normal.

Para mantener un grado razonable de fluidización en la cama y prevenir un flujo inverso de catalizador dentro de los anillos y líneas de aire, en caso de fallas del soplado de aire, se ha previsto cada uno de los anillos con vapor de emergencia, así como vapor de emergencia en el elevador para arranque o fallas.

Se dispone de aire seco de una fuente exterior para la línea de adición continua de catalizador, motores neumáticos y aire de instrumentos.

La regeneración del catalizador incluye la purga del vapor y eliminación de coque, y produce corrientes de desechos fluidos que pueden contener cantidades variables de hidrocarburos, como los compuestos aromáticos, sulfuro de hidrogeno, mercaptano, amoniaco, FENOL y otros materiales, variando su composición, dependiendo de la materia prima y los procesos que se llevan a cabo.

2.1.3 Sección de la fraccionadora

Los vapores efluentes del desintegrador catalítico consisten en hidrocarburos desintegrados catalíticamente, vapor, gas e inertes. Estos vapores entran en el domo de la fraccionadora y fluyen a través de baffles de lavado. La corriente de circulación de residuo (fondos) fluye hacia abajo enfriando los vapores para condensar el producto de aceite decantado neto y la recirculación de residuos (fondos). El calor disipado de la fraccionadora por la circulación del residuo es usado para precalentar la carga fresca, recalentar la debutanizadora y generar vapor de presión media.

Un asentador de residuo (lodos) se incorporó en la base de la fraccionadora. El residuo del fondo fluye hacia el asentador a través de un tubo sumergido. El catalizador se asienta en el fondo de la sección cónica donde el espeso residuo se extrae, diluido con aceite cíclico pesado, y además es recirculado a la carga de alimentación del elevador del desintegrador catalítico.

El aceite decantado se extrae de la parte superior del asentador y se bombea al límite de batería después de que ha cambiado calor con la carga fresca.

El sistema de aceite decantado está diseñado para manejar el doble de flujo normal y el sistema de recirculación de residuo está diseñado para un 50% por arriba del flujo normal, esto para agregar flexibilidad.

Para evitar que se atrapen vapores en el aceite decantado hay cuatro tubos de venteo, además con esto se puede controlar el flujo de aceite decantado y la temperatura del asentador.

El producto como aceite cíclico ligero es agotado con vapor de la torre agotadora y los vapores del domo retornan del agotador a la fraccionadora, arriba del plato de extracción. Una fracción de aceite, retorna a la fraccionadora dos platos arriba de su extracción eliminando así algo de calor de la misma.

Los vapores del domo de la torre fraccionadora fluyen a los condensadores-enfriados de agua, obteniendo una corriente de gas LPG, hidrocarburos líquidos (Gasolina catalítica) y agua amarga. La corriente de gas LPG es enviada a la recuperación de vapores, y parte del hidrocarburo líquido o gasolina catalítica es utilizada como reflujo para el control de temperatura de la fraccionadora.

2.1.4 Sección de eliminación de gases

La salida de los gases de combustión están compuestos principalmente de CO_2 , estos gases deben pasar por un tratamiento debido a que es una especificación y norma para arrojar gases a la atmósfera.

Por lo tanto los gases que salen de la sección de regeneración van a ir directo a un filtro de partículas finas, para que quiten las partículas remanentes de los gases. No tiene ningún control específico ya que la velocidad y temperatura con la que salen es más que suficiente, enseguida pasa por una cámara de recuperación de energía.

En esta cámara, se le alimenta agua de caldera para generar vapor de media presión, que posteriormente se mandara a un cabezal común para ser ocupado en servicio; esto se debe a que la temperatura de los gases es tan alta, $637\text{ }^\circ\text{C}$, y convierte el agua de caldera en vapor. Finalmente los gases a menor temperatura son llevados a la chimenea para su combustión y liberación a la atmosfera.

En el **Anexo B** se podrá encontrar un Diagrama de Flujo de Proceso (DFP) de una unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC), para tener una mejor visión de lo ya descrito.

2.2 Aguas residuales de las Refinerías

La elevada demanda de combustibles fósiles y productos derivados del petróleo ha provocado un considerable crecimiento de la industria petrolera en las últimas décadas. Debido a ello, cada año se construyen nuevas instalaciones de producción e infraestructuras para su transporte o se modifican las ya existentes.

Además el tratamiento y reutilización de productos petroquímicos también presentan un demandante crecimiento en los últimos años, debido a los elevados precios de las materias primas.

En lo particular la industria petrolera utiliza grandes cantidades de agua, la cual es contaminada con residuos de aceites, grasas libres, grasas disueltas, sólidos suspendidos totales, sólidos disueltos totales, FENOLES, compuestos orgánicos volátiles como benceno, xileno, tolueno, también por la presencia de metales como hierro, plomo, cobre, níquel, zinc. La sosa cáustica, los lodos cáusticos y aguas alcalinas son emisiones relacionadas con los tratamientos químicos; ocasionalmente también pueden ser contaminadas con el agua de lluvia proveniente de los patios de tanques, áreas de descarga y procesamiento de los productos, purga del agua de enfriamiento, derrames ocasionales de materia prima y/o productos terminados. Debido a esto se toman medidas para controlar el escurrimiento de la lluvia, incluyendo el uso de recipientes colectores, para que reciban un tratamiento antes de su vertido.

En los complejos petroleros o de refinación, la medida que se toma para tratar de reducir el impacto al medio ambiente, es someterse a las normas reguladoras de protección ambiental nacionales e internacionales, como son la NOM-001-SEMARNAT-1996 y las regulaciones de la Environmental Protection Agency (EPA), para que se implementan tratamientos de depuración adecuados a las aguas residuales antes de su vertido en los efluentes de ríos, mares, lagos, lagunas, o drenajes (que finalmente desembocan en los primeros). Esta necesidad se convierte en una creciente demanda y constante investigación de nuevas tecnologías para la depuración y reutilización de las aguas residuales.

El agua entonces juega un papel muy importante dentro de los procesos de refinación, tanto en sus vertidos como durante el mismo proceso de refinación, debido a que cada Refinería ocupa y desecha aguas con diferentes características de acuerdo a su capacidad, los procesos involucrados y los tipos de productos generados.

A continuación se describirán y clasificarán las aguas residuales procedentes de las refinerías.

2.2.1 Aguas residuales de caldera

Es el agua requerida para la generación de vapor, el agua de alimentación debe tener bajos niveles de salinidad para evitar formación de incrustaciones; la pureza de esta agua depende de:

- La cantidad de agua que se requiera.
- Del diseño particular de la caldera.
- La cantidad de impurezas así como de la naturaleza de las mismas.

La presencia de dureza, hierro y sílice son de mayor cuidado que la presencia de sales de sodio.

De igual forma estas aguas no están en contacto directo con los productos y/o subproductos del petróleo por lo tanto no traen consigo una carga pesada de impurezas.

2.2.2 Aguas residuales de enfriamiento

El agua de enfriamiento tiene la mayor demanda en los procesos de refinación, es decir, alrededor de un 60%, pero incluso puede alcanzar entre un 80% y 95% de demanda.

Se utiliza en las áreas u operaciones con desprendimiento de calor, y debido a que este exceso de energía debe retirarse con la mayor rapidez posible para que el proceso esté dentro del rango de eficiencia, se ocupa el agua, la cual tiene una alta capacidad calorífica; este calor es llevado por el agua hasta las torres de enfriamiento donde el calor es disipado al medio ambiente.

Generalmente estas aguas no están un contacto directo con el petróleo o sus productos, por ello suele recircularse.

Las principales fuentes de aportación de agua para enfriamiento son pozos, ríos, aguas residuales industriales y/o domésticas tratadas.

2.2.3 Aguas residuales de servicios generales

Dentro de los servicios generales se encuentran el uso de sanitarios, duchas, laboratorios, comedores y riego de jardines. Por lo tanto, los contaminantes de estas aguas hacen que se clasifican dentro de las aguas negras, (clasificación descrita en el apartado 1.3.2 de este trabajo) y generalmente estas aguas se vierten en un drenaje diferente que las aguas de proceso, para darles un tratamiento adecuado.

2.2.4 Aguas residuales de proceso

Las aguas de proceso, son aquellas que participan de manera directa en los procesos de refinación, como:

- ❖ Desalación: el crudo se desala para evitar depósitos de sal y reducir el daño que puede provocar por la corrosión. La desalación se realiza adicionando agua en proporciones de 6% a 15% con respecto al petróleo.

Los efluentes de esta actividad contienen: hidrocarburos, FENOLES y sales minerales.

- ❖ Destilación de petróleo crudo: Es la operación que consiste en fraccionar una mezcla de heteroelementos (petróleo crudo) por diferencia de volatilidades mediante la vaporización en las torres (o columnas) de destilación, para esta separación se utiliza vapor de agua como medio de intercambio; generando de este modo, las aguas amargas.

Los efluentes de esta actividad contienen: amoníaco, cianuros, compuestos sulfurados, mercaptanos y FENOLES.

- ❖ Alquilación: Los alquilatos generados se lavan con sosa y agua para neutralizar y extraer el ácido usado como catalizador. Además las unidades de alquilación cuentan con sistemas de refrigeración, por lo que es otra fuente de contaminación del agua, esta se puede llevar a cabo a través de fugas en el sistema de enfriamiento.

Los efluentes de esta actividad contienen: aceites, sulfuros y FENOLES.

- ❖ Craqueo térmico y catalítico: En este proceso se necesita agua de enfriamiento y vapor en las torres de fraccionamiento para separar los productos. EN EL CRAQUEO CATALÍTICO SE GENERA LA MAYOR CANTIDAD DE CONTAMINACIÓN POR FENOLES.

Los efluentes de estas actividades contienen: soluciones acuosas con pH alcalino, hidrocarburos disueltos, sulfuros, amoníaco, cianuros y FENOLES.

- ❖ Reformación catalítica: Es el proceso en el cual se genera la menor cantidad de agua residual y una menor concentración de contaminantes.

Como se observa en lo anteriormente descrito, en todos los procesos de la Refinería existe una contaminación a causa de FENOL, especialmente en el CRAQUEO CATALÍTICO, siendo este proceso el que genera la mayor contaminación de aguas residuales.



Fuente: www.sumiowater.com

Figura 2.2 Aguas residuales de la industria de la refinación.

CAPÍTULO 3. IMPACTO AMBIENTAL Y A LA SALUD POR LA PRESENCIA DE FENOL EN AGUAS RESIDUALES

La depuración de aguas residuales industriales es un problema de gran preocupación hoy en día.

Los compuestos fenólicos son algunos de los principales compuestos peligrosos en las aguas residuales industriales procedentes de la Refinería, debido a su escasa biodegradabilidad, alta toxicidad y aspectos eco-tóxicos

Estos compuestos están considerados como contaminantes prioritarios, ya que son perjudiciales para los organismos aun en concentraciones bajas, han sido clasificados como contaminantes peligrosos debido a su potencial de daño a la salud y al medio ambiente.

3.1 Propiedades

Cuando el Fenol se encuentra puro, es un sólido cristalino entre incoloro y blanco, que poseen un olor característico dulce y alquitranado, a temperatura ambiente se encuentra como un polvo blanco; en contacto con el aire sus cristales son altamente higroscópicos y toman coloración entre rosada y rojiza. El producto comercial es una solución de Fenol en agua, densa y almibarada.

El Fenol es altamente inflamable, corrosivo y moderadamente volátil a temperatura ambiente, se evapora con mayor lentitud que el agua. Es soluble en alcohol, glicerol, petróleo y agua; a temperaturas por encima de 68°C, el Fenol es completamente soluble en el agua.

3.1.1 Propiedades físicas

Las propiedades físicas del Fenol se enlistan en la Tabla 3.1.

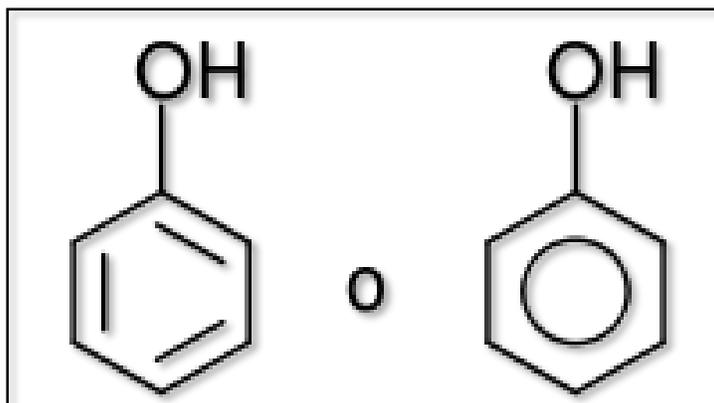
Tabla 3.1 Propiedades físicas del Fenol.

PROPIEDAD	VALOR
Peso molecular	94.11 g/mol
Formula molecular	C ₆ H ₆ O
Volumen molar (cm ³ /mol)	90
Punto de fusión (a 760 mmHg)	40.6 °C
Punto de ebullición (a 760 mmHg)	181.8°C
Presión de vapor (mmHg)	0.357 a 20 °C 2.48 a 50 °C 41.3 a 100 °C
Densidad (agua =1)	3.2 veces la densidad del aire
Gravedad especifica (agua=1)	1.0545 a 45 °C, agua 4 °C
Solubilidad (g/mol)	0.067 a 16 °C En cloroformo, alcohol, éter. Muy soluble en cloroformo y agua

	En agua (mg/L) 50-100 a 19 °C
Límite de inflamabilidad (%vol)	1.7 – 8.6
Temperatura a punto de ignición (°C)	715
pH	4.8 – 6.0 al 5% en agua
Fuente: Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el trabajo,20	

3.1.2 Propiedades químicas

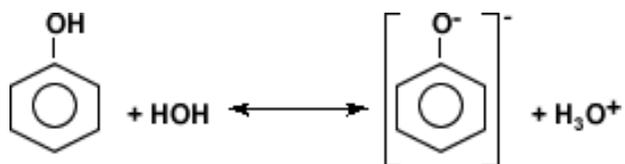
El Fenol posee en su estructura un anillo bencénico y tiene un grupo hidroxilo (OH) en lugar de un átomo de hidrógeno propio del benceno (C₆H₆), tal como se muestra en la siguiente figura.



Fuente: www.sanitex.com

Figura 3.1 Estructura del Fenol.

Gracias a la presencia del anillo bencénico dentro de su estructura, el Fenol posee la capacidad de estabilizarse. Por lo tanto los fenoles están influenciados por su estructura, esta hace que pueda ceder con relativa facilidad un protón (H⁺) al H₂O para formar un ion hidronio (H₃O⁺) y un ion fenóxido, haciendo que se comporte como un ácido en una solución acuosa, tal como se muestra en la ecuación 3.1. En presencia de grupos electrolíticos se enfatizan las propiedades ácidas del Fenol.



Ecuación 3.1

El Fenol es *sensible a los agentes oxidantes*. La emisión de átomos de hidrógeno pertenecientes al grupo hidroxilo del Fenol, es “seducida” por la estabilización de la resonancia del radical feniloxilo resultante. El radical formado, puede continuar oxidándose con facilidad, el manejo de las condiciones de oxidación y del tipo de agente oxidante empleado, puede conllevar a la formación de productos tales como dihidróxibenceno y/o quinonas. Las propiedades químicas mencionadas hacen del Fenol un buen antioxidante, que actúa como un buen capturador de radicales libres.

Puede tener múltiples reacciones de sustitución electrofílica, tales como halogenación y sulfonación. También reacciona con compuestos carbonílicos, tanto en medio ácido como en medio básico. En presencia del formaldehído (CHOH), el Fenol es hidroximetilado con subsecuente condensación, dando como consecuencia la formación de resinas.

Este compuesto es un material combustible en sí mismo, que se quema en presencia de oxígeno y puede producir monóxido de carbono (CO) como producto de combustión incompleta, el cual es un gas tóxico.

3.1.3 Estabilidad y reactividad

- ❖ Es reactivo con otros productos químicos como: hipoclorito de calcio, cloruro de aluminio, nitrobenzono, butadieno y materias alcalinas.
- ❖ Es corrosivo para el plomo, aluminio y sus aleaciones, así como para ciertos plásticos, gomas y revestimientos. Puede atacar al magnesio y aleaciones de zinc.
- ❖ Debido a que se comporta como un ácido débil (debido a que el Fenol está disuelto en agua) genera riesgo de incendio y explosión, especialmente si la disolución se llega a calentar a más de 78°C.
- ❖ Debe evitarse el contacto con aluminio, aldehídos, halógenos, nitritos, nitratos, peróxido de hidrógeno, compuestos férricos y formaldehídos.

3.2 Efectos al medio ambiente

El Fenol se encuentra en la naturaleza formando parte de algunos alimentos, es un componente del alquitrán de hulla, se presenta en desperdicios animales y humanos y se forma de manera natural por la descomposición de materia orgánica. El incremento de los niveles de Fenol en el ambiente se puede presentar por la quema de bosques, sin embargo la mayor cantidad de Fenol que se libera al medio ambiente es fruto de la actividad industrial y de la comercialización de productos finales que lo contienen.

Se ha comprobado que el Fenol es un compuesto tóxico para la salud, animales, plantas y el medio ambiente, debido a la concentración y la presencia de radicales libres. Por su toxicidad y reactividad el Fenol puede afectar ecosistemas acuáticos y terrestres, debido a que es muy soluble en agua y puede realizar reacciones de condensación y polimerización con un amplio número de compuestos. Gracias a estudios eco-tóxicos realizados en diferentes organismos, institutos y asociaciones, se ha generado un gran interés en el cuidado que se debe tener al manejar este compuesto.

3.2.1 Efectos en el suelo

El Fenol se puede liberar en el suelo durante su proceso de manufactura, almacenamiento, transporte, por derrames y cuando se lixivía desde rellenos dedicados a la deposición de residuos tóxicos.

El Fenol se mueve por el suelo por lixiviación con agua y por degradación, tanto biótica como abiótica. La movilidad del Fenol en el suelo se encuentra influenciada por el pH. La proporción de Fenol que se degrada por acción biológica está determinada por muchos factores, tales como la concentración, el clima, la temperatura y la presencia de otros compuestos.

La degradación biológica en condiciones aerobias y anaerobias: en el primer caso el principal producto es dióxido de carbono (CO_2), mientras que en el segundo caso no solo se produce dióxido de carbono sino también metano (CH_4) en cantidades considerables.

El tiempo de vida media del Fenol bajo degradación biológica en condiciones aerobias es de entre varias horas a varios días. Bajo degradación anaerobia, el Fenol tiene un tiempo de vida mayor. Si la velocidad de remoción de Fenol es baja puede haber acumulación de Fenol con subsiguiente inhibición de las poblaciones microbianas.

Para los organismos terrestres se ha reportado un **incremento en la mortalidad de algunas especies como lombrices de tierra**, afectaciones o inhibición de crecimiento de la flora, contaminación a cosechas e infertilidad de la tierra cuando son expuestas a concentraciones de 188 a 6 900 mg/kg de Fenol. El Fenol también puede causar efectos mutagénicos en células de algunos mamíferos, como el caso del hámster, donde produce mutación de fibroblastomas y en las células linfáticas.



Fuente: ambienteyhombre.blogspot.com

Figura 3.2 Esterilidad del suelo por contaminación con Fenol.

3.2.2 Efectos en el aire

El Fenol se libera a la atmósfera durante su manufactura principalmente desde los tanques de almacenamiento, durante su manejo y transporte; no permanece por mucho tiempo en el aire, generalmente se traslada por deposición húmeda (lluvia).

Puede reaccionar en el aire con los radicales hidroxilo y nitrato, sufriendo reacciones fotoquímicas para formar Dihidróxi-Bencenos, Nitro-Fenoles y productos del rompimiento del anillo. Su tiempo de vida media en el aire bajo condiciones de reacción fotoquímica es de 4 a 5 horas, si la reacción del Fenol se diera únicamente con radicales hidroxilo, entonces su tiempo de vida media sería de 15 días. La reacción con los radicales nitratos puede ser significativa para la remoción por deposición húmeda.

3.2.3 Efectos en el agua

En ambientes acuático el Fenol tiene efectos adversos sobre todos los niveles, en el caso de las microfotas de agua, se genera crecimiento anormal y clorosis; mientras que para organismos superiores como los peces e invertebrados son más sensibles con efectos letales, ya que estos organismos solo pueden tolerar concentraciones máximas de 1.211 mg/l del contaminante.

Los mayores niveles de contaminación se han encontrado en aguas que sirven de vertederos de la industria de la refinación. Teniendo en cuenta la alta solubilidad del Fenol en el agua, y su baja volatilidad a temperatura ambiente (con respecto al aire), se considera de gran riesgo, debido a que puede ser utilizada para riego de hortalizas, obteniendo así alimentos contaminados que podrían causar afectaciones graves a la salud.



Fuente: sajandro.wordpress.com

Figura 3.3 Muerte de fauna acuática por exceso de Fenol en el agua.

3.3 Efectos a la salud

El Fenol es una sustancia corrosiva que al contacto con cualquier tejido puede provocar quemaduras profundas de difícil sanado, la inhalación de vapores puede causar irritaciones en el tracto respiratorio y las soluciones también son corrosivas para la piel y los ojos.

Se absorbe fácilmente por todas las vías, incluyendo la vía dérmica, tanto en forma de vapor como en disolución acuosa. Tras su absorción, alcanza una concentración máxima que en pocos minutos se conjuga y distribuye con rapidez en la sangre.

Los síntomas del envenenamiento sistemático involucran frecuentemente una estimulación inicial del sistema nervioso central (CNS), seguida por una depresión rápida del mismo. Los efectos del Fenol son tales como convulsiones y coma, pueden presentarse pocos minutos después de la exposición, e inclusive pueden presentarse hasta por 18 horas después de la exposición. Otros síntomas incluyen náuseas, vómito, diarrea, anemia por precipitación, ruptura de los glóbulos rojos, hipotensión, transpiración abundante, arritmia, edema pulmonar y taquicardia.

En seres humanos y animales, se distribuye por el hígado, riñones, glándula suprarrenal y pulmones, posteriormente alcanza el corazón, timo, testículos, bazo y cerebro. Los síntomas clínicos después de la exposición crítica son hiperexcitabilidad muscular y convulsiones severas, necrosis de la piel y de las membranas mucosas de la garganta, efectos en los pulmones, en las fibras nerviosas, los riñones, el hígado y la sensibilidad de la pupila a la luz. Se han reportado casos que después de la intoxicación oral y dérmica, se llega al estado de coma, cáncer y muerte (EPA, 2000).

Otro tipo de patologías que se presentan con gran incidencia por contacto o por consumo indirecto o directo de Fenol, son las afecciones sobre el sistema respiratorio, que pueden causar inflamación de la tráquea, ulceración y edema pulmonar.

Cardiovascularmente causa hemólisis, arritmias e hipotensión.

Los efectos sobre la salud van a depender de muchos factores, estos incluyen; la dosis (cantidad), la duración (por cuanto tiempo), la manera como se entró en contacto (inhalación, ingestión o dérmica). También se debe tener en cuenta las demás sustancias químicas a las que se puede haber expuesto, ya que se puede aunar una complicación. Debe tenerse en cuenta la edad, sexo, dieta, características personales, estilo de vida y condición de salud.

Algunos estudios epidemiológicos han demostrado que el Fenol puede generar disrupción endocrina, con difusión reproductiva, la cual evidencia en desordenes hormonales, como procesos de feminización en machos y masculinización en hembras.

No se han realizado estudios adecuados para detectar los efectos reproductivos en humanos, pero se han identificado efectos sobre el desarrollo en estudios con ratas y ratones. Existe evidencia de que el Fenol es genotóxico para las células de mamíferos. Los ensayos de cancerogenicidad por exposición oral (solución acuosa) dieron como resultado que es un potencial agente cancerígeno.

3.3.1 Inhalación

El Fenol inalado es absorbido rápida y principalmente por los pulmones, conduciendo a una toxicidad sistemática. Pero debido a su baja volatilidad, el peligro de inhalación a temperatura ambiente es limitado además de que posee un olor característico, el cual puede ser una alarma de alta concentración en el aire.

- **Malestares por inhalación:** Sensación de quemazón, tos, vértigo, dolor de cabeza, náuseas, jadeo, vómitos, pérdida del conocimiento (síntomas no inmediatos).
- **Afectaciones del sistema respiratorio:** Una exposición leve puede causar irritación del tracto respiratorio superior. Una exposición más seria o prolongada puede causar inflamación de la garganta y tráquea, ulceración de la tráquea y edema pulmonar.

Descontaminación: Aire limpio, reposo, posición de semi-incorporado, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.

3.3.2 Ingestión

Es una sustancia corrosiva y se han reportado muertes en adultos después de la ingestión de 1g.

- **Malestares por ingestión:** Dolor abdominal, convulsiones, diarrea, dolor de garganta, coloración oscura de orina.

- **Afectaciones del sistema gastrointestinal:** Vómito y la diarrea son comunes a esta intoxicación, (por cualquier ruta de exposición). En caso de la ingestión un daño corrosivo de la mucosa puede afectar a todo el tracto gastrointestinal, también puede conducir a la muerte por un fallo respiratorio.
- **Efectos del sistema renal:** Puedo causar fallo renal agudo y desequilibrio ácido-base.
- **Afectaciones del sistema cardiovascular:** Puede ocurrir hemólisis y síntomas cardiovasculares como taquicardias, arritmias e hipotensión, dañando el transporte de oxígeno.
- **Afectaciones del sistema nervioso central:** Pérdida de conciencia, deficiencia respiratoria, náuseas, sudoración excesiva, dolores de cabeza intensos, vértigos, convulsiones y coma. Esto puede darse de minutos a horas después de la exposición y puede llegar a retardar hasta 24 horas.

Descontaminación: No provocar el vómito, este puede contener Fenol y resultar en una contaminación secundaria. Solamente si se ha ingerido una gran dosis considerar el lavado gástrico inmediato con un tubo de calibre pequeño. A los pacientes que estén conscientes y puedan tragar, se puede suministrar una mezcla de 50g de carbón (vegetal) activo con 200 a 300 ml de agua.

3.3.3 Contacto

Con la piel

El contacto con la piel es la vía principal de exposición. El vapor y mezcla acuosa son absorbidos muy rápidamente por la dermis. Si se afecta más de 100 cm² de la piel, existe un riesgo de muerte inminente, incluso si son soluciones diluidas (menor de 2%) pueden causar quemaduras graves si el contacto es prolongado.

- **Malestares:** Quemaduras cutáneas graves, efecto anestésico local, convulsiones, shock, colapso, coma o muerte.
- **Afectaciones del sistema dérmico:** Se puede formar una costra blanca debido a las proteínas precipitadas, rápidamente esta costra se volverá de color rojizo y finalmente se caerá, dejando la superficie manchada de un color marrón. Si se mantiene en contacto prolongado con las soluciones que contienen Fenol, este penetrará causando muerte celular y gangrena. Debido a las propiedades anestésicas del Fenol, puede causar un daño importante antes de manifestar el dolor.

Descontaminación: Si se encuentra afectada más de 400 cm² de piel, asegurar que la zona ha sido lavada con grandes cantidades de agua, como mínimo un periodo de 30 minutos, con esponjas empapadas de polietilenglicol, proteger los

ojos y piel sana durante el lavado. Continuar este lavado después por un periodo de 20 min y finalmente por uno de 10 minutos.

Con los ojos

- **Malestares:** Inflamación del globo ocular, inflamación del párpado y puede nublarse la superficie del ojo.
- **Afectaciones del sistema ocular:** Pérdida de la visión y quemaduras profundas graves.

Descontaminación: Lavado con grandes cantidades de agua o suero fisiológico durante 20 min como periodo mínimo.

En la Tabla 3.2 se muestra las dosis letales de Fenol que un cuerpo puede aceptar según sus características.

Tabla 3.2 Dosis letales de Fenol para el ser humano.

CONTAMINANTE	RANGO (AÑOS)	VÍA DE CONTAMINACIÓN	CANTIDAD	DAÑO
Fenol	0-13	Oral	10 mg/kg	Muerte
	14-64	Oral	140 mg/kg	Muerte
	0-64	Cutánea	100 cm ²	Muerte
	Una disolución en agua de 250 ppm causa la muerte en 30 min			
Fuente: Elaboración propia				

3.3.4 Otras afectaciones a la salud

- **Hematológicas:** Puede afectar de manera leve a grave los componentes de la sangre y los órganos involucrados en su producción, se puede manifestar hemólisis, metamoglobinemia, supresión de las funciones de la médula ósea y anemia; esto se puede detectar por medio de estudios o coloración de los órganos.
- **Musculares:** La exposición a vapores y soluciones de Fenol pueden conllevar a dolor, espasmos y debilidad muscular, actualmente no se han encontrado efectos permanentes en este tipo de tejidos.
- **Hepáticas:** Cuando se tiene una exposición crónica a vapores se han observado lesiones en el hígado, estudios demuestran la deformación del lóbulo central y necrosis.
- **Inmunológicas:** Se ha observado disminución de la concentración de células productoras de anticuerpos.
- **Endocrinas:** No se han realizado estudios acerca de los efectos causados en el sistema endocrino.
- **Reproductivas y del desarrollo:** No existen estudios concretos y altamente fundamentados pero se ha identificado como un tóxico para el desarrollo. En estudios en animales condujeron al nacimiento de crías con

bajo peso y defectos de nacimiento menores, detectando embrio-toxicidad y feto-toxicidad.

- **Efectos geno-tóxicos:** La mayoría de los estudios de mutagénesis (en bacterias) han dado resultado negativo, pero se han observado daño de cromosomas y efectos sobre el ADN en células de mamíferos in-vitro.
- **Cáncer:** A pesar de que se han realizado estudios sobre mamíferos, que han demostrado la posibilidad de desarrollo de cáncer por exposición repetida a través de la piel, no existe información acerca de la generación de cáncer en humanos a causa del contacto con Fenol, aunque si se reconoce como un promotor de tumores. En vista de esto, organismos de vigilancia de salud pública en muchos países, no lo clasifican como cancerígeno por sí solo, por ello no se reporta dentro del listado de la IARC (Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer).

3.5 Normatividad

Los gobiernos federales junto con los organismos ambientales nacionales e internacionales desarrollan reglamentos y/o recomendaciones para proteger la salud pública y el medio ambiente de las sustancias perjudiciales. Algunos organismos que formulan estos reglamentos y recomendaciones para este tipo de sustancias tóxicas son:

- La EPA (Environmental Protection Agency / Agencia de Protección Ambiental)
- La API (American Petroleum Institute / Instituto Americano del Petróleo)
- La OSHA (Occupational Safety and Health Administration /Administración De Seguridad y Salud Ocupacional)
- La FDA (Food and Drug Administration/ Administración de Alimentos y Medicamentos)
- La ATSDR (Agencia Para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades)
- El NIOSH (Instituto Nacional para la Seguridad y Salud Ocupacional)
- NOM (Normas Oficiales Mexicanas)

Los reglamentos y recomendaciones pueden ser expresados con la oración “**no puede exceder los niveles de**”. Esto se entiende como el límite de una sustancia tóxica en el aire, en el agua, el suelo o alimentos que no deben exceder ciertos valores establecidos. Estas limitantes se basan generalmente en niveles que afectan a los organismos vivos (flora y fauna); posteriormente y por medio de estudios se ajustan para establecer los límites correspondientes a la protección de los humanos. Dichos documentos contienen, límites máximos y mínimos permisibles, así como los periodos de exposición.

Toda la información se actualiza a medida que las instituciones, organismos e institutos van adquiriendo resultados de nuevos estudios y análisis. La información de estas recomendaciones provee instrucciones valiosas para proteger la salud pública y el medio ambiente, sin embargo no pueden ser impuestas como ley.

Cuando las autoridades competentes, revisan y verifican los datos de estas recomendaciones y/o reglamentos, pasan a ser leyes y/o normas, las cuales por naturaleza conllevan a una sanción en su incumplimiento. En este caso se trata de Normas que regulan la contaminación a causa de Fenoles, contenidos en las aguas residuales.

Las aguas residuales típicas de las Refinerías contienen Fenol en concentraciones de 500 a 1500 ppm y las aguas residuales de las unidades de Craqueo contienen concentraciones que van de los 200 a los 1200 ppm (EPA).

La presencia de Fenol en el agua potable y el agua de riego, por las descargas de las aguas residuales procedentes de las Refinerías, representan un peligro para la salud pública, flora, fauna y microorganismos, debido a la alta toxicidad de este compuesto. En términos generales, en materia para la depuración de aguas residuales, la República Mexicana se rige bajo las siguientes normas:

- NOM-001- SEMARNAT-1996 Y NOM-002- SEMARNAT-1996, que habla de los Límites Máximos Permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales.
- NOM-003- SEMARNAT-1997, que habla de los Límites Máximos Permisibles de contaminantes en las aguas ya tratadas.
- NOM-004- SEMARNAT-1997, que habla sobre los Límites Máximos Permisibles y tratamiento de lodos activos.

Haciendo énfasis en que ninguna de estas normas reporta límites máximos y mínimos permisibles para el Fenol como contaminante. Actualmente PEMEX, sigue lineamientos internacionales de mejores prácticas para el tratamiento de aguas residuales provenientes de las Refinerías, y en específico, sobre aguas residuales de las Refinerías contaminadas con Fenol. Esto se debe a que en la República Mexicana no existen normas o leyes exclusivas que traten este contaminante.

Como resultado de los estudios eco-toxicológicos y los efectos que puede causar a la salud pública, los organismos ambientales han concentrado su atención en el seguimiento y regulación del Fenol, controlando su disposición al medio ambiente. Por tal razón, el Fenol es considerado un contaminante de vigilancia prioritaria para muchos países. La Environmental Protection Agency, EPA (Agencia de Protección Ambiental) lo ha clasificado dentro del grupo D, como un compuesto no asociado directamente al cáncer, pero sí a otras patologías (EPA,1997) y también se encuentra en el listado U, donde está consignado como un residuo tóxico de vigilancia ambiental (EPA,2005).

La EPA, exige la reducción de contenido de Fenoles en aguas potables y minerales a 0.5 ppb, mientras que los límites máximos permisibles para el vertido de aguas residuales provenientes de las Refinería con contenido Fenólico en aguas superficiales es de 0.5 ppm, y para el sistema de alcantarillado el límite máximo permisible es de 1 ppm.

La Corporación Financiera Internacional (IFC) del Grupo del Banco Mundial a través de un documento llamado “Guías sobre medio ambiente, salud y seguridad”; declara que la concentración de contenido Fenólico en aguas residuales de las Refinerías debe ser de 0.2 ppm. (Abril 2007).

En Septiembre de 2008 la EPA, mediante la ATSDR (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades), en la sección, “División de Toxicología y Medicina Ambiental”, publicó que, una exposición con una concentración de Fenol de 6 ppm en el agua potable durante un período no mayor a 10 días, no causara efectos adversos a un niño; y que se ha determinado que la exposición de por vida de 2 ppm de concentración en Fenol en el agua potable no acusa efecto adverso.

El manual de la EPA, “Métodos de Análisis Químicos de Agua y Desechos” (1971) recomienda que los métodos estándar para el Análisis de Agua y Aguas Residuales, llamados “Métodos ASTM D-1873-70” se utilizan para el análisis de muestras de compuestos Fenólicos*. En estos procedimientos, las muestras obtenidas en campo para determinar su contenido de Fenoles, se fija mediante la adición de CuSO_4 (sulfato de cobre) y H_3PO_4 (ácido fosfórico), incluso con estos compuestos como conservadores, la muestra se debe tener refrigerada y ser utilizada antes de 24 horas.

Hay numerosos métodos de ensayo disponibles para la evaluación de contenido de Fenol en las aguas residuales de la industria de la refinación, comúnmente llamados “Standard Methods”, la EPA sugiere 2 procedimientos, el de “Cromatografía” y el de “4-Aminiantipirina” (este método relaciona directamente la absorbancia con la cantidad de Fenol presente en la muestra). Existen otros como el “Método Detector de Electrones” y el de Desplazamiento Bathochrome* para hacer la planificación de Round Robin*. Algunos laboratorios de análisis de aguas utilizan los Auto Sistemas de Análisis y reportan buenos resultados. Estas regulaciones son más estrictas conforme se obtienen los resultados de nuevas investigaciones, lo cual conlleva a la necesidad de desarrollar y emplear tecnologías de tratamiento con capacidad para hacer frente a los contaminantes peligrosos presentes en muchos flujos de residuos industriales.

CAPÍTULO 4. TECNOLOGÍAS PARA LA DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES CONTAMINADAS CON FENOL

Las aguas residuales que contienen Fenoles necesitan una depuración cuidadosa antes de su vertido a los cuerpos de agua receptoras.

El diseño conceptual es una etapa muy importante en el desarrollo e implementación de procesos químicos. A partir de él, se escoge las o el que se considere la mejor opción, para el procesamiento de una determinada sustancia.

En el presente capítulo se analizarán distintas tecnologías para la depuración de aguas residuales industriales de la Refinería contaminadas con Fenol.

Muchas han sido las tecnologías que se han investigado para el tratamiento de efluentes industriales, pero solo algunos de ellos han mostrado ser eficientes. La adsorción con carbón activado, extracción con disolvente, oxidación química y métodos electroquímicos, son alguno de los métodos más utilizados para la eliminación de Fenol contenido en aguas residuales de la industria de la Refinería. Sin embargo, así como cada método tiene sus ventajas, también cada método conlleva problemas, como alto costo de operación, baja eficiencia y la generación de subproductos tóxicos.

Para se cumplan los estándares establecidos por la **EPA**, en este caso particular, efluentes acuosos residuales contaminados con Fenol de la industria de la Refinería, las tecnologías de depuración del contaminante (Fenol), se pueden dividir en dos grandes ramas:

1. Tecnologías de recuperación.
2. Tecnologías de degradación.
3. Nuevas tecnologías.

4.1 Tecnologías de recuperación

En las tecnologías de RECUPERACIÓN, se encuentran todos aquellos procesos (u operaciones unitarias) que **separan** y recuperan el contaminante del agua residual. Su principal objetivo y/o beneficio es la recuperación del contaminante para su posible reutilización, lo cual tiene implicaciones económicas que pueden ser de mucha importancia.

4.1.1 Destilación, adsorción y extracción

Estos procesos son muy conocidos y son los más usuales cuando se quiere la recuperación de un contaminante (o sustancia en específico), estos métodos se basan en el equilibrio de fases; vapor (gas) - líquido y/o líquido-líquido.

Generalmente las unidades que utilizan estos métodos, no alcanzan la separación total de la mezcla, lo que implica una desventaja cuando se trata de un tratamiento de aguas.

Cuando la concentración en la fase líquida de un componente (en este caso del contaminante) es muy baja, la velocidad de transferencia de masa hacia la otra fase, ya sea vapor o líquido, también será baja; esto se verá reflejado en los grandes tamaños de los equipos para realizar la separación deseada. En algunas ocasiones se agrega un componente extra a la mezcla inicial, con la finalidad de modificar el equilibrio de la fase a favor de la separación del contaminante. Esto logra una mejor separación; pero ahora el efluente quedara con un rastro de un tercer componente, que puede ser más peligroso y contaminante que la sustancia problema inicial (Fenol).

La **adsorción** es muy adecuada y utilizada; es una operación donde se aprovecha la afinidad que poseen algunos materiales sólidos por un componente en particular. Debido a esta afinidad se puede llevar a cabo una transferencia de masa, la cual se da, de la fase líquida a la fase sólida, la cual tiene la capacidad de retener cierto compuesto en particular, el **Fenol**. En este caso no es recomendable que se haga una adsorción en fase gas-sólido, ya que la evaporación del efluente implicaría costos adicionales muy elevados y dejaría de ser viable.

Para este caso, un efluente acuoso residual contaminado con Fenol, se pueden aplicar una gama extensa de adsorbentes, entre las más utilizadas se encuentran:

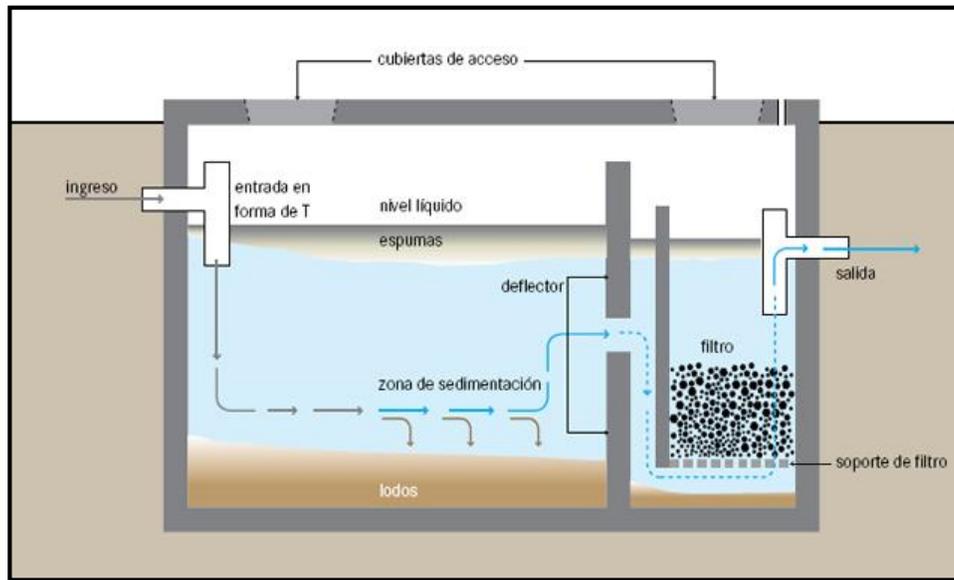
Adsorción con carbón activado

❖ Ventajas

- I. El carbón activado es el elemento más utilizado y recomendado en la mayoría de las industrias debido a su alta capacidad de adsorción y selectividad.

❖ Desventajas

- I. La regeneración térmica es costosa y complicada. Esto se debe a que hay una pérdida de material por cada ciclo de regeneración, alrededor de 5 a 10%.
- II. Las necesidades energéticas para la regeneración son muy altas, ya que se requiere de temperaturas de 500 °C para que el carbón se desorba completamente.
- III. Disminuye su capacidad de adsorción con cada regeneración, debido a las modificaciones de superficie del material; el área de contacto se ve reducida por los cambios de temperatura.



Fuente www.alianzaporelagua.org

Figura 4.1 Tratamiento con carbón activado.

Adsorción con zeolita y arcillas

La adsorción de una solución acuosa en una zeolita depende no solo de la estructura porosa de la zeolita, sino también de la competencia que existe entre el adsorbato orgánico (Fenol) y el agua por los sitios de adsorción, es por este motivo que la hidrofobicidad de las zeolitas forma un papel muy importante.

La principal ventaja de los materiales zeolíticos y arcillosos, es su resistencia a la regeneración ya que pueden soportar temperaturas más altas que el carbón activado. Sin embargo para concentraciones de Fenol mayores de 1 200 ppm, estos materiales presentan capacidades de adsorción muy por debajo de lo que podría presentar un carbón activado.

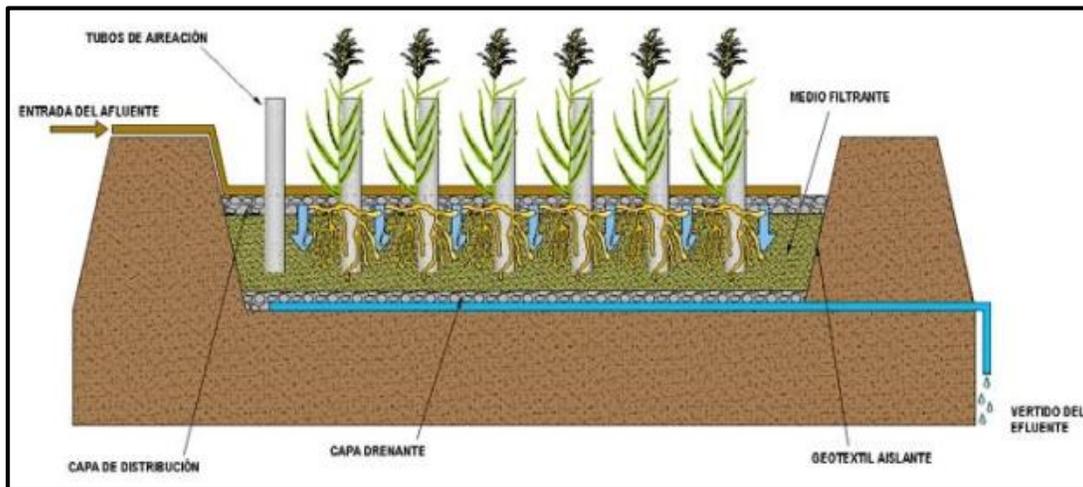
4.1.2 Bio – adsorbentes

Los bio-adsorbentes son eficaces en los procesos de depuración de aguas residuales, al permitir la reducción de la carga de contaminante. Contribuyen a su vez, materiales idóneos como alternativas y/o complemento de carbones activados y resinas de intercambio iónico.

Tratando de disminuir los costos de adquisición del carbón activado pero intentando conservar sus propiedades, se han realizado numerosos estudios sobre carbones obtenidos naturalmente. Los resultados han demostrado que ninguno de los Bio-adsorbentes en forma de carbón (simulando al carbón activado) ha logrado superar la capacidad de adsorción y selectividad que presenta el carbón activado.

Un Bio-adsorbente debe cumplir con las siguientes características:

1. Alta selectividad para realizar mejores separaciones.
2. Alta capacidad para minimizar la cantidad de material adsorbente utilizado.
3. Estabilidad térmica y química.
4. El material adsorbente debe ser muy poco soluble en el fluido para conservar la cantidad de material y sus propiedades.
5. Estabilidad mecánica y dureza para evitar el rompimiento de las partículas y su erosión.
6. Alta resistencia al ensuciamiento, para aumentar la vida útil del material.
7. Alta resistencia a la regeneración del material, para evitar así la pérdida de las propiedades adsorbentes.
8. Evitar reacciones indeseables con las sustancias a adsorber.
9. Bajo costo.



www.sedaqua.com

Figura 4.2 Humedal/ Bio-adsorventes.

❖ Ventajas

- I. Los más altos rendimientos se han alcanzado por medio de tratamientos a estos materiales, con algunos químicos que mejoran su capacidad de adsorción, llegando hasta casi un 50% de la eficiencia alcanzada por el carbón activado.

❖ Desventajas

- I. Los problemas de resistencia mecánica y térmica son más severos, por lo tanto, la utilización de estos materiales como posible adsorbente no es muy viable desde el punto de vista económico y técnico, ya que se requiere renovar el adsorbente constantemente.

En algunas ocasiones, para disminuir los costos de tratamiento, muchas empresas **no desorben el Fenol**; utilizan los bio-adsorbentes (los cuales son muy económicos) y después de que estos han adsorbido su máxima capacidad, los desechan con el Fenol adsorbido. Ambientalmente esto **NO ES CONVENIENTE**, puesto que genera problemas mucho más graves de contaminación, ya que no solo están arrojando el Fenol adsorbido, sino que también están arrojando residuos sólidos los cuales requieren un tratamiento especial antes de su desecho.

4.2 Tecnologías de degradación

En las tecnologías de DEGRADACIÓN, se encuentran todos aquellos procesos (u operaciones unitarias) donde se llevan a cabo **reacciones**, con el fin de reducir los contaminantes orgánicos a CO₂ (dióxido de carbono) y H₂O (agua); cabe mencionar que existen métodos o tecnologías que su único fin es disminuir el grado de contaminación del efluente, a esto se le puede llamar **oxidación o mineralización incompleta**.

4.2.1 Procesos biotecnológicos

Se basan en complejos mecanismos bioquímicos que utilizan un biocatalizador, para el cual el contaminante es la fuente de alimentación, debido a su contenido de carbono.

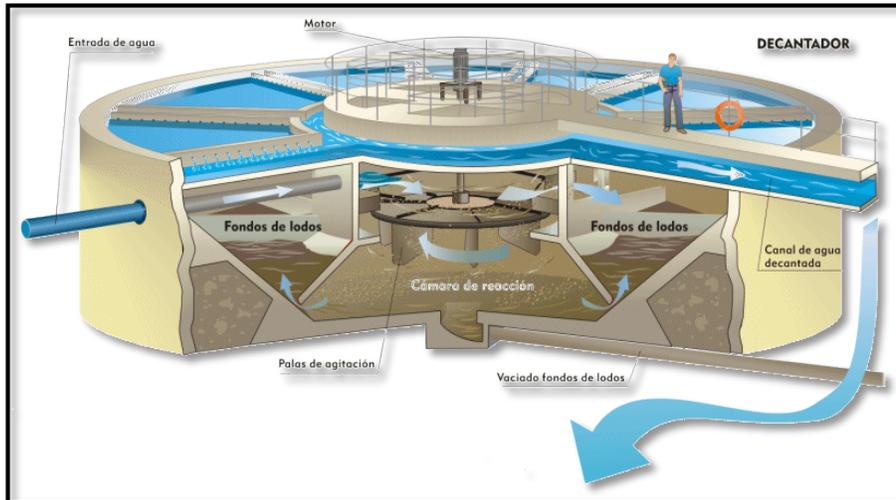
❖ Ventajas

- I. En estos proceso de biodegradación, el alimento de los microorganismos se trasforman en productos de toxicidad menor, por lo tanto la disminución de carbono orgánico total (COT) del efluente residual no es muy alta, sin embargo la contaminación por carbono aún sigue presente.

❖ Desventajas

- I. Adición de carga orgánica a la mezcla inicial.
- II. Requiere de una inmovilización de los microorganismos en un soporte determinado, de lo contrario requerirá de una posterior separación de ellos o bien dejarlos en el efluente residual, lo cual iría en contra de los objetivos de un proceso de descontaminación.

No es recomendable para concentraciones mayores de 200 ppm, ya que el Fenol presenta una resistencia a la descomposición por microorganismos y el carácter tóxico que este representa para los mismos.



Fuente: [www. Consoraguasecoija.es](http://www.Consoraguasecoija.es)

Figura 4.3 Laguna de oxidación/ procesos biotecnológicos.

4.2.2 Procesos o tecnologías avanzadas de oxidación (PAO/TAO)

Se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes. Se definen como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias oxidantes, principalmente el radical **hidroxilo (OH)**. Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluyendo a la luz solar) o por alguna otra forma de energía y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica.

Algunas de estas técnicas (PAO), recurren también a reductores (especies donantes de electrones), que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como lo pueden ser iones metálicos o compuestos halogenados.

Los PAO son especialmente útiles como pre-tratamiento de una depuración biológica, para contaminantes resistentes a la biodegradación o como pos-tratamiento para efectuar un mejoramiento a los efluentes antes de la descarga a los cuerpos receptores.

❖ Ventajas

- I. No cambia la fase del contaminante, lo modifica químicamente desde la fase original. Generalmente se consigue la degradación

- (mineralización) completa del contaminante, formando principalmente CO₂ (dióxido de carbono) y H₂O (agua).
- II. Usualmente no generan lodos o barros que requieran de un proceso de tratamiento o disposición.
 - III. Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente los que resisten los tratamientos biológicos.
 - IV. Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración, hasta ppb.
 - V. No se forman subproductos de reacciones, o se forman en baja concentración.
 - VI. Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección con cloro.
 - VII. Generalmente mejora las propiedades organolépticas de los efluentes tratados.
 - VIII. Permite transformar contaminantes refractarios en productos tratables, luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
 - IX. Eliminan efectos sobre la salud que poseen los desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

❖ **Desventajas**

- I. Las tecnologías de este tipo (PAO) que no ocupan especies que tengan un fuerte poder oxidante, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica, por ende no tienen una descontaminación.

4.2.2.1 TAO NO-Fotoquímicas

Estas tecnologías no involucran la luz como agente de degradación.

Cloración.

❖ **Ventajas**

- I. Las propiedades de desinfección del cloro son elevadas, ampliamente conocidas y muy utilizadas.
- II. Es muy utilizado como pre-tratamiento de los procesos de biodegradación.

❖ Desventajas

- I. No es recomendada totalmente para el tratamiento de compuestos fenólicos ya que durante el proceso se pueden generar cloro-Fenoles, los cuales son cancerígenos y mucho más contaminantes que el propio Fenol.

Ozonización.

❖ Ventajas

- I. La aplicación de ozono es eficiente debido a que es un poderoso oxidante y bactericida.
- II. No se producen compuestos secundarios.
- III. Es utilizable para el tratamiento de efluentes acuosos altamente contaminados.
- IV. Es un buen pre-tratamiento para los procesos biológicos (debido a la formación de aldehídos, cetonas, o ácidos carboxílicos).

❖ Desventajas

- I. Dificultades en la transferencia de masa, debido a que el contaminante se encuentra en la fase líquida y el oxidante en fase gaseosa.
- II. Requiere de una agitación muy eficiente (lo cual agrega costo al proceso).
- III. Se debe tener una relación molar de O_3 a contaminante mayor de 5:1 (lo cual agrega costo al proceso).
- IV. El método no tiene una degradación completa del contaminante.
- V. Las aguas depuradas no pueden contener ozono residual, por lo que deben introducirse desgasificadores al finalizar el tren de tratamiento (lo cual agrega costo al proceso).
- VI. No permite trabajar a temperaturas altas debido al peligro de volatilización de los compuestos orgánicos (generalmente las velocidades de reacción guardan una proporcionalidad exponencial con la temperatura; a mayores temperaturas, mayores velocidades de reacción. El no poder operar a temperaturas altas supone un tamaño de reactor no óptimo para el proceso).

O₃ / H₂O₂ (Ozono / Peróxido de hidrógeno)

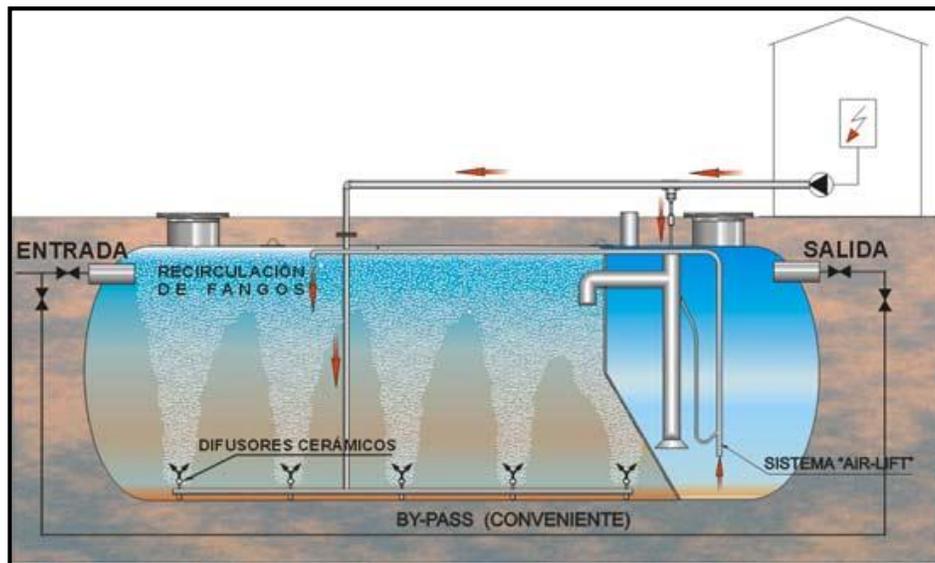
La ozonización transforma los contaminantes en compuestos más simples, los cuales son más fáciles de degradar por el agente oxidante. Se logra una mejoría agregando peróxido de hidrógeno. Esta combinación de H₂O₂ y O₃ es la más utilizada.

❖ Ventajas

- I. El uso de dos o más agentes oxidantes combinados permiten aprovechar los posibles efectos sinérgicos entre ellos, lo que produce una destrucción adicional de la carga orgánica.
- II. Es un buen pos-tratamiento de aguas sometidas a tratamientos de desinfección con cloro.

❖ Desventajas

- I. Es difícil prever el rendimiento del sistema, por lo que esta determinación se realiza con constantes pruebas de laboratorio.



Fuente: www.bupolsa.com

Figura 4.4 Aeración con O₃/ tecnologías no fotoquímicas.

Reactivo de fenton

El reactivo fenton es una mezcla de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas. Esta mezcla es la encargada de la degradación de los componentes orgánicos (no se

sabe con certeza cuál de los estados de oxidación del Fe es el responsable de esta degradación).

❖ **Ventajas**

- I. Es aplicable para la degradación de una amplia gama de compuestos orgánicos.
- II. No se forman compuestos secundarios clorados.
- III. Las velocidades de transferencia de masa no son tan bajas como en la ozonización o en procesos que utilicen gases oxidantes.

❖ **Desventajas**

- I. Requiere la adición continua y estequiométrica de Fe y H_2O_2 .
- II. Debe tenerse mucho cuidado en el exceso de Fe ya que puede ocasionar condiciones para el atrapamiento de radicales OH, lo cual hace ineficiente el proceso.
- III. Se tiene que adicionar un floculante para eliminar el Fe residual.
- IV. Generación de lodos que necesitan una posterior digestión.

Oxidantes electroquímicos

La aplicación de una corriente eléctrica entre dos electrodos determinados y en presencia de agua como electrolito, produce reacciones químicas con la generación del radical hidroxilo, que oxida luego la materia orgánica. Es utilizable para una contaminación de Fenol en concentraciones de hasta 3500 ppm.

❖ **Ventajas**

- I. Es un proceso flexible, que puede mejorar adicionando distintos elementos, por ejemplo si se le adiciona una sal ferrosa se mejora su eficiencia, llamándole electro-Fenton. Si se usa un ánodo de Fe que provea cantidades estequiométricas de Fe provocando que reaccione el Fenton, (aumentando su eficiencia) llamándolo peroxiocoagulación.

❖ **Desventajas**

- I. Al usar cloruro de sodio (NaCl) como electrolito para la conducción de la corriente eléctrica, y debido a las reacciones que se pueden producir en el proceso, se forma cloro molecular.

- II. Hay desactivación de los electrodos encargados del suministro de la energía, esto debido al ensuciamiento que proviene generalmente de la polimerización de los compuestos orgánicos allí presentes.

Oxidación de agua sub y súper crítica

Estas técnicas permiten la oxidación con oxígeno o aire a presiones y temperaturas altas. Los procesos que operan en condiciones sub-críticas son llamados también oxidación en aire húmedo (WAO, wet air oxidation), se trabaja a presiones de 1 a 2.2 MPa y temperaturas de 150 a 370 °C. Se puede oxidar corrientes acuosas con concentraciones de contaminantes de hasta 20 000 ppm.

❖ Ventajas

- I. Hay poca interacción con el ambiente y puede acoplarse fácilmente con un tratamiento biológico.
- II. Si se adiciona un oxidante como el O_3 o el H_2O_2 mejora la eficiencia.

❖ Desventajas

- I. La mineralización es incompleta debido a la formación de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, alcoholes, aldehídos o cetonas.
- II. La solubilidad del oxígeno en agua genera problemas de transferencia de masa que puede limitar su eficiencia.

La oxidación con aguas **súper-críticas**, llamadas OXAS, utiliza agua en condiciones de presión de 25 MPa y temperaturas de 450 a 700 °C. En estado súper- crítico el agua se comporta como un fluido donde la viscosidad, densidad y constante dieléctrica son muy bajas; en este caso disminuye el número de puentes de hidrogeno, aumentando la solubilidad de los compuestos orgánicos y disminuye la solubilidad de los electrólitos. Por esta razón las OXAS poseen características que lo llevan a ser un sistema 99.9% eficaz en este tipo de tratamientos de efluentes.

❖ Ventajas

- I. Tiempos de residencia muy breves.
- II. No requieren un tratamiento adicional de los efluentes gaseosos. No existen problemas de transferencia de masa; Debido a la alta solubilidad del O_2 en agua súper -crítica.

- III. Debido a que la tensión superficial es nula, el O₂ penetra en el agua y puede oxidar cualquier sustancia orgánica, incluyendo algún tipo de sólido.

❖ **Desventajas**

- I. Se requieren condiciones extremas de operación, lo que se ve directamente impactado en los costos elevados de la operación en el proceso.

4.2.2.2 TAO Fotoquímicas

Estas tecnologías se basan en el aprovechamiento de generar radicales libres, por medio de la luz, generalmente ultravioleta (UV).

❖ **Ventajas**

- I. Evita el uso de terceras sustancias (como el ozono o el peróxido) o reduce su cantidad.
- II. Aumenta la velocidad de reacción si la luz entra en contacto directo con un agente foto inducido.

❖ **Desventajas**

- I. Los procesos regulados mediante luz, no son adecuados para procesar mezclas de sustancias de elevada absortividad, o con altas concentraciones de sólidos en suspensión; pues la eficiencia cuántica (número de eventos producidos por fotón absorbido) disminuye por la pérdida de luz.

Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)

Excitación bajo la irradiación de longitudes de onda menores que 190 nm conduce, en la mayoría de los casos, a la degradación de materia orgánica en fases condensadas y gaseosas. La técnica se usa generalmente para la degradación de contaminantes en aguas y en corrientes de aire con alto contenido de humedad, para la **obtención de agua ultra-pura y para el tratamiento de compuestos difícil de oxidar.**

Usualmente, la luz aumenta apreciablemente la velocidad de reacción de estas tecnologías, en comparación con la misma tecnología en ausencia de iluminación.

Como fuente de luz, se pueden usar lámparas de mercurio o xenón de alta presión, que tienen buena emisión en el UV-cercano

El uso de luz solar asegura un considerable ahorro de energía así como instalaciones industriales más seguras.

❖ **Ventajas**

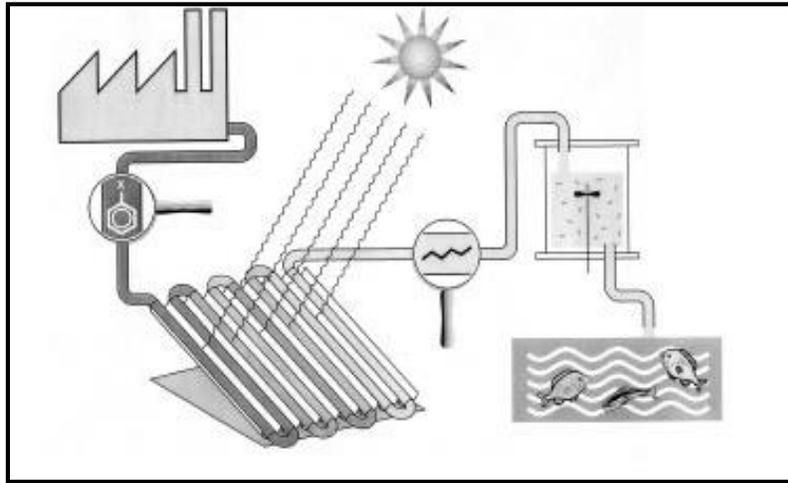
- I. Posee una alta eficiencia debido a la alta intensidad de la iluminación y la alta absorción del H₂O a las longitudes de onda utilizadas.
- II. No es necesario agregar agentes químicos, como el O₃ reduciendo los costos, riesgos para la salud y afectaciones ambientales.
- III. Resulta un método simple.
- IV. Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz.
- V. Aumenta la flexibilidad del sistema, ya que permite el uso de una variedad de oxidantes y condiciones de operación.
- VI. Reduce los costos operativos debido a un menor consumo de potencia para generar OH.

❖ **Desventajas**

- I. Requiere el suministro de O₃ como mejoramiento del sistema.
- II. Uso de material de cuarzo (aumentando así los costos operativos).

Las eficiencias de las destrucciones fotoquímicas de un determinado compuesto pueden alterarse drásticamente en función del diseño del reactor (geometría, hidrodinámica, etc.), lo que incide sobre el consumo de energía eléctrica y los costos.

Esta tecnología no es adecuada para procesar mezclas de sustancias de elevado coeficiente de absorción, o con altos contenidos de sólidos en suspensión, pues la eficiencia disminuye por la pérdida de luz, por dispersión y/o absorción competitiva.



Fuente: www.estrucplan.com.ar

Figura 4.5 Fotocatálisis/ tecnologías fotoquímicas.

UV / H₂O₂ (Radiación ultravioleta / Peróxido de hidrógeno)

Se fundamenta en el rompimiento del H₂O₂ en radicales hidroxilo (OH) por medio de los fotones de la luz UV, estos fotones deben tener una energía mayor a la del enlace de peróxido orgánico, O-O.

❖ Ventajas

- I. El oxidante es comercialmente accesible y térmicamente estable.
- II. Posee solubilidad infinita en el agua, por ende no existen problemas de transferencia de masa.
- III. Es una gran fuente de OH (produciendo 2OH por cada H₂O₂).

❖ Desventajas

- I. Se necesitan altas concentraciones del oxidante H₂O₂, debido a su baja absorción.
- II. Se debe determinar en cada caso la cantidad óptima de H₂O₂ requerido, ya que si se tiene un exceso con altas concentraciones de OH, retardara la oxidación ya que se da lugar a reacciones competitivas que generan un efecto inhibitor para la degradación.

UV / O₃ (Radiación ultravioleta / Ozono)

La irradiación de O₃ en agua produce H₂O₂ en forma cuantitativa, así este peróxido se fotoliza generando radicales OH.

❖ **Ventajas**

- I. El reactor no necesita ser de cuarzo, ya que se irradia la luz UV en una longitud de onda de 280-330 nm.
- II. Es más eficiente que la UV/ H₂O₂
- III. Si se trabaja a menos de 310 nm la fotólisis puede producir un exceso de OH y otros oxidantes, lo cual aparentemente mejora la eficiencia.

❖ **Desventajas**

- I. Es demasiado costosa por el uso de ozono.
- II. Se requiere equipamiento adicional para la eliminación del ozono residual.
- III. Limitaciones de transferencia de masa por la baja solubilidad del O₃ en agua.
- IV. Peligro del escape a la atmósfera del compuesto orgánico causado por el burbujeo del reactivo.

4.3 Nuevas tecnologías

Los procesos tales como destilación, adsorción, absorción y extracción (de líquidos), pueden ser útiles para tratar concentraciones bajas de Fenol en las aguas residuales, sin embargo no son viables por el lado económico y el lado operativo y/o de proceso; ya que requiere una mayor cantidad de energía, solventes o adsorbentes y en muchos caso unidades extras para la remoción de sustancias residuales.

Los procesos basados en membranas se han tratado de aplicar para la separación de mezclas cuyas características las hacen difíciles de separar por métodos convencionales. Estos métodos no solo sirven para el tratamiento de las aguas residuales contaminadas con Fenol (este caso en específico) sino también por su posible recuperación de componentes utilizados en la separación, que se pueden volver a utilizar dentro del proceso.

4.3.1 Per – Vaporación (PV)

Es una tecnología de membrana utilizada para separar mezclas líquidas. El proceso consiste en que una mezcla líquida se ponga en contacto con un lado de la membrana, mientras que el otro lado está en contacto con una corriente llamada permeato, la cual es removida con un vapor. La característica principal de la per-

vaporación, es que, la separación alcanzada depende de las diferencias de presiones, generalmente del lado del permeato se encuentra a una presión baja, generada por una bomba de vacío.

La per vaporación tiene lugar en tres etapas fundamentales; adsorción de los componentes de la mezcla líquida en la membrana, difusión de los compuestos adsorbidos a través de la membrana y la desorción en el lado del permeato.

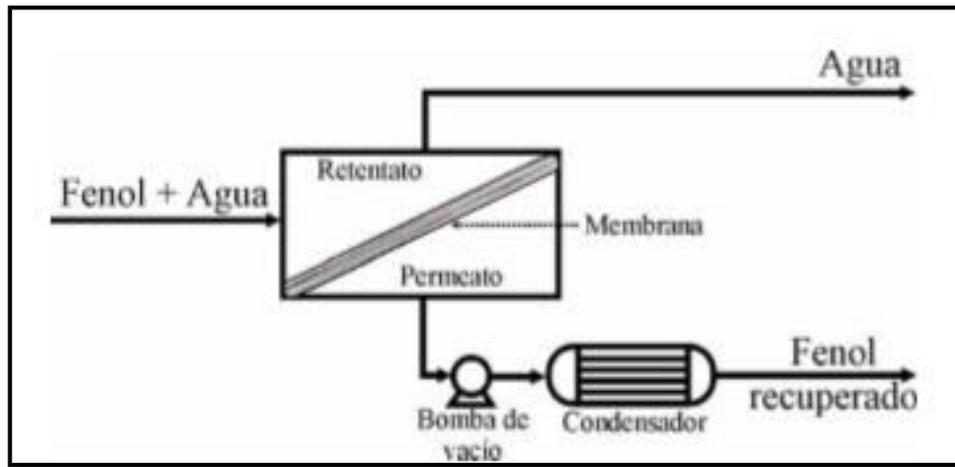
Una de las principales ventajas que presenta es que solo es necesario evaporar una fracción de mezcla, siendo el consumo de calor latente inferior al requerido en una destilación, lo que representa una solución en la separación de azeótropos y mezclas de componentes cuyo punto de ebullición esta cercanos, así como para eliminar sustancias presentes en bajas concentraciones.

❖ **Ventajas**

- I. Al estar trabajando con una membrana, los componentes viajan selectivamente a través de ella.
- II. Puede alcanzar niveles altos de separación para la mezcla.
- III. El consumo energético será menor que una operación de destilación.
- IV. Se requiere relativamente un consumo menor de energía.
- V. Opera mejor con bajas impurezas en la alimentación.
- VI. Permite operar con grandes volúmenes de alimentación.

❖ **Desventajas**

- I. Requiere de unidades extras.
- II. La per - vaporación es una tecnología emergente, la cual tiene aplicaciones en la eliminación de compuestos orgánicos de disoluciones acuosas, separación de mezclas orgánicas, etc.
- III. Se ve condicionado por conseguir altos flujos de alimentación y una elevada selectividad.



Fuente: Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Ing. Química.

Figura 4.6 Proceso de Per – Vaporación.

Una membrana es una estructura interpuesta entre dos fases fluidas, actuando como barrera selectiva en relación al transporte de materia. Las membranas para este fin se escogen por su alta selectividad, suelen ser densas, es decir, no porosas.

Las membranas utilizadas en los procesos de per – vaporación (y en los siguientes dos procesos) son clasificadas según la naturaleza de la separación a realizar:

- Membranas hidrófilas: Se utilizan para separar el agua de las soluciones orgánicas. Este tipo de membranas son hechas de polímeros de vidrio.
- Membranas organofílicas: Se usan para recuperar los compuestos orgánicos de soluciones. Estas membranas se realizan de elastómero; la naturaleza flexible de estos polímeros los hacen ideal para permitir el paso del compuesto orgánico.

El rendimiento de una membrana de PV en la separación de una mezcla se caracteriza evaluando tres aspectos: la productividad de la membrana, la selectividad y la estabilidad de la membrana.

4.3.2 Extracción con solventes y con ayuda de membrana (ME)

Esta tecnología es muy parecida a la extracción convencional, la gran diferencia radica en la forma de contacto de las fases. En el proceso, la corriente de efluente que contiene el contaminante ingresa a la unidad de extracción y hace contacto con un lado de la membrana; por el otro lado un solvente, a fin al contaminante (Fenol), se ponen también en contacto con la membrana.

El proceso de transferencia de masa se da entre la fase acuosa y el solvente. Las membranas utilizadas en estos procesos son del tipo hidrofóbicas, que evitan el transporte de agua(o por lo menos lo impiden en lo más posible) a través de ellas hacia la fase orgánica.

Además de utilizar una membrana que evite el paso de agua a la fase orgánica, es necesario aplicar una mayor presión en el lado de la membrana, donde se encuentra la fase acuosa; esto hará que el transporte del solvente hacia la fase acuosa sea mínimo o nulo. Por otro lado ayuda a aumentar la fuerza impulsora para el transporte del contaminante hacia el solvente (si se aplica una diferencia de presiones demasiado elevada se puede vencer la resistencia mecánica de la membrana).

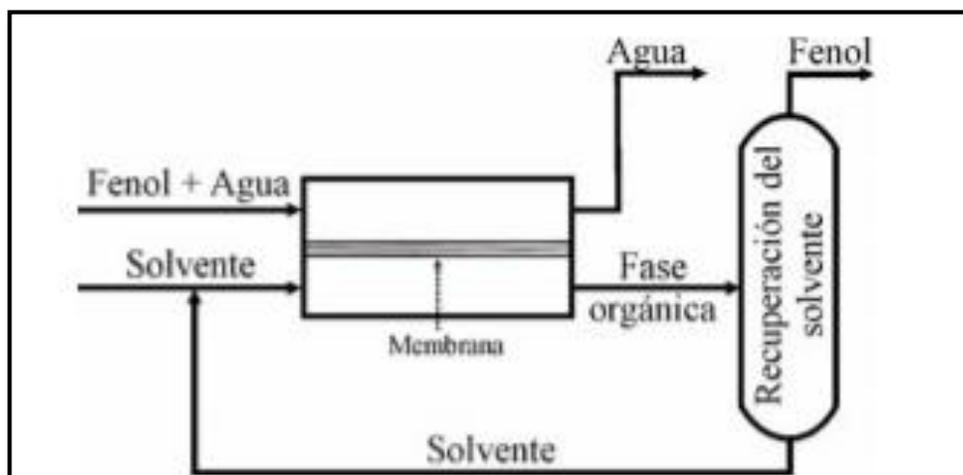
❖ **Ventajas**

- I. Los solventes utilizados son tan poco o nulamente miscibles con el agua que reducen las fuerzas impulsoras para su transporte en la membrana.
- II. Después de la unidad de extracción, se instala una de recuperación de solvente, lo que hace una ventaja en su reutilización. El Fenol se puede almacenar o reutilizar y llega a niveles de un 95%.

❖ **Desventajas**

- I. Los solventes no polares presentan un coeficiente de distribución bajo para el Fenol, lo que se ve reflejado en las bajas eficiencias de recuperación.
- II. Los solventes polares presentan un mejor coeficiente de distribución, sin embargo, las aguas tratadas con este tipo de solventes requieren de un tratamiento antes de la descarga para remover el solvente disuelto (ya que pueden llegar a ser contaminante de igual o mayor gravedad).
- III. El contaminante remanente en la fase acuosa debe ser recuperado o degradado, por lo que es necesario una unidad posterior de recuperación o degradación.
- IV. Este tipo de tratamiento es de un costo elevado, principalmente por la unidad de recuperación del solvente, que generalmente es una operación de destilación.
- V. Se deben tener en cuenta los costos de los solventes a utilizar en el proceso.

Nota: A pesar de todas las precauciones tomadas para que solo el Fenol permee a través de la membrana, el transporte tanto de agua como de solvente también se puede dar, aunque sea en una mínima cantidad. Esto se debe a que las fuerzas impulsoras para el transporte de agua y solvente hacia la fase orgánica y acuosa, respectivamente, son muy altas ya que estas sustancias únicamente se encuentran en un solo lado de la membrana. Debido a que el solvente se encuentra concentrado en la fase orgánica, el solvente tendrá a transferirse hacia la fase acuosa, y lo mismo ocurre con el agua. El principal inconveniente se presenta cuando el solvente permea hacia la fase acuosa.



Fuente: Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Ing. Química.

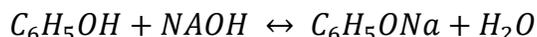
Figura 4.7 Proceso de extracción con solventes y membrana.

4.3.3 Sistema de membranas para la recuperación de aromáticos (MARS)

Esta técnica es similar a la anterior. Los compuestos fenólicos son ácidos débiles y, por lo tanto, se disocian en medios básicos y se asocian de nuevo en medios ácidos. El proceso consiste básicamente de dos unidades; una de **recuperación** de contaminante y otra unidad de **extracción** del contaminante.

La corriente del agua residual contaminada con Fenol entra a la unidad de separación con membranas (unidad de recuperación). La membrana es hidrofóbica, lo que hace que principalmente el Fenol la atraviese y se concentre en otro lado de esta. El Fenol que traspasa la membrana reacciona inmediatamente con NaOH (hidróxido de sodio), produciendo C_6H_5ONa (Fenolato de sodio).

La reacción se muestra a continuación:



Ecuación 5.1

En el lado donde se produce el Fenolato (permeato), las concentraciones de Fenol serán bajas, debido a la reacción, lo cual contribuye a aumentar la fuerza impulsora para la transferencia de masa, y consecuentemente, el flux a través de las membranas.

❖ Ventajas

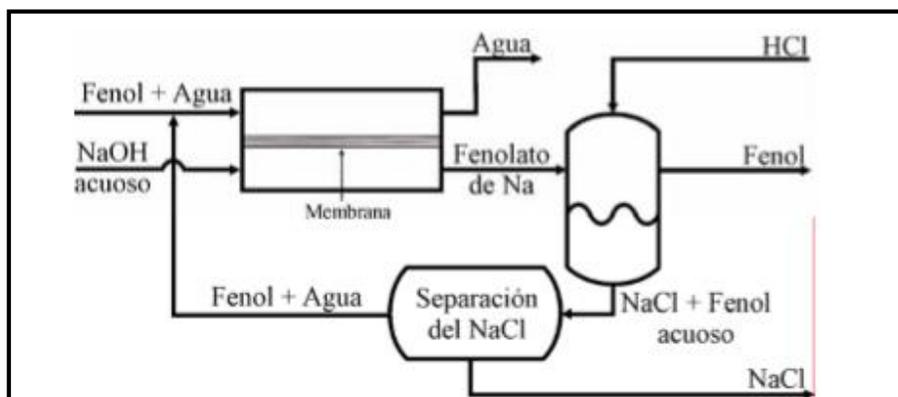
- I. Muestra una notable mejoría en comparación con la extracción con ayuda de membrana (explicado anteriormente).
- II. Es posible recuperar una importante cantidad de Fenol del agua residual, debido a que la reacción es reversible; por lo tanto el NaCl (cloruro de sodio) disminuye la solubilidad del Fenol en agua y favorece la separación. Aproximadamente en la unidad de recuperación, en porcentaje de Fenol se recupera un 85%.



Ecuación 5.2

❖ Desventajas

- I. Es necesaria una unidad adicional de destrucción de Fenol remanente, debido a que en la salida de la unidad de recuperación aún hay un aproximado de 1000 ppm de Fenol, lo cual no entra en estándares normativos. Esta unidad extra aumenta en costos.
- II. El proceso implica condiciones severas de pH lo cual la hace inconveniente para el tratamiento de Fenoles.
- III. Se utilizan componentes como el NaCl, con una separación y purificación para su desecho, lo cual implica un aumento en los costos de proceso.



Fuente: Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Ing. Química

Figura 4.8 Proceso de membranas para la recuperación de aromáticos.

CAPÍTULO 5. EVALUACIÓN TÉCNICA DE LAS TECNOLOGÍAS PARA LA DEPURACIÓN DE FENOLES EN AGUAS RESIDUALES

Una vez que se dispone de información de los distintos tipos de tecnologías, es necesario o por lo menos es lo más recomendable, tener una visión y establecer el esquema de procesamiento, a partir de esto se podrá llevar a cabo el análisis para la selección de la alternativa de procesamiento más óptima y/o adecuada, la cual va ser el resultado de evaluar varias alternativas de proceso, en donde mínimo se deben contar con dos de ellas.

Las citadas alternativas de tecnologías, surgen a partir de una investigación bibliográfica y/o de campo, y para seleccionaran las más viables desde el punto de vista técnico, se deben seguir una serie de parámetros necesarios para su evaluación.

5.1 Tipos de evaluación

La selección técnica se puede sustentar en la revisión y análisis de los diferentes esquemas de procesamiento de las distintas tecnologías, así como también de otros parámetros, como la eficiencia, flexibilidad, número de equipos, entre otros, de los cuales se hablara de ellos más adelante.

La evaluación podrá ser de dos tipos principalmente, cualitativos o cuantitativos; y el nivel de análisis dependerá de la información disponible.

- **Análisis cualitativo:** En el caso de disponer de pocos elementos para la evaluación se puede considerar de mínimo cubrir los siguientes aspectos:
 - Calidad de procesamiento.
 - Requerimientos de energía.
 - Número de equipos.
 - Aprovechamiento.
 - Complejidad del proceso.

- **Análisis cuantitativo:** Es aplicable cuando se dispone de mayor información, pueden considerarse los siguientes aspectos:
 - Calidad de productos y subproductos.
 - Requerimientos de energía eléctrica para fuerza, alumbrado y control.
 - Requerimientos de energía calorífica (BTU/Hr).
 - Aprovechamiento de la energía generada en el proceso.
 - Características y números de equipos.
 - Grado de automatización del proceso.
 - Aprovechamiento de las materias primas.

- Complejidad del proceso.
- Estimado de inversión (costos fijos y variables).

En este caso y para fines de esta tesis, la evaluación “De la mejor opción técnica para la eliminación de los Fenoles dentro de una Refinería”, se realizara por medio de un análisis cualitativo, debido a dos causas principalmente.

En primera instancia no se cuenta con la información suficiente como para establecer un Diagrama de Flujo de Procesos en forma y por ende las determinaciones de inversiones, requerimientos, características de equipos, entre otros, serían erróneos. En segunda instancia, el tiempo requerido es bastante largo, debido a que se tendrían que realizar pruebas a nivel planta piloto para cada una de las tecnologías descritas en el capítulo 4; por lo que solo se basó en la investigación bibliográfica de las tecnologías que la industria de la refinación actualmente pone en práctica.

5.2 Objetivos de selección

El objetivo de esta evaluación de alternativas tecnológicas, se enfoca en desarrollar una matriz Criterio – Tecnología. A su vez esta evaluación asignara una calificación a cada alternativa de la matriz; que reflejara la mejor alternativa, pretendiendo seleccionar la tecnología más adecuada para la eliminación de Fenoles de las aguas residuales de la industria de la refinación.

Se elabora la matriz Tecnología – Descripción, con el fin de observar las ventajas y desventajas específicas que presenta cada una de las tecnologías, con el fin de tener un mejor panorama y tomar en algún momento dado la decisión de la elección de alguna de las tecnologías con mayor calificación.

5.3 Metodología

La metodología consta de tres pasos:

- Determinación de los criterios de evaluación (consideraciones): Este paso tiene como finalidad asignar distintos criterios de evaluación, para cada tecnología que haya pasado el filtro anterior (Pre – selección), así como una breve justificación.
- Pre – selección: En este paso se pretende determinar cuáles son las tecnologías más viables de las tres categorías principales (Tecnologías de recuperación, tecnologías de degradación y Nuevas tecnologías) descritas en el capítulo anterior.

- Evaluación de las tecnologías: En este paso final, se realizara una matriz Tecnología – Criterio donde se asignara una calificación a cada tecnología, en base a los criterios descritos en el punto anterior, se sumaran y la tecnología que tenga el mayor valor, se determinara como la adecuada o la más viable para la depuración de aguas residuales de la industria de la Refinería contaminadas con Fenoles.

5.3.1 Determinación de criterios. Consideraciones

Se consideran como base primordial de evaluación cualitativa, los siguientes puntos:

- Algunas Refinerías Mexicanas (no se encontraron especificaciones de que plantas y/o Refinerías) generan 14 m³/ día de agua residual, donde 30 000 a 50 000 ppm es de concentración de Fenol, debido a ello:
 - Este tipo de concentraciones hace ineficiente los tratamientos biológicos, por causa de inhibición de organismos.
 - Concentraciones de Fenol como contaminante mayores a 1 200 ppm produce un efecto inhibitorio de microorganismos.
 - Concentraciones de 1 300 ppm de contaminante, produce una inhibición total del sistema.
 - En ocasiones se puede llegar a recuperar el sistema con tiempos de residencia demasiado largos, aproximadamente 300 horas.
 - Algunos microorganismos de la familia CANDIDA en condiciones aerobias pueden llegar a resistir una concentración de contaminante de 1 700 ppm.
 - Las concentraciones más bajas de Fenol como contaminante en aguas residuales de la Refinería Mexicana van de 35 a 400 ppm. (no se encontraron especificaciones de que plantas y/o Refinería).
- Se debe tener en cuenta también que tanto el peróxido como el ozono son sustancias peligrosas y está restringido su uso en muchos lugares del mundo. El peróxido es un mutagénico y se ha llegado a restringir si su concentración es de 1ppm.
- Para el caso del ozono, son muy conocidos sus efectos dañinos sobre la salud y se ha llegado a restringir a concentraciones mayores de 0.05 ppm.

- Por lo tanto de las tecnologías avanzadas de oxidación que se presentan son las más aptas para evaluar y estudiar; así como aquellas que no utilizan químicos adicionales, como lo son los procesos de UV.
- Muchas de las tecnologías de degradación mencionadas en el capítulo anterior, no son aplicables a concentraciones mayores de 1 000 ppm, otros incluso presentan un límite de concentración, debido a que la concentración de contaminante de las aguas residuales de la industria de las Refinerías de las que son objeto de esta tesis, los valores varían desde los 35 a 50 000 ppm.

Es claro entonces que debe haber un proceso complementario hacia la tecnología de degradación, para que esta pueda ser aplicable. O de lo contrario buscar una tecnología que tenga una alta flexibilidad para tratar rangos amplios de concentraciones.

5.3.2 Pre – Selección

Para llevar a cabo la pre-selección, se realizó para cada categoría mencionada en el capítulo 4, una Matriz Tecnología- Descripción, que se muestra en las Tablas 5.1 a 5.3, donde también se analizaron de manera conjunta sus subcategorías.

Esto debido a que no se cuenta exactamente con la misma información para cada una, así que de manera cualitativa como ya se había mencionado en el inicio de este trabajo, se describen sus ventajas y desventajas, así mismo se menciona si es conveniente para seguir su evaluación en la última etapa de la metodología, la matriz Tecnología- Criterio, mostrada en la Tabla 5.4.

Tabla 5.1 Matriz Tecnología - Descripción / Tecnologías de recuperación.

TECNOLOGÍAS DE RECUPERACIÓN			
ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVADO, ZEOLITAS O ARCILLAS		BIO-ADSORBENTES	
Ventajas	Desventaja	Ventajas	Desventaja
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Mayor conocido en la industria. 	<ul style="list-style-type: none"> • Regeneración costosa. • Necesidad energética alta. • Pierde capacidad adsorbente. • Constante renovación. • Llega a tener una eficiencia (recuperación) de 50%. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Mayor eficiencia que los elementos de adsorción. ➤ Muy conocidos en la industria. 	<ul style="list-style-type: none"> • Químicos adicionales. • Renovaciones costosas y constantes. • Desechos peligrosos.
NO APTA		NO APTA	

Tabla 5.2 A Matriz Tecnología-Descripción / Tecnologías de degradación.

TECNOLOGÍAS DE DEGRADACIÓN			
PROCESOS BIOTECNOLÓGICOS		PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAO)	
Ventajas	Desventajas	Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Disminuye en alto grado el contaminante. 	<ul style="list-style-type: none"> • Tiempos de residencia muy largos. • Genera lodos activos. • Necesita carga orgánica inicial. • Requiere proceso de descontaminación. • Requiere de procesos complementarios. • Inhibición de los microorganismos a concentraciones de 1 200 ppm de contaminante. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Modifica químicamente al contaminante. ➤ No genera lodos. ➤ No hay sub-productos peligrosos. ➤ Alta flexibilidad. 	<ul style="list-style-type: none"> • En ocasión no degrada totalmente el contaminante (90% de conversión).
NO APTA		APTA	

Tabla 5.2 B Matriz Tecnología-Descripción / Tecnologías de degradación.

TECNOLOGÍAS DE DEGRADACIÓN			
NO FOTOQUÍMICOS		TECNOLOGÍAS FOTOQUÍMICAS	
Ventajas	Desventajas	Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Elimina algunos otros contaminantes orgánicos, no siendo Fenoles. ➤ Tiempos de residencia relativamente cortos. . ➤ Elimina grandes cantidades de contaminante (agua sub-crítica 20 000 ppm). 	<ul style="list-style-type: none"> • Formación de sub-productos peligrosos. • Problemas de transferencia de masa. • Poca flexibilidad. • No se tiene un rendimiento claro. • Adición de químicos especializados y peligrosos. • Requiere condiciones de operación extremas. • Riesgo de contaminación por fuga. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Elimina algunos otros contaminantes orgánicos, no siendo Fenoles. ➤ Tiempos de residencia relativamente cortos. ➤ Elimina grandes cantidades de contaminante (agua sub-crítica 20 000 ppm). ➤ Alta eficiencia. ➤ Proceso estable. ➤ No requiere tratamiento extra. 	<ul style="list-style-type: none"> • Usa materiales de cuarzo. • Los peróxidos y el ozono son peligrosos a la salud. • Unidades extra. • Riesgos de contaminación por fuga.
NO APTA		SOLO PROCESO ULTRAVIOLETA	

Tabla 5.3 Matriz Tecnología-Descripción / Nuevas tecnologías.

NUEVAS TECNOLOGÍAS					
PER-VAPORACIÓN		TECNOLOGÍA ME		TECNOLOGÍA MARS	
Ventajas	Desventajas	Ventajas	Desventajas	Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Es una técnica casi perfecta. ➤ Rendimiento alto. ➤ Menor consumo energético. ➤ Tiene una recuperación de contaminante. 	<ul style="list-style-type: none"> • Puede requerir unidades extra. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Buena transferencia de masa. ➤ Utilizan solventes inertes con el proceso. ➤ Recuperación del solvente. ➤ Eficiencias hasta de un 95%. 	<ul style="list-style-type: none"> • Filtración de solventes. • Contaminante se puede filtrar. • Costo elevado (por recuperación). • Unidades extra. • Requiere una destilación forzosa. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Hay una recuperación de Fenol. ➤ Eficiencias hasta de un 85%. 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere unidades adicionales. • Existe Fenol remanente. • Condiciones de operación especiales. • Requieren elementos químicos extra. • Requiere purificación de desechos.
APTA		NO APTA		NO APTA	

5.3.3 Evaluación de tecnologías. Matriz Criterio – Tecnología

Las tecnologías que resultaron aptas en las Matrices Tecnología – Descripción tienen criterios en común, que se pueden evaluar de manera subjetiva al mismo tiempo, por ende serán estos lo que se utilicen para formar la matriz Criterio – Tecnología

Para realizar la evaluación técnica final de las alternativas de tratamiento para las aguas residuales de las Refinerías contaminadas con Fenol, a continuación se dan valores a los parámetros seleccionados con el propósito de seleccionar las más factibles.

Se le dará el número:

- 1 al parámetro con la mayor ventaja.
- 2 al de ventaja media.
- 3 al de menor ventaja.

Tabla 5.4 Matriz Criterio – Tecnología.

ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO PARA AGUAS RESIDUALES FENÓLICAS						
Criterio		Procesos avanzados de oxidación No Fotoquímicos (TAO No fotoquímicos)		Procesos Ultravioleta al vacío. UVV. (TAO fotoquímicos)		Per – Vaporación (PV)
Modo de limpieza	2	Físicos y químicos	1	Oxidación por UV	3	Ósmosis inversa
Agentes químicos adicionales	2	Fuertes oxidantes (OH)	1	No requiere	3	Permeatos
Toxicidad de agentes químicos	1	Baja	1	No hay toxicidad	2	Fugas de permeato
Condiciones de operación	2	Condiciones oxidantes	1	Variables y no extremas	3	Presiones elevadas
Formación de residuos	1	CO ₂ y H ₂ O	1	No genera	2	Fugas de permeato
Subproductos tóxicos	1	Bajo o nulo	1	Nulo o bajo	2	Fugas de permeato
Recuperación de contaminante	3	Nula	3	Nula	2	No es total pero en gran cantidad
Eficiencia de tratamiento	1	Conversión casi total (90%)	1	Alta (95%)	2	Selectividad
Complejidad de operación	2	Semi-compleja	1	Simple	3	Compleja
Flexibilidad	1	Pre o post tratamiento	1	Variedad de oxidantes (incluida UV)	2	Diversidad de permeatos, componentes o mezclas.
Gasto energético	2	Medio	1	Disminuido por la no generación de OH, aprovecha luz solar.	2	Presión controlada
Costo capital	2	Agentes reductores	2	Material de cuarzo	3	Unidades extras
Notas	Tratan concentraciones de hasta ppb.		Se puede usar O ₃ opcionalmente. Instalaciones industriales más seguras.		Separa Azeótropos con menos calor que una destilación.	

5.3.4 Calificación de las tecnologías

De acuerdo a los valores asignados a cada uno de los criterios de la matriz Criterio – Tecnología. Para evaluar la Alternativa de tratamiento para aguas residuales de la industria de la refinación contaminadas con Fenol, se tendrá que la tecnología con menor valor será la más viable y la que tenga mayor valor será la menos viable.

Tabla 5.5 Calificación de tecnologías.

TECNOLOGÍA	CALIFICACIÓN
Procesos avanzados de oxidación No Fotoquímicos (TAO No fotoquímicos)	20
Procesos Ultravioleta al vacío. UVV. (TAO fotoquímicos)	16
Per – Vaporación (PV)	29

CONCLUSIONES

Las aguas residuales que se generan en la industria de la Refinación son las procedentes de enfriamiento, de calderas, de servicios generales y de procesos; estas últimas pueden provenir de procesos típicos como el desalado, las destilaciones, unidades de craqueo, entre otras.

En las aguas procedentes de las unidades de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC), se reportan concentraciones de Fenol que van de entre 200 a 1200 ppm, los cuales se encuentran fuera de los límites máximos y mínimos permisibles, que son de 0.2 a 0.5 ppm establecidos por EPA, API & IFC.

Los efectos causados por este tipo de aguas residuales se dan cuando son vertidas en aguas marinas, en aguas superficiales o en mantos acuíferos, sin embargo la contaminación también puede ser causada por fugas en el traslado de estas aguas hacia los alcantarillados correspondientes. Llevando esto a una preocupación ambiental y de salud pública, debido a las consecuencias que se presentan, como:

- Esterilidad de tierras de cultivo, muerte de flora por acidez de la tierra, muerte de fauna por ingestión de alimento contaminado.
- Muerte de flora y fauna acuática debido a la acidez que provoca en el agua.
- Quemaduras, patologías leves y crónicas, intoxicaciones, cáncer y hasta la muerte en seres humanos; si son expuestos por vía oral a cantidades superiores a 140 mg/Kg y afecta más de 100 cm² de piel.

Debido a esta problemática y como una posible solución, después de realizar una evaluación técnica de diversas tecnologías en este trabajo, se recomienda utilizar **Procesos Ultravioleta al Vacío, UVV (TAO fotoquímicos)** como método de depuración de las aguas residuales contenidas con Fenol procedentes de las Refinerías, el cual se basa en procesos físicos y químicos capaces de producir cambios en la estructura química del contaminante, logrando aplicarse a la depuración de aguas contaminadas con elementos específicos (en este caso el Fenol).

Este método puede usarse solo o en combinación con métodos convencionales, cabe mencionar que también es aplicable en cierto momento a contaminantes de aire y suelo, permitiendo la desinfección por inactivación de bacterias y virus.

Actualmente esta tecnología (**UVV**), tienen un grado de desarrollo y comercialización variado, debido a que se encuentra en constante cambio a medida que la ciencia y la tecnología avanzan en el tema, prometiendo ser a futuro una tecnología eficiente, rentable y amigable con el medio ambiente.

Cumpliendo de esta forma los objetivos planteados en este trabajo, sin embargo el tema queda abierto, ya que este es un análisis bibliográfico y es el primer paso de una metodología que se realiza para poder hacer la selección definitiva de una tecnología de depuración de aguas residuales con contaminantes específicos.

RECOMENDACIONES

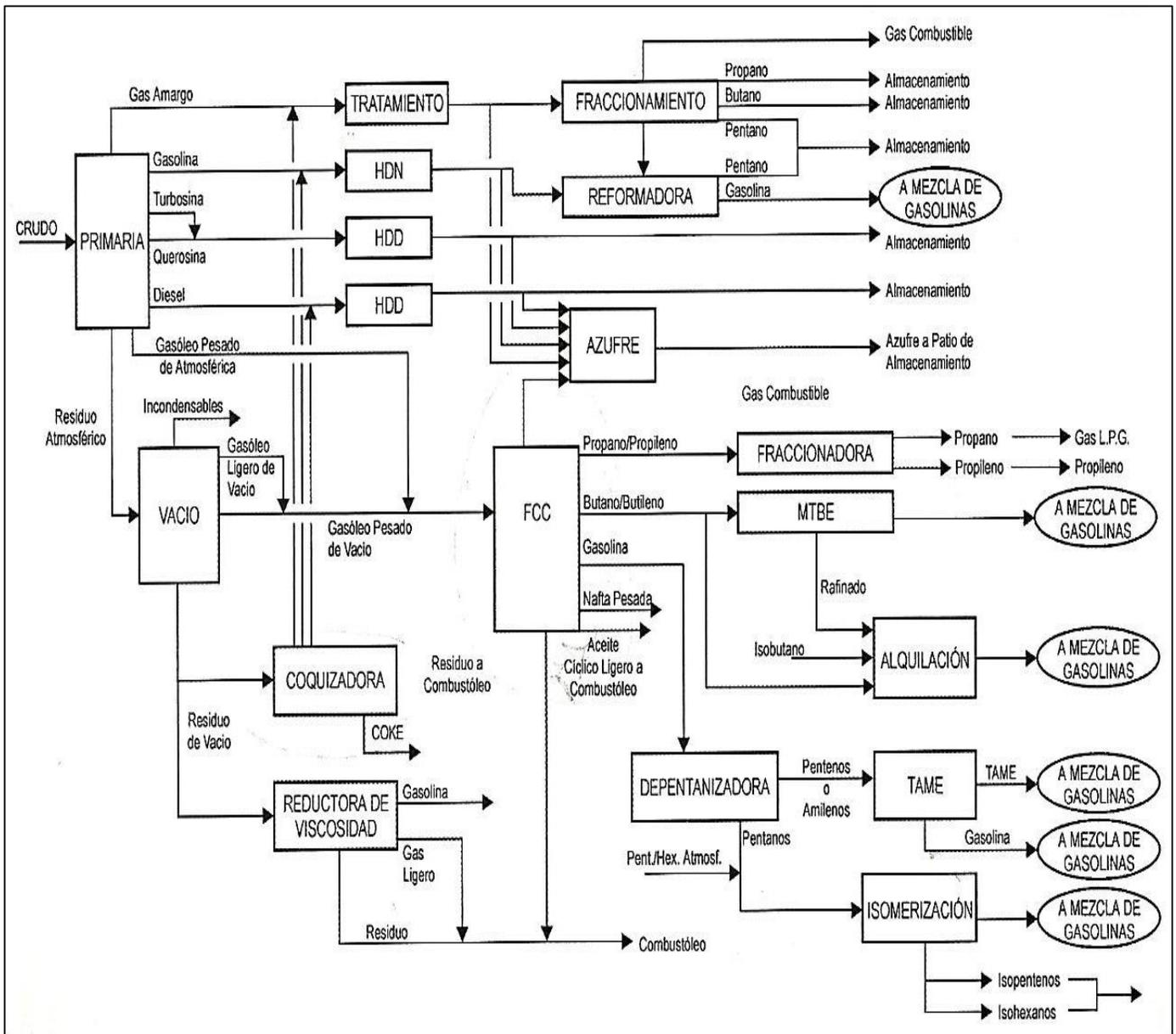
Es necesario que se aplique y se hagan cumplir una legislación ambiental; que exista un cambio en los procesos productivos donde se dejen de utilizar sustancias tóxicas para no generar residuos peligrosos ni emisiones que dañen la salud ni el medio ambiente, que las empresas se hagan responsables de sus productos y subproductos para que se pueda vivir en un marco de justicia social, económica, ambiental y cultural, donde los recursos naturales no estén comprometidos ni contaminados, donde pueda coexistir la industria y la naturaleza.

En los últimos años, muchas Naciones, Industrias e Instituciones han envuelto a la sociedad en un marco de responsabilidad social y ambiental, la cual ha tenido buenos resultados, ya que se ha comenzado a concientizar sobre el deterioro y cuidado del medio ambiente a las generaciones más jóvenes; sin embargo aún falta mucho por hacer, en especial en nuestro país, ya que a pesar de las campañas de concientización ambiental, aún las industrias, y más aún que las industrias, las personas dueñas de estas, siguen corrompiendo normatividades y contaminando el medio ambiente, lo cual nos indica que aún hay mucho trabajo por realizar.

Es aquí entonces donde la participación del ingeniero químico se vuelve de suma importancia, ya que teniendo una visión integral y multidisciplinaria de las funciones que se realizan en las industrias de la transformación, pueden aplicar una serie de conocimientos, habilidades, aptitudes y actitudes para la participación en el diseño e innovación de nuevos métodos producción y obtención de nuevos productos y subproductos sustentables, contribuyendo así a la concientización, a la proyección de la salud pública y al estar en armonía con su valioso medio ambiente.

ANEXO A. Panorama General de las Refinerías

El diagrama de bloques siguiente, describe el panorama general de la conformación de una Refinería típica moderna, especificando proceso y los productos obtenidos. .



Fuente: Proceso y materiales utilizados en Refinería de petróleo, 2002, pp.

ANEXO B. Diagrama de Flujo de Proceso de una Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)

ANEXO C. Glosario de términos

Abiótico.- Medio que por sus características no puede llegar a albergar ningún tipo de vida.

Adsorción.-Proceso de atracción de moléculas de una sustancia, en la superficie de otra; generalmente un sólido se utiliza para para eliminar una sustancia soluble del agua.

Aguas amargas.- Aguas con contenido de ácido sulfhídrico (H₂S), generalmente procedentes de las Refinerías

Alquitrán de hulla.- Líquido marrón o negro, de alta viscosidad de olor fuerte (a naftalina), que se obtiene de la destilación de ciertas materias orgánicas como la hulla, que es un tipo de carbón mineral de origen vegetal.

Arritmia.- Trastorno de la frecuencia cardíaca, el corazón puede latir demasiado rápido, demasiado lento, o simplemente de forma irregular.

Biótico.- Entorno en el cual por sus condiciones, se puede desarrollar la vida.

Células linfáticas (Linfocito).- Son células circulantes del sistema inmunológico que reaccionan ante materiales extraños, responsables de la inmunidad específica.

Clorosis.-Amarillamiento del tejido foliar por la falta de clorofila.

Disrupción.- Término utilizado para referirse a una ruptura brusca.

Escorrentía.- Caudal pequeño de agua que discurre por un terreno, puede ser natural o artificial, generando una pequeña erosión.

Fibroblastomas.- Tumor del tejido conectivo, el cual es responsable de reparar tejido después de una lesión, generalmente este tumor aparece en las partes blandas del cuerpo, actúa como un tumor benigno, pero si no es atendido puede actuar como sarcoma (o tumor cancerígeno).

Gasóleo.- También llamado diésel, es un hidrocarburo compuesto principalmente por parafinas, se presenta como un líquido viscoso y muy oloroso, destilado se utiliza como combustible.

Genotóxico.- Se aplica a cualquier sustancia que pueda causar daños al ADN, estos daños pueden llevar a la transformación de células en tumoraciones malignas.

Hidrofóbico.- Sustancia cuyas moléculas no son capaces de interactuar con las moléculas de agua, ni por ion-dipolo ni puentes de hidrógeno.

Hipotensión.- La presión arterial durante y después de cada latido cardíaco es mucho más baja de lo normal, dando como consecuencia que no se recibe la suficiente oxigenación.

Lixiviación.- Es una extracción sólido-líquido, donde el disolvente líquido pasa a través de una sólido pulverizado, causando la disolución de los componentes solubles del sólido; provocando un “lavado”.

Microfitas.- Vegetales microscópicos, como algas y hongos que se encuentran típicamente en los sistemas de agua dulce o marinos.

Patológicas (os).- Generalmente se refiere a una serie de síntomas de malestar o dolencia, que conllevan alguna enfermedad.

Permeación.- Término utilizado cuando un objeto y/o sustancia no puede ser penetrado por el agua u algún otro fluido específico.

Petróleo.- Sustancia líquida, viscosa, de color negro, olor fuerte y compuesto de hidrocarburos, se encuentra en yacimientos subterráneos y su destilación fraccionada produce combustibles de diferentes tipos y otros sub-productos.

Quinonas.- Son compuestos oxigenados que por sus características son dicetonas insaturadas, son producto de la oxidación de los Fenoles, se encuentran en los seres vivos y son responsables de los colores en numerosos vegetales.

Radical.- Es un grupo de átomos libres o integrados con una unidad en un compuesto químico y que pasa inalterado de unas combinaciones a otras.

BIBLIOGRAFÍA

Bases de datos

Thomas E. Ph.D, Billy L. DePrater and Leon H. Myers. “Petroleum refining phenolic wastewaters”. Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Proquest Science Journal (base de datos en línea). Fecha de acceso Noviembre 2014. Disponible a través de <http://intranet.imp.mx>

“Tratamiento de aguas residuales que contienen compuestos fenólicos petroquímicos mediante la electrocoagulación usando un reactor electroquímico de lecho fijo”. Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Proquest Science Journal (base de datos en línea). Fecha de acceso Noviembre 2014. Disponible a través de <http://intranet.imp.mx>

Consejería de sanidad, Dirección general de salud pública, Servicio de sanidad ambiental. “Riesgo químico- accidentes graves. FENOL”. Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Scopues (base de datos en línea). Murcia, España. Febrero 2007 (Fecha de acceso Noviembre 2014). Disponible a través de <http://intranet.imp.mx>

Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial. “FENOL”. Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Scopues (base de datos en línea). Fecha de acceso Noviembre 2014. Disponible a través de <http://intranet.imp.mx>

Perez & Alvarez Ingenieros Asociados. “Declaración de impacto ambiental. Unidad de reducción de Fenoles en aguas de proceso en RPC S.A.”. Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Scopues (base de datos en línea). Concepcion, Chile. Fecha de acceso Octubre 2014. Disponible a través de <http://intranet.imp.mx>

Corporación Financiera internacional. GRUPO DEL BANCO MUNDIAL “Guías sobre medio ambiente, salud y seguridad. REFINANCION DE PETROLEO”. Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Theses (base de datos en línea). Abril 2007 (fecha de acceso Octubre 2014). Disponible a través de <http://intranet.imp.mx>

Artículos de revistas.

Fiorentino, Anotnio. Gentili, Alessandra. Isidori, Mariana. Monaco, Pietro. Nardelli, Angela. Parrella, Alfredo, Et Al. “Environmental effects causes by olive mil wastewaters: Toxicity comparison of Low-Molecular-Weight Phenol componens”. Journal of Agricultural and food chemistry. 2003. Vol. 51, No. 4.

C.Tsiartas, Pavlos. W.Flanagin, Lewis. L.Herderson, Clifford. D.Hinsberg, William. C. Sanchez Issac. T.Bonnecaze, Roger. Et Al. “The mechanism of phenolic polymer dissolution: a new perspective”. Macromoleculas. 1997. Vol.30, No.16, 4656-4664.

M.S. Ibrahim, H.I. Ali, K.E. Taylor, N. Biswas, J.K. Bewta. “Enzyme-Catalyzed removal of phenol from refinery wastewater: Feasibility studies”. Water Environment research. Science Journal. Abril 2001. 73,2: pg. 165.

Ensuncho Lucila, Alvarez-Cuenca Manuel, L. Legge Raymond. “Removal of Aqueous phenol using immobilized enzymes in a bench scale and pilot scale three-phases fluidized bed reactor”. Bioprocess Biosyst Eng. Marzo 2005. Revista No 27. Pag. 185-191.

Chi-Wen Lin, Chia-hsien Yen, Shen-LongTsai. “Biotreatment of phenol-contaminated wastewater in a spiral packed-bed reactor”. Bioprocess Biosyst Eng. Noviembre 2008. Revista No. 32. Pag. 575-580.

Carbajo B. Jose. Boltes Karina. Leton, Pedro. “Treatment of phenol in an anaerobic fluidized bed reactor (AFBR): continuous and batch regime”. Biodegradation. Febrero 2010. Revista No. 21. Pag. 603-613.

Christen Pierre, Davidson Sylvain, Combet-Blanc Yannick, Auria Richard. “Phenol biodegradation by the thermoacidophilic archaeon sulfolobus sulfataricus 98/2 in a fed-batch bioreactor”. Biodegradation. Octubre 2010. Revista No. 22. Pag. 475-484.

Marrot B., Barrios-Martinez A., Moulin P., Roche N. “Biodegradation of high phenol concentration by activated sludge in an immersed membrane bioreactor”. Biochemical Engineering Journal. Marzo 2006. Revista No. 30. Pag. 174-183.

Tesis

Guitierrez Hernandez, Juan Pablo. “Diseño para un proceso para la recuperación y degradación de Fenol de aguas residuales industriales”. (Para obtener el grado de Licenciatura en Ingeniería Química). Manizales, Colombia. Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales. Agosto 2007.

García Melo, José Alberto. “Biodegradación de Fenol en un reactor discontinuo de alimentación secundaria”. (Para obtener el grado de Licenciado en Química). Pachuca de Soto, Guanajuato. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. 2007.

I.Q. Ramírez Jiménez, Edgar. “Simulación del Riser de FCC considerando el proceso de vaporización de la carga de alimentación”. (Para obtener el grado de maestro en ciencias de Ingeniería Química). México, D.F. Universidad Autónoma Metropolitana. 21 Enero 2002.

P.D.I.I. Muñoz Cruz, Amil Car. “Caracterización y tratamiento de aguas residuales”. (Que para obtener el título de Ingeniero Industrial). Hidalgo, México. Universidad autónoma del estado de Hidalgo, Instituto de Ciencias Básicas de Ingeniería.

Passeri, Sauro. “Study of the reaction mechanism in the alkylation of activated aromatic substrates with heterogeneous acid and basic catalysts”. (Para obtener el Doctorado de Química Industrial). Alma Mater Studiorum-Università di Bologna Facoltà di chimica Industriale.

Molva, Murant. “Removal of phenol from industrial wastewater using lignitic coals”. (Para obtener el grado de Maestro en Ciencias). Izmir, Turkey. Izmir Institute of Technology. Agosto 2014.

Informes científicos

Mondragón Aguilar, Jaime. “Refinación de Petróleo”. Cuautitlán Izcalli, Estado de México. Universidad Nacional Autónoma de México. 1994.

Instituto de Seguridad e higiene en el trabajo. “Documentación toxicológica para el establecimiento del límite de exposición profesional del Fenol”. Documentación Límites Exposición Profesional (DLEP). 2011.

Singh Abha, Kumar Vinay, JN Srivastava. “Assessment of bioremediation of oil and phenol contents in refinery waste water via bacterial consortium”. Uttar Pradesh, India. OMICS Publishing Group, Petroleum & Environmental Biotechnology. 2013.

Libros

W. Wilson, Joseph.. “Fluid catalytic cracking technology and operations”. Tulsa, Oklahoma. Editorial: PennWell Books.

Grace, Daviso. “Guía para craqueo catalítico fluidizado”. W.R. Grace & Co – Conn. 1993.

A.Mayers Robert. “Handbook of petroleum refining processes”. Segunda edición. Washington D.C. McGraw-Hill. 1995.

Raseev, Serge. “Thermal and catalytic processes in petroleum refining”. New York, Basel. Marcel Dekker, Inc. 2003.

Parkash, Surinder. “Refining processes handbook”. Primera edición. Estados Unidos de America. Editorial ELSEVIER, Gulf Professional Publishing. 2003.

Gabriel Baca Urbina. “Evaluación de proyectos”. Quinta edición. Mexico. Editorial McGrawHill/ Interamericana Editores S.A de C.V. 2007.

Sitios Web

MathPro, Energy Economics Applied Optimization. “Introducción a la refinación de petróleo y producción de gasolina y diésel con bajo contenido de azufre”. Bethesda, Maryland. 24 de Octubre de 2011. Para: The International Council on Clean Transportation. Disponible en www.mathproinc.com

Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de enfermedades (ATSDR).
“Resumen de salud pública.FENOL”. Departamento de salud y servicios humanos,
 División de toxicología y medicina ambiental. EE.UU. Septiembre 2008. Disponible
 en www.atsdr.cdc.gov/es

Normas

Norma	Descripción
NMX-AA-050-SCFI-2001	Análisis de agua- determinación de Fenoles totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas- Métodos de prueba.
NOM-001- SEMARNAT- 1996	Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en la descarga de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, ya sea provenientes de municipios o de empresas.
NOM-002-- SEMARNAT- 1996	Establece los límites máximos permisibles de las descargas en sistemas de alcantarillado urbano o municipal.
NOM-003-- SEMARNAT- 1997	Establece la descarga de aguas ya tratadas, estable los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsan en servicios al público.