



01177  
S

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

FACULTAD DE INGENIERIA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

"ESTUDIO COMPARATIVO DEL EFECTO DE  
RADIACION UV Y O<sub>3</sub>/UV SOBRE LA  
BIODEGRABILIDAD DE COMPUESTOS  
AROMATICOS TIPICOS DE AGUAS RESIDUALES  
DE REFINACION PETROLERA"

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRO EN INGENIERIA (AMBIENTAL)**  
P R E S E N T A :  
**MONICA ESTRADA HERNANDEZ**

DIRECCION: DR. JUAN MANUEL ALFARO BARBOSA  
M.I. FRANCISCA SOLER ANGUIANO

297935

OCTUBRE 2001



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.



DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE INGENIERIA

Recibí Notificación para formar parte del jurado para el examen de la alumna:  
MONICA ESTRADA HERNANDEZ

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA CIVIL

SECCION: (AMBIENTAL) 490

JURADO

		FIRMA	FECHA
PRESIDENTE:	M EN I. AUGUSTO VILLARREAL ARANDA	<i>Alvarado</i>	13/03/01
VOCAL:	DR. JUAN MANUEL ALFARO BARBOSA		
SECRETARIO	M EN I. FRANCISCA IRENE SOLER ANGUIANO	<i>f. Soler</i>	9/03/01
SUPLENTE:	M EN I. ANA ELISA SILVA MARTINEZ	<i>Ana Silva</i>	3-Mayo-2001
SUPLENTE:	DR. ALFONSO DURAN MORENO	<i>A. Duran</i>	15/06/2001

BJS\*geg

“Quería una princesa convertida en un dragón,  
quería el hacha de un brujo para echarla en mi zurrón,  
quería un vellocino de oro para un reino,  
quería que Virgilio me llevara al infierno,  
quería ir hasta el cielo en un frijol sembrado  
y ya.”

Silvio Rodríguez

# CONTENIDO

INDICE	iii
INDICE DE TABLAS	vi
INDICE DE FIGURAS	viii
AGRADECIMIENTOS	x
RESUMEN	xi
INTRODUCCIÓN	1
1. ANTECEDENTES	4
1.1. <i>REFINACIÓN PETROLERA</i>	4
1.2. <i>HIDROCARBUROS AROMÁTICOS</i>	11
1.2.1. <i>BENCENO</i>	12
1.2.2. <i>FENOL</i>	13
1.2.3. <i>TOLUENO</i>	14
1.2.4. <i>XILENO</i>	15
1.2.5. <i>NAFTALENO</i>	16
1.3. <i>LEGISLACIÓN</i>	17
1.4. <i>OXIDACIÓN QUÍMICA</i>	19
1.4.1. <i>OZONO COMO OXIDANTE</i>	20
1.4.2. <i>RADIACIÓN ULTRAVIOLETA</i>	21
1.4.3. <i>PROCESO DE OXIDACIÓN AVANZADA</i>	22
1.4.3.1. <i>FENTON (<math>Fe^{+2}/H_2O_2</math>)</i>	24
1.4.3.2. <i><math>O_3/UV</math></i>	25
1.4.3.3. <i><math>H_2O_2/UV</math></i>	25
1.4.3.4. <i><math>O_3/H_2O_2/UV</math></i>	26

1.5.	<i>DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS</i>	26
1.5.1.	<i>BIODEGRADACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS</i>	27
1.5.2.	<i>RELACIÓN DBO<sub>5</sub> Y DQO</i>	29
2.	<i>METODOLOGIA</i>	31
2.1.	<i>DISEÑO EXPERIMENTAL</i>	32
2.2.	<i>USO REACTOR FOTOQUÍMICO</i>	35
2.3.	<i>VERIFICACIÓN DE CONDICIONES</i>	35
2.3.1.	<i>SATURACIÓN CON OZONO</i>	38
2.3.2.	<i>GENERACIÓN DE NITRATOS</i>	41
2.3.3.	<i>VOLATILIZACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS</i>	44
2.3.4.	<i>O<sub>3</sub> vs UV EN SOLUCIÓN DE AROMÁTICOS</i>	44
2.4.	<i>COMPARACIÓN UV vs O<sub>3</sub>/UV</i>	46
2.5.	<i>EVALUACIÓN A TRAVÉS DEL TIEMPO DEL PROCESO CON MEJOR DESEMPEÑO</i>	49
3.	<i>ANÁLISIS DE RESULTADOS</i>	50
3.1.	<i>SATURACIÓN CON OZONO</i>	50
3.2.	<i>VOLATILIZACIÓN DE AROMÁTICOS</i>	52
3.3.	<i>GENERACIÓN DE NITRATOS</i>	55
3.4.	<i>O<sub>3</sub> vs UV EN MEZCLA DE AROMÁTICOS</i>	60
3.5.	<i>COMPARACIÓN UV Y AOP EN MEZCLA DE AROMÁTICOS</i>	64
3.6.	<i>AOP EN EL TIEMPO</i>	69
4.	<i>EVALUACIÓN ECONÓMICA</i>	71
4.1.	<i>INVERSIÓN INICIAL</i>	73
4.2.	<i>CONSUMO ENERGÉTICO</i>	75
4.3.	<i>BIODEGRADABILIDAD GENERADA</i>	76
4.4.	<i>INDICE COMPARATIVO</i>	78

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	79
5.1 <i>CONCLUSIONES</i>	79
5.2 <i>RECOMENDACIONES</i>	81
BIBLIOGRAFIA	82
ANEXOS	

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ejemplos de parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos.	5
Tabla 2. Principales productos de la refinación.	6
Tabla 3. Principales procesos empleados en la refinación petrolera.	8
Tabla 4. Compuestos orgánicos típicos de desechos de refinación petrolera.	10
Tabla 5. Límites permisibles para consumo humano.	18
Tabla 6. Potenciales de oxidación de oxidantes comunes.	19
Tabla 7. Composición de solución sintética del agua evaluada de la industria petrolera.	32
Tabla 8. Primer diseño propuesto.	33
Tabla 9. Experimento sin bloques.	34
Tabla 10. Niveles de variables experimentales para la generación de ion nitrato.	42
Tabla 11. Experimento UV vs O <sub>3</sub> /UV.	46
Tabla 12. Volatilización de benceno en solución (28.2 µg/L) inyectando N <sub>2</sub> .	53
Tabla 13. Volatilización de xileno en solución (1489 µg/L) inyectando N <sub>2</sub> .	54
Tabla 14. Nitratos generados al irradiar con rayos UV(µg/l).	55
Tabla 15. ANOVA para generación de iones nitratos a partir de iones amonio.	57
Tabla 16. Pruebas de homogeneidad de varianza para la generación de nitratos.	58
Tabla 17: Cambio relativo de DBO <sub>5</sub> en la solución de aromáticos ante agentes oxidantes.	61
Tabla 18. Estadísticos para prueba por pares para el cambio relativo de DBO <sub>5</sub> en la solución de aromáticos.	62
Tabla 19. Verificación de supuestos para prueba por pares para O <sub>3</sub> vs UV en mezcla de compuestos aromáticos.	63
Tabla 20. Comparación del cambio en la biodegradabilidad generada por UV y AOP.	64
Tabla 21. ANOVA para la generación de biodegradabilidad con UV y AOP en mezcla de aromáticos.	67



Tabla 22. Prueba de homogeneidad de varianzas para la degradación de la mezcla de aromáticos.	68
Tabla 23. Inversión inicial (M.N.)	74
Tabla 24. Consumo energético del equipo.	75
Tabla 25. Consumo energético de los procesos (W/hr).	75
Tabla 26. Generación de biodegradabilidad en función del tiempo.	77
Tabla 27. Razón Biodegradabilidad / kW.	78

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Estructuras de resonancia del benceno.	12
Figura 2.	Fenol.	13
Figura 3.	Tolueno.	14
Figura 4.	Isómeros del xileno.	15
Figura 5.	Naftaleno.	16
Figura 6.	Procedimiento para el uso correcto del reactor fotoquímico.	36
Figura 7.	Montaje del reactor fotoquímico.	37
Figura 8.	Esquema del proceso experimental.	39
Figura 9.	Procedimiento para saturar con ozono.	40
Figura 10.	Procedimiento para evaluar la generación de nitratos.	43
Figura 11.	Procedimiento general para evaluar la volatilización de hidrocarburos aromáticos.	45
Figura 12 a.	Procedimiento para comparar O <sub>3</sub> y UV. Degradación con ozono.	47
Figura 12 b.	Procedimiento para comparar O <sub>3</sub> y UV. Degradación con radiación UV.	48
Figura 13.	Saturación con ozono para solución de amonio.	51
Figura 14.	Saturación con ozono para solución de compuestos aromáticos.	51
Figura 15.	Volatilización del benceno en solución (28.2 µg/L) inyectando N <sub>2</sub> .	53
Figura 16.	Volatilización de xileno en solución (1489 µg/L) inyectando N <sub>2</sub> .	54
Figura 17.	Generación de iones nitrato con oxidación avanzada.	56
Figura 18.	Comportamiento de las medias de la oxidación fotoquímica de iones amonio en función del pH.	56
Figura 19.	Comportamiento de las medias de la oxidación fotoquímica de iones amonio en función del tiempo de irradiación.	57
Figura 20.	Gráfico de probabilidad normal de la generación de nitratos.	59
Figura 21.	Gráfico de residuales para el modelo ANOVA correspondiente a la oxidación fotoquímica de iones amonio.	60

Figura 22. Tendencia de $\text{DBO}_5$ con $\text{O}_3$ y UV en la mezcla de compuestos aromáticos.	61
Figura 23. Gráfico de Probabilidad Normal para $\text{O}_3$ vs UV en mezcla de aromáticos.	63
Figura 24. Medias de tratamientos para generación de biodegradabilidad en mezcla de aromáticos.	65
Figura 25. Comportamiento de las medias de la oxidación de compuestos aromáticos en función del pH.	65
Figura 26. Comportamiento de las medias de la oxidación de compuestos aromáticos en función del ozono.	66
Figura 27. Gráfico de Probabilidad Normal de UV vs AOP en mezcla de aromáticos.	68
Figura 28. Gráfico de residuales para el modelo ANOVA correspondiente a UV vs AOP en mezcla de aromáticos.	69
Figura 29. Cambio de la biodegradabilidad en el tiempo con AOP en mezcla de aromáticos.	70
Figura 30. Consumo energético de los procesos UV y $\text{O}_3/\text{UV}$ en función del tiempo.	76
Figura 31. Biodegradabilidad generada por ambos procesos a través del tiempo.	77

## AGRADECIMIENTOS

De una manera muy especial, al Dr. Juan Manuel Alfaro por la confianza y apoyo que me brindó desde el primer momento.

A la M. en I. Francisca Soler, quien sin lugar a dudas me impulsó desde el inicio de la maestría y me guió en toda ocasión, incluyendo en la realización de la presente tesis.

Al Ingeniero Augusto Villarreal por ser un excelente maestro y compartir sus conocimientos para lograr un mejor trabajo.

Al Dr. Alfonso Durán y la M. en I. Ana Elisa Silva por dedicarle tiempo a este trabajo y enriquecerlo con sus comentarios y observaciones.

A todas aquellas personas que de diversas maneras me ayudaron y enseñaron .

A CONACyT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de posgrado.

Al Sistema de Investigación Alfonso Reyes (SIREYES) por el apoyo financiero al proyecto 970-406035, del cual se desprende esta investigación.

## RESUMEN

El agua de desecho de la industria de la refinación del petróleo se caracteriza por contener compuestos aromáticos, los cuales son difícilmente degradables por vías biológicas. Para incrementar la biodegradabilidad de estos compuestos, se prepara una solución sintética y se somete a radiación UV y a oxidación avanzada (AOP) como O<sub>3</sub>/UV, todo esto con el propósito de comparar el efecto de cada uno de los procesos sobre la biodegradabilidad de los compuestos aromáticos.

Los resultados muestran a AOP como un buen agente generador de biodegradabilidad, superando a la radiación UV con al menos 1.6 veces. Los mejores resultados se logran a pH básicos, sin embargo también a estas condiciones se presenta oxidación del ion amonio a ion nitrato, lo que se traduce en una demanda potencial del agente oxidante.

Incluso considerando los costos, se puede decir que con AOP se obtiene un mejor resultado por los mismos costos de operación. AOP requiere de una mayor inversión inicial, pero en cuanto a la generación de biodegradabilidad, este proceso origina de 1.8 a 2.6 veces más biodegradabilidad que la lograda con radiación UV.

## INTRODUCCIÓN

El desarrollo industrial ha acarreado consigo un incremento en la generación de compuestos tóxicos. Estos compuestos, de naturaleza y origen variables, merecen atención especial para su tratamiento, pues muchos de ellos representan un problema de salud para el hombre, que puede ir desde dolor de cabeza, hasta grandes alteraciones como cáncer, mutaciones e incluso la muerte.

El desarrollo industrial y tecnológico son necesarios para la sociedad, no es posible detenerlos, así pues, se buscan alternativas para contrarrestar los efectos nocivos que su funcionamiento produce. Cada caso debe ser evaluado y analizado por separado, encontrando respuestas y soluciones a los problemas específicos que cada industria posee.

La importancia de la industria petrolera no está en tela de juicio. De ella proviene alrededor del 85% del combustible utilizado en el planeta y los productos que genera representan la materia prima para infinidad de industrias, por ello, los derivados del petróleo se encuentran en productos muy variados, por ejemplo: fertilizantes, ceras para muebles, cosméticos, plásticos, pinturas, solventes, detergentes, adhesivos, limpiadores, telas, farmacéuticos y pieles.

Las aguas residuales generadas durante la refinación del petróleo contienen compuestos que son persistentes, o bien, que implican tiempos largos para su biodegradación (Szu-Tsung, 1994 y Huesemann, 1993). Este es el caso de los compuestos aromáticos, a diferencia de los alifáticos que pueden ser removidos en su mayoría por procesos biológicos.

Este trabajo tiene como objetivo general el siguiente :

- Evaluar a nivel laboratorio el incremento en la biodegradabilidad de compuestos aromáticos propios de aguas residuales de refinería petrolera por medio de dos procesos de oxidación (UV y O<sub>3</sub>/UV), y los costos.

Así pues, el estudio que aquí se realiza tiene como objetivos específicos:

- Transformar compuestos aromáticos típicos de refinería petrolera en sustancias con mayor degradabilidad biológica por medio de dos procesos oxidativos.
- Evaluar la eficiencia de ambos procesos en la oxidación de estos contaminantes orgánicos a través de la biodegradabilidad del agua.
- Medir el impacto de estos tratamientos en la biodegradabilidad de compuestos aromáticos (medida como la razón DBO<sub>5</sub>/DQO ).
- Determinar el método oxidativo que lleve a una mayor generación de biodegradabilidad.
- Verificar el comportamiento, en el tiempo, del proceso con mejor desempeño en función de la biodegradabilidad de los contaminantes.
- Analizar los costos de los procesos y decidir cuál es el más conveniente considerando desempeño y costos.

Los alcances que esta investigación tiene están limitados a nivel laboratorio y con base en una muestra sintética, con el propósito de que los resultados aquí observados sirvan como guía sobre el desempeño de las tecnologías evaluadas en este trabajo. De manera general los alcances son:

- Evaluar las tecnologías en muestras sintéticas generadas en el mismo laboratorio, en sistema de lotes (tipo Batch).

- Analizar los resultados obtenidos, incluyendo costos, considerando las limitaciones de la escala a la cual se llevaron los experimentos.
- Analizar los costos restringiéndose a las condiciones y equipo empleados, pues al cambiar la escala del tratamiento las condiciones de costo podrían cambiar.



## 1. ANTECEDENTES

No se puede hablar de la refinación como un proceso único, pues varía considerablemente dependiendo del tipo de petróleo que se use, de los productos producidos y de las especificaciones a cumplir. Hay desde las refinerías sencillas, cuyos productos son básicamente combustibles, hasta aquellas que involucran en la refinación procesos complejos como polimerización, alquilación y extracción de solventes. Este último tipo de refinería genera productos de mayor variedad en comparación con las primeras.

A pesar de la complejidad en la refinación, antes de considerar el problema de los hidrocarburos aromáticos, es importante tener una visión del funcionamiento general de una de estas industrias, sin llegar necesariamente a profundizar en todas las tecnologías que son utilizadas durante el proceso.

### *1.1 REFINACIÓN PETROLERA*

Se entiende por refinación del petróleo a todas las técnicas y procedimientos que permiten separar los componentes del petróleo crudo y transformarlo en otros productos (sólidos, líquidos y gaseosos) con importancia comercial: carburantes, combustibles, disolventes, lubricantes, asfaltos, parafinas, etc (Meyers, 1997).

El petróleo crudo es un líquido con propiedades físicas y químicas muy amplias. Sus componentes principales son los hidrocarburos, el petróleo simplemente es una mezcla de ellos (Cunningham, 1999). A estos compuestos se les encuentra en gran variedad de tamaños, constituidos desde el metano hasta compuestos con más de 200 átomos de carbono. La mayor proporción de hidrocarburos está formada por las parafinas,

que son hidrocarburos saturados y pueden ser lineales o ramificadas. También están presentes, aunque en menor proporción hidrocarburos no saturados conocidos como olefinas, además de compuestos cíclicos tales como naftenos e hidrocarburos aromáticos. La Tabla 1 muestra algunos ejemplos de estos hidrocarburos.



<b>TIPO DE HIDROCARBURO</b>	<b>EJEMPLOS</b>
<b>Parafinas</b>	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">n-butano</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">Isobutano</p>
<b>Olefinas</b>	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 = \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">2 - Buteno</p>
<b>Naftenos</b>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>Ciclopentano</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Ciclopropano</p> </div> </div>
<b>Aromáticos</b>	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p style="text-align: center;">Etilbenceno</p>

Tabla 1. Ejemplos de parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos.

Además de hidrocarburos, el petróleo contiene agua y algunas impurezas inorgánicas: sulfuros, nitrógeno gaseoso y metales. En cuanto a metales, los más comunes son el níquel, sodio, hierro y vanadio (Jones, 1995).

La composición del petróleo determinará los procesos y las operaciones que pueden ser empleados para refinarlo (Jones, 1995). Los hidrocarburos indican el manejo físico al que será sometido el petróleo sin modificar la estructura molecular de sus elementos, es decir, las operaciones que se emplearán para separar sus componentes, principalmente por destilación; la presencia de azufre y oxígeno indicarán las técnicas químicas a usar.

Una refinería produce básicamente tres tipos de productos: acabados, que son suministrados directamente al mercado como las gasolinas; semiacabados, para la obtención de otros, por ejemplo los aceites para obtener lubricantes; e intermedios, que son materia prima de la industria petroquímica, entre los que se encuentran sulfuros, butano, parafinas y naftaleno. Los principales productos que se generan en la refinación pueden ser agrupados de acuerdo sus características como se muestra en la Tabla 2 (Castellanos, 1996 y Jones, 1995).

Tabla 2. Principales productos de la refinación

<i>GRUPO</i>	<i>EJEMPLOS</i>
Productos volátiles	Hidrógeno, hidrocarburos ligeros, propano, butano, nafta ligera.
Destilados ligeros	Gasolina, nafta pesada, queroseno, combustible para reactores (jets, cohetes).
Destilados medios	Diesel para automóviles, aceite para calefacción.
Fuel oil	Diesel marino, combustible para barcos.
Aceites lubricantes	Específicos para motores y máquinas.
Parafinas y ceras	Grado farmacéutico, alimento y papel.
Destilados pesados aromáticos	Alquitrán y brea
Destilados pesado alifáticos	Asfalto y chapopote.

La refinación da comienzo con la destilación del petróleo crudo, las fracciones que se obtiene de este proceso son gases ligeros (metano, etano), propano, butano, naftas, queroseno, gas oil y residuos (asfalto y ceras). A pesar de esta separación, los destilados aún son una mezcla, contienen tanto hidrocarburos aromáticos como alifáticos. Un tratamiento más refinado de las fracciones origina productos con características especiales, en función de las propiedades específicas del producto que se desea.

La materia prima para las petroquímicas se origina en las refinerías, por esta razón, muchas refinerías tienen integrada una planta petroquímica en sus instalaciones. Como ejemplos de los compuestos utilizados en una petroquímica se tienen a los siguientes: sulfuros, metano, etano, propano, propileno, butano, ciclohexano, parafinas, naftaleno, etileno y butano. Pero los compuestos más importantes para la industria petroquímica son aquellos conocidos como el grupo BTX de los aromáticos, denominado así por las iniciales del benceno, tolueno y xileno, que son los compuestos que lo constituyen.

La mayor parte de las petroquímicas utilizan compuestos orgánicos, su papel es el transformarlos en productos de importancia comercial. Los productos más importantes de la industria petroquímica son el polietileno, etanol, estireno, formaldehído, acetaldehído, acetona, glicerina sintética, resinas epóxicas, ácido acético, ácido propiónico, butanol, fenol, ácido butírico, propanol, trinitrotolueno y amonio.

En la refinación, es necesario someter el petróleo crudo a diversos procedimientos durante los cuales se eliminan aquellos componentes que no son deseados. De esta forma es posible obtener productos con las características deseadas.

Entre las reacciones químicas de tipo orgánico, que se llevan a cabo durante la refinación y el proceso petroquímico, se tienen a la oxidación, hidrogenación, deshidrogenación, aromatización, clorinación, alquilación, hidratación, deshidratación, hidrólisis y polimerización. Estas reacciones se presentan en los diversos procesos que

permiten la transformación del petróleo, algunos de estos procesos se enlistan a continuación (Meyers, 1997 y Castellanos, 1996):

Tabla 3. Principales procesos empleados en la refinación petrolera.

<i>PROCESO</i>	<i>APLICACIÓN</i>
Alquilación y polimerización	Combinación de olefinas, y olefinas con parafinas, para formar alcanos de alto octanaje y libre de aromáticos, para gasolina y combustibles, y olefinas con benceno para producir "cumene" y alquilbenceno linear.
Producción de aromáticos base	Para convertir petróleo en nafta, además de gas LP y gasoline en intermediarios petroquímicos: benceno, tolueno, y xileno (BTX).
Cracking catalítico	Convierte gas oil, coque, aceites residuales en gasolina, oleofinas y aceite ligero.
Regeneración catalítica (Catalitic Reforming)	Producción de líquidos de alto octanaje ricos en aromáticos como nafta.
Deshidrogenación	Deshidrogenación de parafinas ligeras y pesadas a las correspondientes monoolefinas.
Gasificación y producción de hidrógeno	Producción de hidrógeno a partir de gas natural.
Hydrocracking	Para convertir cualquier fracción de petróleo en gas LP, gasolina, diesel, combustible, aceites lubricantes y remueve azufre, nitrógeno, oxígeno y oleofinas saturadas.
Hidrotreating	Mejora la calidad de varias fracciones removiendo azufre, nitrógeno, residuos de carbono, metales, ceras e incrementa el contenido de hidrogeno por la saturación de oleofinas, dieneos acetilenos y aromáticos.
Isomerización	Convierte naftas ligeras y de cadena lineal (y benceno) en productos con alto octanaje.
Procesos de separación	Recupera metales, olefinas, parafinas, de otros mezclas

A lo largo del procesamiento del petróleo se liberan contaminantes al aire, agua y suelo (Barnés, 1996 y Schmitt, 1998). Es bien conocida la contaminación atmosférica de esta industria (Muruais, 1978), pues las emisiones a este medio por volumen son mayores que las descargadas en agua, las primeras constituidas por aproximadamente el 50% del total de emisiones contra un 14 % de las segundas.

Una refinería arroja principalmente a la atmósfera óxidos de azufre y de nitrógeno, hidrocarburos, aldehidos, partículas, amoniaco y monóxido de carbono. Este problema es antiguo y los ingenieros ambientales le prestaban atención sólo a él; actualmente se toma conciencia de las emisiones hacia todos los medios. En nuestros días existe interés por todas las sustancias que son eliminadas incluyendo aquellas que lo hacen por medio del agua, representando retos nuevos por la complejidad de tratar a la matriz natural en donde se encuentran solubles y también por las características propias de los compuestos.

De manera general, en las aguas de desecho de una refinería, la mayoría de los compuestos orgánicos que en ella se encuentran son compuestos químicos volátiles, principalmente hidrocarburos aromáticos, como se aprecia en la Tabla 4. El amoniaco es otro compuesto importante que es liberado y transferido en grandes cantidades principalmente al aire por lo que no se le puede ignorar (Fang, H.Y., 1993, Bleckmann, 1995 y U.S. EPA). Aunque en menor cantidad, también es posible encontrar metanol, etanol, propileno, etileno y naftaleno, además de diversos metales como por ejemplo :Ni, Cu, Fe, Zn, Sr, Pb, Ba, Co, Mo, Ce, Mn y Mg.

Tabla 4. Compuestos orgánicos típicos de desechos de refinación petrolera  
(adaptado EPA, Fang, 1993 y Bleckmann, 1995)

<i>HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS</i>	<i>HIDROCARBUROS AROMÁTICOS</i>	<i>FENOLES</i>
Hexano	Benceno	Fenol
Heptano	Tolueno	Dimetilfenol
Octano	Naftaleno	
Nonano	Metil-naftaleno	
Decano	Dimetalnaftaleno	
Duodecano	Trimetilnaftaleno	
Pentadecano	Etilbenceno	
Octadecano	Xileno	
Eicosano	Diclorobenceno	
Iso-heptano	Trimetilbenceno	
Penteno		
Hexeno		

De los componentes del petróleo, los hidrocarburos aromáticos son los compuestos más tóxicos, son nocivos a largo plazo y algunos pueden ser agentes cancerígenos. Estos hidrocarburos se encuentran en todo tipo de petróleo y en la mayoría de sus productos, entre estas sustancias se tiene al naftaleno, xileno, tolueno y benceno.

Los hidrocarburos alifáticos pueden ser removidos de las descargas de agua por procesos biológicos y fisico-químicos como floculación/sedimentación (Töws *et al.*, 1994); mientras que los compuestos aromáticos son poco biodegradables (como se verá con mayor detalle en la sección 1.5) o bien, para lograr exitosamente su degradación biológica se requiere de tiempos largos, y además, su volatilización (método común que ha sido empleado para su eliminación de aguas residuales) acarrea serios problemas atmosféricos, pues participan en las reacciones promovidas por la luz ultravioleta que dan como resultado la formación de smog fotoquímico, el cual está constituido por contaminantes secundarios que se generan a partir de compuestos orgánicos volátiles

(VOC's) y  $\text{NO}_2$ , los compuestos generados más importantes son el PAN (nitratos de peroxiacilo) y el ozono (Strauss 1995 y Vega, 1999).

## ***1.2 HIDROCARBUROS AROMÁTICOS***

El término de aromático se empleó por primera vez por Kekulé para clasificar al benceno y sus derivados debido al aroma típico que poseen (Brown, 1982). El benceno se considera como el compuesto orgánico que representa a los hidrocarburos aromáticos, por esta razón, se le ha tomado en diversas ocasiones como compuesto modelo, pues se espera que su comportamiento refleje de manera general el de la familia de los aromáticos.

El grupo de los compuestos aromáticos se caracteriza por su estabilidad química, lo que implica resistencia a la halogenación (a menos que se emplee un catalizador), y a la oxidación. Además, se caracterizan por reaccionar por sustitución más que por adición (Pine, 1990). La sustitución en los compuestos aromáticos se da sobre un átomo de carbono insaturado, pero la regeneración del sistema aromático es energéticamente favorable, por lo que se preserva el anillo y no se rompe fácilmente.

Esta elevada estabilidad se puede considerar como una consecuencia de la resonancia, la cual se ilustra en la Figura 1. La resonancia implica la redistribución constante de los electrones de valencia de tal forma que se pasa de la estructura I a la II, que son equivalentes, esto lleva a una estructura resultante que no es ninguna de las originales sino un híbrido altamente estable, que se acostumbra representar por la estructura III.



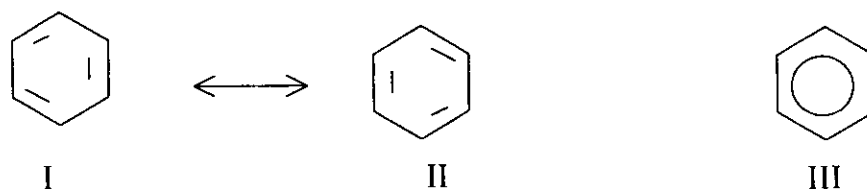


Figura 1. Estructuras de resonancia del benceno.

El benceno es la estructura fundamental de todos los compuestos aromáticos, incluyendo tanto policíclicos como heterocíclicos, por esta razón, las reacciones y las propiedades de los llamados derivados del benceno son similares y prácticamente se puede decir que siguen el mismo mecanismo.

En la siguiente sección se exponen los principales hidrocarburos aromáticos que se encuentran en aguas de desecho de refinería. Con el propósito de establecer su importancia se hace una breve descripción de la sustancia y su toxicología (Perry, 1992).

### 1.2.1 *BENCENO*

Es un líquido claro, incoloro, volátil, inflamable y con olor suave. Ligeramente soluble en agua (0.07 g en 100 ml a 22°C), pero se disuelve fácilmente en alcohol, éter, acetona, disulfuro de carbono y ácido acético glacial. Su punto de fusión es a 5.5 °C y el de ebullición a 80.1°C. Es poco reactivo con oxidantes fuertes, perclorates, ácido nítrico y fluoruros.

El benceno sirve como intermediario para la síntesis de plásticos, detergentes líquidos, pinturas, aceites, resinas, gomas sintéticas, fibras, tintes, pesticidas, adhesivos y también se encuentra presente en juguetes, aspirinas, automóviles, desodorantes, llantas y textiles.

Por sus propiedades, el benceno flota en el agua y se evapora rápidamente a temperatura ambiente. Puede ser degradado biológicamente incluso por microorganismos del medio ambiente, pero este proceso requiere de varios días.

La importancia principal del benceno es que está clasificado como carcinógeno, se le asocia a leucemia, tumores y daño cromosómico. Una exposición a concentraciones de 19,000 – 20,000 ppm puede causar la muerte rápidamente, se pueden presentar convulsiones, depresión del sistema nervioso central, problemas cardíacos y coma. A concentraciones menores de 50 a 150 ppm se observa mareo, vómito, dolor de cabeza, dermatitis, irritación de ojos, nariz y garganta (Sax and Lewis, 1989).

### 1.2.2 FENOL

El fenol es un sólido incoloro, aunque comercialmente se le consigue como líquido. Moderadamente soluble en agua (8.2 g en 100 ml a 15°C) y muy soluble en benceno, glicerol, ácido acético, entre otros. Una característica importante del fenol es que su tasa de evaporación es menor a la del agua por lo que puede permanecer en ella por periodos largos de tiempo, al igual que en el aire y suelo.

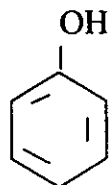


Figura 2. Fenol

Este compuesto se emplea en la fabricación de fibras sintéticas (entre ellas el nylon), desinfectantes y resinas que a su vez se utilizan en la industria automotriz, de la construcción y electrodomésticos.

Dependiendo de la concentración a la que se esté expuesto, puede causar irritación de ojos, nariz y garganta, dermatitis, vómito, diarrea, daño al hígado y riñón, debilidad, dolor de cabeza y muscular, mareos, quemaduras de las membranas mucosas y depresión del sistema nervioso central

### 1.2.3 TOLUENO

Líquido transparente, incoloro, volátil, con aroma dulce cuyos puntos de fusión y de ebullición son  $-95^{\circ}\text{C}$  y  $110.4^{\circ}\text{C}$ . Insoluble en agua y resistente a la oxidación. Es un compuesto empleado en tintas, pinturas, agentes limpiadores, farmacéuticos, cosméticos y se usa en la síntesis de otros químicos orgánicos.

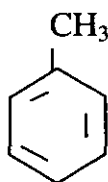


Figura 3. Tolueno

Si se libera en la atmósfera se incorpora en las reacciones que dan origen al smog fotoquímico. Aunque se volatiliza rápidamente del agua, puede quedar absorbido a los sedimentos.

No se tiene la certeza de que sea un carcinógeno, pero puede producir mutaciones y daño fetal. El principal trastorno que produce es en el sistema nervioso central, y daña

hígado y riñones. La exposición a esta sustancia produce fatiga, debilidad, mareo, insomnio, confusión, náusea, pérdida del apetito y la memoria; cuando el envenenamiento es mayor hay euforia, mareo, inconsciencia y posiblemente muerte. A largo plazo es probable el daño cerebral y óseo, pérdida del control muscular, memoria y balance.

#### 1.2.4 XILENO

El xileno es un líquido transparente e incoloro con aroma. Generalmente se le encuentra como una mezcla de los 3 isómeros: o-xileno, m-xileno y p-xileno. Es poco soluble en agua, con punto de fusión y de ebullición a  $-25.2^{\circ}\text{C}$  y  $144.4^{\circ}\text{C}$ , respectivamente y prácticamente no reacciona con oxidantes fuertes.

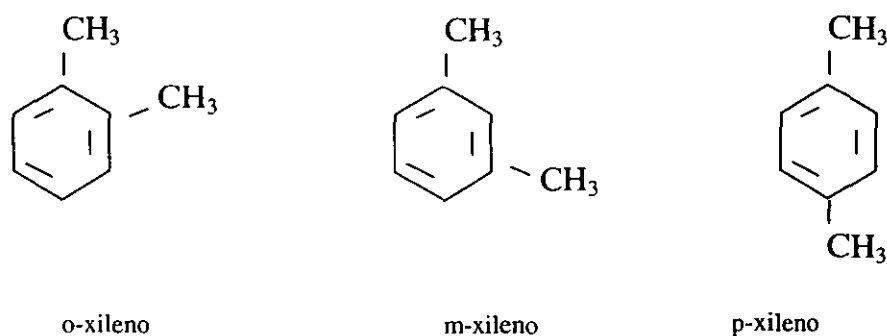


Figura 4. Isómeros del xileno

Es un solvente que se emplea en la producción de otros compuestos orgánicos, que a su vez se utilizan en fibras de poliéster, plásticos, medicamentos, pigmentos, insecticidas, fungicidas, pinturas, desodorantes, resinas y películas.

El xileno contribuye a la formación de smog fotoquímico y su toxicidad a la vida acuática es bastante aguda. Aunque al parecer no es carcinógeno, es considerado como el tóxico más agudo de los hidrocarburos aromáticos. El envenenamiento se puede dar por

inhalación, ingestión o vía cutánea. La exposición a este compuesto causa problemas estomacales, náusea, vómito, dolor abdominal, dermatitis, anorexia, falta de coordinación, irritación de ojos, nariz y garganta, se puede llegar hasta un edema pulmonar, hay conteo bajo de células sanguíneas, mareo, falta de equilibrio, alteración del sistema nervioso central, inconsciencia y muerte. Ocasiona problemas con la memoria, concentración y posiblemente daños en el desarrollo fetal.

### 1.2.5 NAFTALENO

El naftaleno es un sólido blanco de tipo cristalino, con olor fuerte y similar al de la humedad. Presenta su punto de fusión a 80.1°C y el de ebullición a 217.9°C. Como la mayoría de los aromáticos, se evapora fácilmente. Es soluble en benceno, alcohol, éter, acetona y prácticamente no se solubiliza en agua.

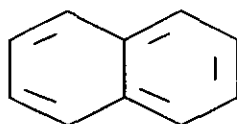


Figura 5. Naftaleno

Es un intermediario en la producción de diversos productos como resinas, farmacéuticos, limpiadores de alfombras, repelentes de insectos, adhesivos y desodorantes.

Se sabe que este compuesto se puede acumular en sedimentos de ríos, lagos y en organismos acuáticos. En el ser humano, una exposición prolongada puede dañar o destruir los glóbulos rojos (condición conocida como anemia hemolítica). La simple exposición a este compuesto producirá reacciones como confusión, náusea, dolor de

cabeza, irritación de los ojos, dermatitis, diaforesis, fiebre, anemia, dolor abdominal, daño al hígado, deficiencia renal, vómito, convulsiones y puede llevar a coma. El envenenamiento se puede dar por vía oral, cutánea o respiratoria.

### **1.3 LEGISLACIÓN**

A pesar que la mayoría de las emisiones de hidrocarburos aromáticos se hacen hacia la atmósfera, la intoxicación por ingestión es un punto que no se puede legar como poco relevante, pues aun cuando la ingestión es menos común que la inhalación, sus efectos en la salud son de gravedad. En ocasiones se dice que los envenenamientos, por estas sustancias, con más perjuicio al ser humano son aquellos que se dan por vías respiratorias, tal vez por ser los más frecuentes, sin embargo es necesario tomar en cuenta que cuando se llegan a ingerir compuestos aromáticos también se presenta inhalación de los mismos (debido a la naturaleza volátil de los compuestos), por lo que la intoxicación puede resultar severa, pues ingresa al cuerpo por dos vías simultaneas.

Sin importar la baja frecuencia con la que se dan los envenenamientos por ingestión es necesario regular estas sustancias en el agua a causa de su toxicidad, no sólo hacia el ser humano sino también a otros organismos. Las normas mexicanas de descargas NOM-001-ECOL-1996 (DOF, 6 enero 1997) y de agua potable NOM-127-SSA1-1994 (DOF, 15 agosto 1994) deberían considerar al benceno y sus derivados (excepto los fenoles que ya están incorporados) dentro de los compuestos regulados por ellas. Anteriormente en la NOM-CCA-003-ECOL/1993 (DOF, 18 octubre 1993) el benceno y fenol aparecían dentro del grupo de tóxicos orgánicos y en el grupo de hidrocarburos aromáticos se encontraban el naftaleno, antraceno, fenantreno y tolueno, todos ellos sujetos a regulación en los casos que así lo ameritaran, pero no se establecían claramente límites máximos permisibles para descargas a cuerpos de agua o para agua potable.

Es necesario resaltar que en la actualidad las modificaciones que están sufriendo estas normas incorporan algunos de estos compuestos, además de ser regulados directamente como residuos peligrosos (xileno y el tolueno) por la norma NOM-052-ECOL-1993 (DOF, 22 octubre 1993).

A nivel internacional, la presencia de estos compuestos en el medio acuático está sujeta a vigilancia. Por ejemplo, en Estados Unidos, la EPA (Environmental Protection Agency) reconoce al benceno, fenol, xileno, tolueno y naftaleno como contaminantes importantes del agua, y los regula a través de sus diversas oficinas (Water, Water Regulations and Standards y Toxic Substances).

La Tabla 5 muestra los compuestos aromáticos más comunes de un agua de desecho de refinería. En ella se exponen los límites que marcan algunas autoridades ambientales, únicamente con el fin de ilustrar los intervalos a los cuales se les debe llevar para que el agua pueda ser consumida por el hombre sin temor a sufrir envenenamiento.

Tabla 5. Límites permisibles para consumo humano

<i>COMPUESTO</i>	<i>NIVEL PERMISIBLE Y FUENTE DEL MISMO</i>
Benceno	5 µg/L (EPA <sup>1</sup> )
Fenol	1 µg/L (NOM-127-SSA1-1994)
Xileno	No se cuenta con información
Tolueno	2 µg/L (EPA <sup>1</sup> )
Naftaleno	1.4 µg/L (EPA <sup>1</sup> )

<sup>1</sup> Información obtenida de The Safe Drinking Water Act en la página de Internet de la EPA.

## 1.4 OXIDACIÓN QUÍMICA

La oxidación química es un proceso muy conocido y ampliamente aplicado en el tratamiento de aguas residuales, por ejemplo, se emplea para la remoción de amonio, compuestos orgánicos, color, olor y sabor, además para precipitación de hierro, manganeso y arsénico e incluso se puede usar como un método de desinfección (Metcalf y Eddy, 1991).

El proceso de oxidación implica movimiento de electrones, mientras una especie se oxida, es decir, pierde electrones, otra se reduce, lo que se traduce en ganancia de electrones. Por ejemplo, la materia orgánica al ser oxidada, puede llegar a formar  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en el caso de una oxidación completa. Si se queda en alguna etapa intermedia, se tendrá una oxidación parcial.

Entre los agentes oxidantes empleados con mayor frecuencia se encuentran el oxígeno, cloro, cloraminas, permanganato de potasio, peróxido de hidrógeno, diversos radicales libres y el ozono. La importancia de los radicales libres (como lo son  $\text{OH}^\bullet$  y  $\text{OH}_2^\bullet$ ) está en su alto potencial de oxidación. Para aclarar la relevancia del valor del potencial redox, en la Tabla 6 se muestran comparativamente los valores  $E^\circ$  de las especies oxidantes más comunes (Snoeyink, 1997).

Tabla 6. Potenciales de oxidación de oxidantes comunes.

<i>ESPECIE</i>	<i>E° (MV)</i>
$\text{OH}^\bullet$	2.9
$\text{O}_3$	2.07
$\text{H}_2\text{O}_2$	1.8
$\text{KMnO}_2$	1.7
$\text{HOCl}$	1.6
$\text{Cl}_2$	1.4
$\text{O}_3$	1.2



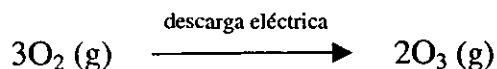
El alto poder oxidante del radical hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ) implica que reacciona de un millón a un billón de veces más rápido que el peróxido de hidrógeno y que el ozono (Chin, 1997).

El éxito de la aplicación de estos oxidantes depende de la termodinámica, cinética, pH, temperatura, dosis, uso de catalizadores y de las interferencias que pudieran existir en el sistema (Hunt, 1998).

### 1.4.1 OZONO COMO OXIDANTE

El ozono es el segundo alótropo en importancia del oxígeno, está constituido por tres átomos de este elemento ( $\text{O}_3$ ). Se conoce como un gas azulado, inestable a temperatura y presión ambientales, tóxico, de olor penetrante e irritante. Esta molécula se caracteriza por ser un poderoso agente oxidante (Rodgers, 1995).

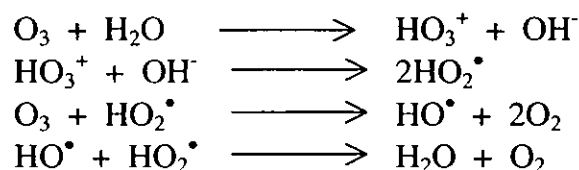
Este gas se genera por la acción de una descarga eléctrica sobre oxígeno diatómico. En general, para obtener condiciones óptimas de operación, el gas que se alimenta al generador debe tener temperatura baja y un alto porcentaje de oxígeno, además de ser seco y libre de impurezas (Horn, 1996 y Masschelein, 1998). Sus características oxidativas, tóxicas y de inestabilidad hacen necesario que el ozono sea generado en el momento en que va a ser empleado, pues el almacenamiento y transporte del mismo es complicado.



Actualmente, el ozono es un compuesto que es apreciado como oxidante por sus propiedades toxicológicas, no produce compuestos tóxicos secundarios indeseables generalmente produce moléculas más pequeñas, incrementa los grupos carboxilos, reduce

el color y la absorción en el UV, incrementa la biodegradabilidad y los productos que genera son simples formas oxidadas de las sustancias originales (Bose, 1994). Por otra parte, los avances tecnológicos se han traducido en reducción de costos y una mejor eficiencia (Kim, R. 1998).

Es importante aclarar que el ozono es un compuesto fuertemente reactivo y tiene 2 vías para reaccionar con los contaminantes: directamente como ozono molecular e indirectamente formando radicales libres. Por esta razón se prefiere sobre otros compuestos que pueden generar radicales libres, pues además de lograr la vía indirecta, en su forma molecular reacciona con la mayoría de los contaminantes orgánicos. Las siguientes reacciones ilustran la descomposición natural del ozono:



El ozono ataca dobles enlaces C-C, enlaces C-N y compuestos heterocíclicos, pero aquellos que no se oxidan con el  $\text{O}_3$  lo pueden hacer con los radicales libres que se generan en su descomposición como lo son  $\text{HO}^\bullet$  y  $\text{HO}_2^\bullet$  (Watkins, 1997).

### 1.4.2 RADIACIÓN ULTRAVIOLETA

Los rayos ultravioleta se encuentran en una longitud de onda entre 10 y 380 nm, las longitudes de 180 a 300 nm rompen enlaces en biomoléculas y en compuestos orgánicos como cloraminas y pesticidas. Su principal aplicación es en la desinfección del agua y se ha observado que no altera pH, color, olor, sabor ni temperatura (Ortega, 2000).

En el tratamiento de agua predomina el uso de lámparas de mercurio, que irradian energía ultravioleta de onda corta con un máximo en una longitud de onda de 254 nm al ser excitado el vapor de mercurio por un arco eléctrico.

Una limitante de este método está dada por las características de la lámpara, ya que el efecto de la radiación sobre la materia estará en función de las propiedades refractarias de los compuestos a la longitud de onda de 254 nm, por lo que en algunos casos la aplicación de este método será inapropiado como es el caso de los compuestos alifáticos altamente clorados y perclorados ( Braun, 1993 y Beltrán, 1997).

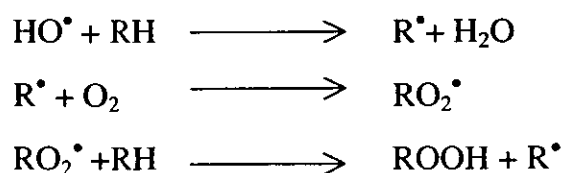
### **1.4.3 PROCESO DE OXIDACIÓN AVANZADA**

Existen técnicas de oxidación que se basan en el uso de radicales libres como especies oxidantes. Son técnicas destructivas que no implican disposición posterior (Steven, 1997) y que fueron denominadas como proceso de oxidación avanzada por Glaze *et al* en 1987. Para generar los radicales libres, se combinan una fuente de éstos (como el ozono) y un catalizador de la liberación de los radicales, el cual puede ser otro oxidante o una fuente de energía introducida por una vía no térmica, por ejemplo:  $O_3/UV$ ,  $O_3/H_2O_2$  y  $H_2O_2/UV$ . El propósito de la oxidación avanzada es acelerar la formación de intermediarios altamente reactivos (como el hidroxilo  $OH^\cdot$ ) que, en el caso del ozono, se puede obtener por la descomposición natural del ozono, pero se logra a una mayor velocidad si se acompaña con un pH alto, peróxido de hidrógeno o radiación UV.

Un radical libre es una especie altamente reactiva por carecer de un electrón en su estructura de gas noble. Esto tiene como consecuencia que las energías de activación con las cuales se llevan a cabo sus reacciones son muy bajas (Laidler, 1995).

En la mayoría de los casos, el ozono se emplea como fuente de radicales libres ( $\text{HO}^\bullet$ ). Estas especies químicas reaccionan con los contaminantes orgánicos de manera rápida y no selectiva; esta es precisamente la razón por la cual se les prefiere y se les promueve por medio de la oxidación avanzada.

La oxidación por medio de radicales hidroxilo de los compuestos orgánicos en un sistema acuoso se da a través de las reacciones abajo indicadas (Braun *et al*, 1993). En el sistema se involucra oxígeno molecular, que es proporcionado por la misma descomposición del ozono y es un parámetro clave para lograr tasas óptimas en la degradación.



Aunque estos radicales atacan con gran facilidad a los compuestos no saturados, se observa un mayor efecto con los alquenos y alquinos, en cambio, en los compuestos aromáticos el tiempo que involucra esta oxidación es mayor.

Dado que los radicales  $\text{HO}^\bullet$  formados no son selectivos, actúan en un espectro de acción más amplio que el ozono molecular (Braun *et al*, 1993); además pueden llevar la destrucción de los compuestos orgánicos hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (Peyton, 1988).

Esta ventaja es más clara aún cuando se considera la velocidad de la reacción, por ejemplo, algunos contaminantes orgánicos como aldehidos, cetonas y aromáticos reaccionan más lentamente con el ozono molecular que con los radicales. Como

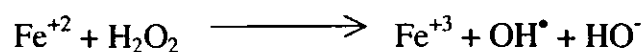
consecuencia se obtienen mejores resultados, tanto en la destrucción del compuesto, como en el tiempo requerido para lograrla con radicales libres que usando únicamente ozono (Rajendra, 1995, Tuhkanen, 1994 y Tobiason, 1992).

El medio que sea empleado para descomponer el oxidante en radicales libres, está en función de la relación costo-beneficio, el volumen de agua a tratar, instalaciones con que se cuenta y compuestos a degradar. Por ejemplo, cuando el contaminante absorbe fuertemente en la región UV no se emplea esta radiación como liberador de radicales.

Existen diversos procedimientos de oxidación avanzada:  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (Fenton),  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$  y otras combinaciones en las cuales se añade además un catalizador como  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  (Luck, 1997 y Mansilla, 1997). A continuación se describirán brevemente los principales mecanismos de oxidación avanzada para ilustrar cómo se generan los radicales libres.

#### 1.4.3.1 FENTON ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )

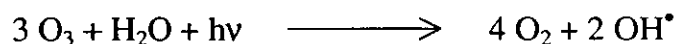
En este caso se combinan peróxido de hidrógeno con  $\text{Fe}^{2+}$  con el propósito de reducir el primero y como consecuencia se formen radicales libres.



La desventaja que presenta este proceso es que se requiere controlar el pH (Beltran, 1997), pues los resultados son óptimos en un rango de pH cercano a 2. Por otra parte, también se presenta el problema de la remoción del  $\text{Fe}^{3+}$ , el cual debe ser precipitado como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  por medio de una neutralización.

### 1.4.3.2 $O_3/UV$

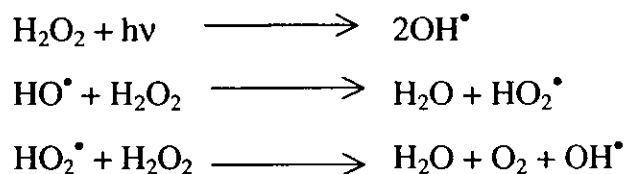
Se inicia con la descomposición de ozono, pero se propaga por medio de una serie de reacciones en cadena. La efectividad de este proceso se basa en la alta absorción que tiene el  $O_3$  a 254 nm, sin embargo, los resultados se encuentran muy influenciados por las condiciones experimentales. Debido a la importancia del ozono en estas reacciones, es necesario que se esté suministrando para que continúe la producción de radicales hidroxilo.



La formación de radicales a partir de ozono se da en moléculas de  $O_3$  solvatadas, burbujas de gas y en la interface gas/líquido.

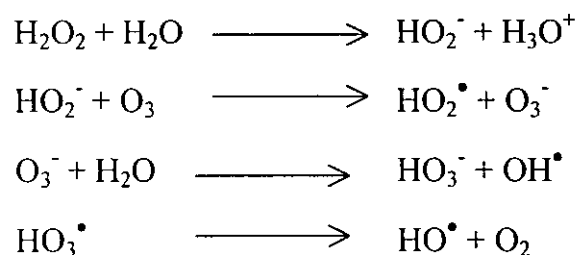
### 1.4.3.3 $H_2O_2/LUZ UV$

En este proceso el peróxido de hidrógeno absorbe la radiación suministrada por la luz UV y como consecuencia se disocia en radicales hidroxilos. Sin embargo, se requieren altas concentraciones de peróxido ya que presenta un coeficiente de absorción bajo a 254 nm (Hölf, 1994).



#### 1.4.3.4 $O_3/H_2O_2/UV$

La combinación de estos tres componentes da como resultado una mayor producción de radicales libres, tanto en tiempo como en especies. El peróxido de hidrógeno, al ser añadido a soluciones ozonadas, produce una descomposición más rápida del ozono.



Una clara ventaja de las 3 últimas técnicas es que no se necesita incorporar ninguna sal y por tanto no se requiere tratamiento posterior para su remoción.

### 1.5 DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS

A pesar que muchos compuestos químicos presentan resistencia a la descomposición biológica, se conocen microorganismos que los pueden metabolizar, sin embargo, existen aspectos que dificultan este tipo de degradación. Por ejemplo, estos microorganismos son tipos adaptados, con poblaciones pequeñas, degradan compuestos específicos (el que ataca al fenol no lo hace al tolueno) o exigen ciertas condiciones ambientales para poderse desarrollar.

Los hidrocarburos aromáticos pueden ser etiquetados como resistentes a la degradación, unos más que otros, pero de manera general, dentro de los desechos de la industria petrolera, se consideran componentes persistentes y tóxicos.

En el momento en que se llevó a cabo este trabajo, la mayoría de los estudios que involucraban oxidación química se realizaban a nivel laboratorio en países como Estados Unidos, Alemania, Japón y España. La oxidación de compuestos modelo, incluyendo aromáticos, ha sido estudiada en extenso (Mokrini, 1997; Mansilla, 1997 y Masten, 1996), aunque no se conocen todos los mecanismos de reacción y las rutas que involucra la oxidación. Por ejemplo, en el caso del fenol ante el ozono, se sabe que la oxidación da la formación de resorcinol, catecol, hidroquinona, cis-cis ácido mucónico, ácido glioxálico, glioxal, ácido oxálico, ácido fórmico y formaldehído. Es decir, la oxidación no continúa hasta su completa mineralización, sino que se suspende cuando se forman ácidos de bajo peso molecular y aldehídos, ya que el ozono no reacciona con estas especies (Singer, 1990).

Por el otro lado, si se emplean los radicales hidroxilo para la oxidación por medio de la generación de radicales libres orgánicos, se formarán aldehídos, cetonas, alcoholes y ácidos carboxílicos (Sudha, 1995). En general, se ha observado que los procesos de oxidación avanzada son efectivos en descomponer fenoles y clorofenoles (Trapido, 1998 y Preis, 1995).

### **1.5.1 BIODEGRADACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS**

El agua de desecho de refinerías petroleras está constituida por una gran parte de compuestos difíciles de degradar por sistemas biológicos aerobios, esto se ve reflejado en sus tasas de DQO y DBO (Kee Kean Chin, 1994). Aún cuando el agua se someta a una volatilización para eliminar aromáticos, no se logrará su completa eliminación, y permanecerán en el agua como una fracción considerable, a pesar de ser incorporados a un tratamiento biológico (Töws, 1994).



El tratamiento biológico de compuestos aromáticos es un hecho, pero el tiempo que este implica es largo, dependiendo de los compuestos involucrados. El fenol, por ejemplo, se puede remover satisfactoriamente en periodos cortos de tiempo (Tyagi, 1993); en contraste, compuestos grandes y sustituidos como clorofenoles, naftaleno, fenantreno, y en general aromáticos policíclicos exigen desde 12 días hasta 4 semanas o más (Szu-Tsung, 1994 y Huesemann, 1993).

Una ventaja de implementar tecnologías biológicas es la reducción de costos en el tratamiento de aguas residuales. De aquí se desprende la razón para buscar vías que permitan incrementar la biodegradabilidad de las sustancias aromáticas de aguas de desecho de refinación petrolera, de tal manera que los procesos biológicos puedan ser aplicados para su tratamiento y que se logre una exitosa remoción de todo tipo de hidrocarburos, incluyendo al benceno y sus derivados. En general, en el tratamiento de aguas de desecho de refinería, se considera importante un pretratamiento antes de someter a un tratamiento biológico, lo que puede ayudar a incrementar su eficiencia y proteger contra inhibiciones (Demirci, 1998, Gulyas, 1995).

Para lograr incrementar la biodegradabilidad, se pueden aplicar técnicas oxidativas. Existen muchas experiencias que establecen la degradación de compuestos aromáticos por diversas vías, entre ellas la fotooxidación y la oxidación avanzada (Garrett, 1998 y Beltrán 1997), que han arrojado excelentes resultados, pues permiten salvar las dificultades de la baja concentración y el caracter refractario de estos compuestos.

Las experiencias con pretratamientos oxidativos son muy buenas y han mostrado que su combinación con una posterior biodegradación lleva a remociones más eficientes (Perkowski, 1996; Lin, 1996 y Carlson, 1996). Sin embargo, se requieren mayores estudios sobre el mejoramiento de la biodegradabilidad por medio de una oxidación química (Beltrán, 1997).

### 1.5.2 RELACIÓN DBO<sub>5</sub> Y DQO

La biodegradabilidad del agua residual se puede describir como la razón entre la demanda biológica de oxígeno (DBO) y la demanda química de oxígeno (DQO):

$$\frac{DBO_5}{DQO}$$

e indica qué parte puede ser oxidada por vías metabólicas en relación con el total de compuestos contenidos en la solución acuosa. Para comprender esto basta con recordar las definiciones de ambas demandas de oxígeno. La biológica implica el consumo de oxígeno que se generará al oxidar microbiológicamente una matriz de agua dada, mientras que la química se refiere a el oxígeno necesario para degradar por vías químicas la misma matriz.

Se ha observado que la DBO incrementa cuando el agua es sometida a una oxidación y esta es precisamente la tendencia que se esperaría, pues el oxidar implica rompimiento de moléculas grandes hacia sustancias más degradables (Mansilla, 1997). Por esta razón es conveniente realizar estudios experimentales en los que el principal parámetro a seguir se la DBO, para evaluar la repercusión que tiene una oxidación sobre la biodegradabilidad del agua. En general, se puede decir que se buscan métodos eficientes para la eliminación de contaminantes, pero sin dejar de lado los costos, que actualmente se han convertido en una limitante (Guida, 1995).

## 2. METODOLOGÍA

La parte experimental se diseña con el propósito de comparar rendimiento de oxidación del proceso de oxidación avanzada O<sub>3</sub>/UV contra sus mismos componentes, pero actuando individualmente como agentes promotores de la degradación de compuestos aromáticos. Se analiza como respuesta a la biodegradabilidad para determinar cuál de los dos procesos la favorece, y además se evalúa el efecto de la oxidación química sobre la biodegradabilidad de los compuestos más comunes en un agua de desecho de refinación petrolera.

Todo lo anterior se debe realizar tomando en cuenta que la presencia de NH<sub>3</sub> y el fenómeno de volatilización podrían actuar como posibles interferencias, que pueden conducir a una falsa evaluación de la oxidación de los derivados del benceno.

El primer paso es simular, en cuanto a su contenido de aromáticos, el tipo de agua que se tratará en este trabajo. Para esta investigación en particular se trabajará con una solución constituida por 4 sustancias, que son las más comunes en el agua proveniente de la industria petrolera: benceno, fenol, xileno y naftaleno. Justo en este punto es necesario considerar al NH<sub>3</sub> como un componente a incorporar en la solución, pues se presenta en grandes cantidades en este tipo de agua residual (10 – 100 mg/L) y, de reaccionar con los radicales hidroxilo, implicaría un gran consumo de los mismos. Por esta razón, el ion amonio es un factor que se debe tomar en cuenta, pues es posible que actúe como una fuente de variabilidad cuyo efecto podría ser de gran peso. El caso de la volatilización se tratará más adelante en un experimento aparte, debido a que es factible su medición de manera independiente a los métodos oxidativos.

Así pues, el agua con la que se trabajará quedará constituida de acuerdo con la Tabla 7, la mezcla se preparó a partir de soluciones madre. Las concentraciones de los diferentes constituyentes de esta solución se establecieron de acuerdo a datos reportados

por Demirci (1998), Gulyas (1995) y Tyagi (1993) para aguas residuales típicas de refinería.

Tabla 7. Composición de solución sintética del agua evaluada de la industria petrolera

<i>Compuesto</i>	<i>Concentración en la solución</i>
Benceno	25 µg/l
Fenol	30 mg/l
Xileno	645 µg/l
Naftaleno	Trazas
Amonio	80 mg/l
pH	7

## 2.1 DISEÑO EXPERIMENTAL

Para proponer un diseño experimental, hay que tomar en cuenta que se desea comparar el efecto de O<sub>3</sub>/UV contra la acción de un sólo agente oxidante (O<sub>3</sub> o UV actuando individualmente), evaluar sus desempeños de acuerdo con el pH, y además, considerar el posible efecto del ión amonio. Una vez establecidas estas condiciones, se propone como primer acercamiento un diseño factorial mixto y bloqueado (Montgomery, 1991). En él hay 2 factores, el primero de ellos constituido por los 3 procesos oxidativos, este factor se considera de efectos fijos dado que sus niveles son establecidos de acuerdo al interés particular de la investigación (O<sub>3</sub>, UV y O<sub>3</sub>/UV). El segundo factor es de efectos aleatorios (pH), tentativamente con otros 3 niveles. Los valores de pH a los cuales se realizarán los experimentos son seleccionados al azar considerando la escala completa de pH, de aquí lo de efectos aleatorios. El ion amonio representa una posible fuente de variabilidad, y por lo tanto se requiere el bloqueo de esta variable con presencia-ausencia de esta sustancia para verificar su interferencia, obteniendo en total 18 tratamientos (Tabla 8).

Tabla 8. Primer diseño propuesto

<b>Con amonio</b>		<b>O<sub>3</sub></b>	<b>UV</b>	<b>O<sub>3</sub>/UV</b>
	<b>pH 1</b>	O <sub>3</sub> -pH 1	UV-pH 1	O <sub>3</sub> /UV-pH 1
	<b>pH 2</b>	O <sub>3</sub> -pH 2	UV-pH 2	O <sub>3</sub> /UV-pH 2
	<b>pH 3</b>	O <sub>3</sub> -pH 3	UV-pH 3	O <sub>3</sub> /UV-pH 3
<b>Sin amonio</b>		<b>O<sub>3</sub></b>	<b>UV</b>	<b>O<sub>3</sub>/UV</b>
	<b>pH 1</b>	O <sub>3</sub> -pH 1	UV-pH 1	O <sub>3</sub> /UV-pH 1
	<b>pH 2</b>	O <sub>3</sub> -pH 2	UV-pH 2	O <sub>3</sub> /UV-pH 2
	<b>pH 3</b>	O <sub>3</sub> -pH 3	UV-pH 3	O <sub>3</sub> /UV-pH 3

Para asegurar el cálculo adecuado de las varianzas necesarias para realizar el análisis estadístico, se requieren varias corridas experimentales, lo que en conjunto con el diseño muestra al experimento ligeramente complicado y costoso, surgiendo así la interrogante de su posible simplificación. La primera opción que se presenta ante esta necesidad es el eliminar los bloques, lo cual llevaría a un diseño más sencillo. De aquí se desprende la razón por la cual se desea observar por separado el comportamiento del ion amonio ante los radicales libres como se mostrará más adelante en la sección 2.3.2, evaluando como respuesta la generación de nitratos.

De llegarse a presentar la oxidación de amonio a nitratos, será necesario incorporar al ión nuevamente como una variable de bloqueo. De tal manera que si el amonio no se oxida se pueden eliminar los bloques y el experimento se reduce a los 2 factores principales de acuerdo con la Tabla 9, conservando las características de efectos fijos y aleatorios establecidas desde el inicio.

Tabla 9. Experimento sin bloques

	O <sub>3</sub>	UV	O <sub>3</sub> /UV
pH 1	O <sub>3</sub> -pH1	UV-pH1	O <sub>3</sub> /UV-pH1
pH 2	O <sub>3</sub> -pH2	UV-pH2	O <sub>3</sub> /UV-pH2
pH 3	O <sub>3</sub> -pH3	UV-pH3	O <sub>3</sub> /UV-pH3

Ante este nuevo diseño se vuelve a presentar la idea de hacerlo aún más sencillo. Esta inquietud surge de las características propias del proceso de oxidación avanzada, el cual se espera mostrará mayor eficiencia en la destrucción de contaminantes en comparación con las respuestas originadas por la acción individual de los dos elementos que lo constituyen; por esta razón sería conveniente comparar primero entre sí los dos agentes por separado (O<sub>3</sub> y UV) de acuerdo a la sección 2.3.4 y determinar cuál de ellos lleva a un mejor desarrollo de DBO. Una vez establecido cuál tiene un mejor desempeño en este aspecto, compararlo con el proceso de oxidación avanzada, lo que conduce a un experimento más sencillo que el original, el cual se indica en la Tabla 11, sección 2.4.

En las secciones siguientes se mostrarán los procedimientos para el uso del equipo principal y para llevar a cabo los experimentos mencionados anteriormente, así como una explicación más detallada de los mismos. Cabe señalar que todos los análisis químicos que fueron requeridos se llevaron a cabo de acuerdo a las técnicas indicadas en el anexo A.2, y los ajustes del pH se realizaron con ácido sulfúrico e hidróxido de sodio según fuese el caso.

## **2.2 USO DEL REACTOR FOTOQUÍMICO**

A lo largo de esta investigación se utiliza constantemente un reactor fotoquímico. Este equipo forma parte fundamental del procedimiento, pues en él se llevan a cabo todas las reacciones oxidativas ( $O_3/UV$ ,  $O_3$  y  $UV$ ). Precisamente por la relevancia de su empleo se considera necesario hacer una breve descripción de sus características, y de la manera como se emplea.

El reactor es tipo bach, a manera de una burbuja en forma de columna, dentro de la cual se encuentra un tubo de cuarzo, que funciona como una cámara de enfriamiento, y que sostiene a la lámpara de mercurio de baja presión. En la parte superior se encuentran 3 entradas: una para inyectar ozono a  $19 \text{ m}^3/\text{h}$  con  $300 \text{ mg}$  de  $O_3/\text{h}$ , otra para sostener el condensador (salida del agua de enfriamiento) y la tercera para liberación de gases. El ozono se inyecta constantemente proveniente del generador a través de un difusor, y el aire que se emplea para su generación es atmosférico.

Para que el equipo funcione correctamente es necesario el montaje y uso adecuados como se indica en las Figuras 6 y 7. Además hay que tomar las siguientes precauciones: el reactor debe tener un radio menor a  $50 \text{ cm}$  (por las características de radiación de la lámpara), la lámpara de mercurio debe quedar completamente cubierta y todo tipo de conexión se ha de hacer de materiales resistentes a la oxidación.

## **2.3 VERIFICACIÓN DE CONDICIONES**

En esta sección se exponen en concreto los experimentos indicados anteriormente, que determinan las condiciones en que se lleva a cabo el experimento principal. Aquí se analizan aquellos factores cuyos efectos necesitan ser verificados antes de establecer el

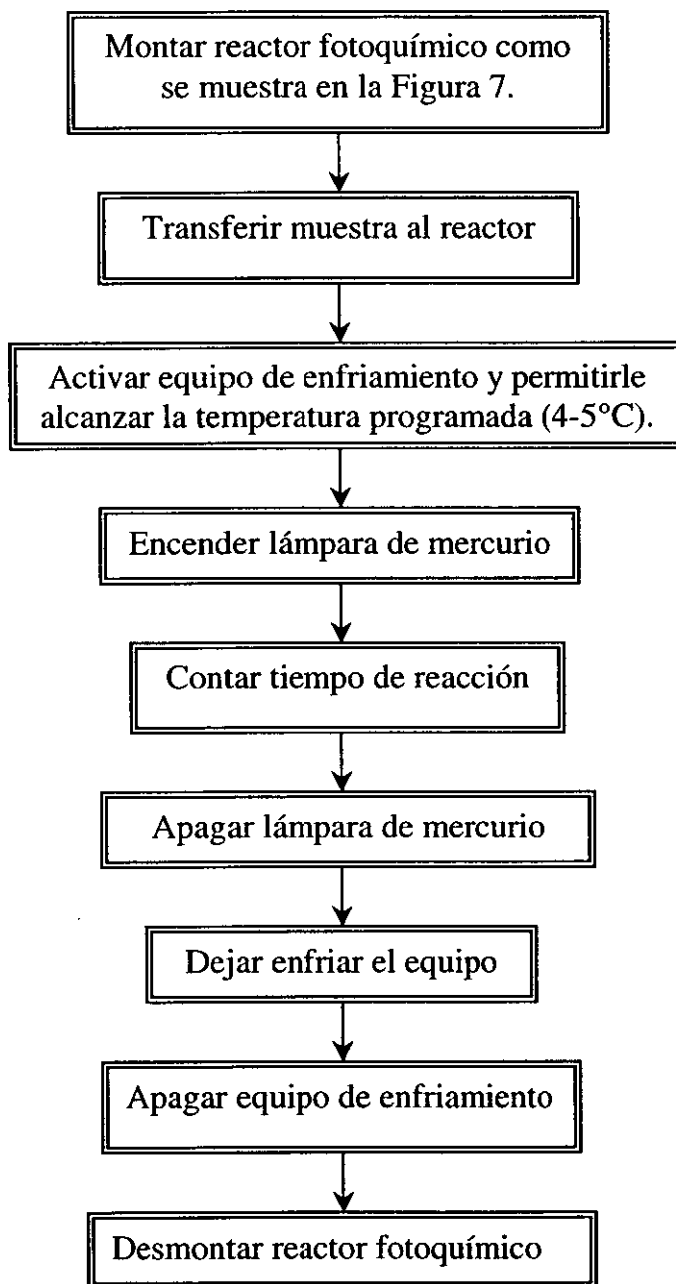


Figura 6. Procedimiento para el uso correcto del reactor fotoquímico



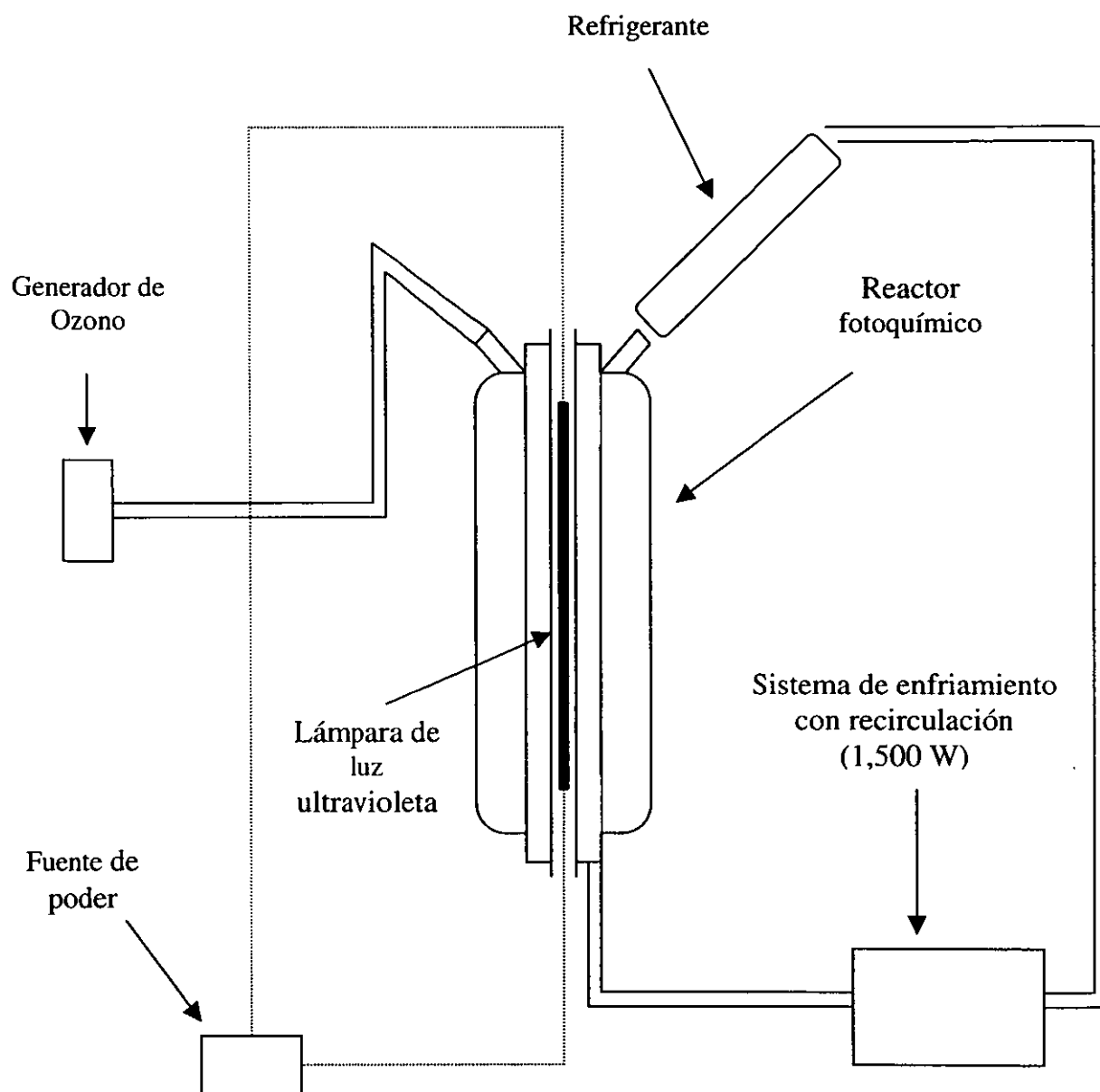


Figura 7. Montaje del reactor fotoquímico.

diseño experimental final, con la información de aquí resultante, y se determina si el último diseño propuesto se puede emplear tal como se señala en la Tabla 9, o si es necesario hacer correcciones en él. Las condiciones a evaluar son: volatilización por el burbujeo con ozono, la oxidación de amonio a nitratos y producción de DBO con O<sub>3</sub> y UV por separado. La Figura 8 muestra el proceso a seguir.

### **2.3.1 SATURACIÓN CON OZONO**

En la oxidación avanzada es deseable lograr la saturación del compuesto que desempeña la función de fuente de radicales (en este caso ozono), porque así se asegura que la concentración inicial sea alta, y el suministro posterior de ozono será para mantenerla. Para determinar el momento en el que se logra la saturación es necesario monitorear la concentración del ozono en el agua hasta observar que no cambia en el tiempo, es decir, que permanece relativamente constante. La medición y seguimiento del ozono puede realizarse por diferentes métodos, entre ellos está el empleo de técnicas electroquímicas que permiten una cuantificación indirecta. En este caso se midió el potencial óxido-reducción (ORP), que está directamente relacionado con la concentración de ozono en la muestra mediante la ecuación de Nernst.

Es conveniente aclarar que para los experimentos aquí planteados no es necesario conocer con exactitud la concentración del ozono en la solución, lo importante es asegurar que la solución se encuentra saturada de este compuesto, para de este modo poder asegurar la máxima generación de radicales libres. La técnica aquí empleada para la cuantificación indirecta del ozono ha sido empleada en otras investigaciones con buenos resultados (Cruz, 2000).

Este método consiste en inyectar ozono a la muestra que se desea saturar y medir el ORP. Se deja de inyectar ozono hasta que el ORP permanece prácticamente constante,

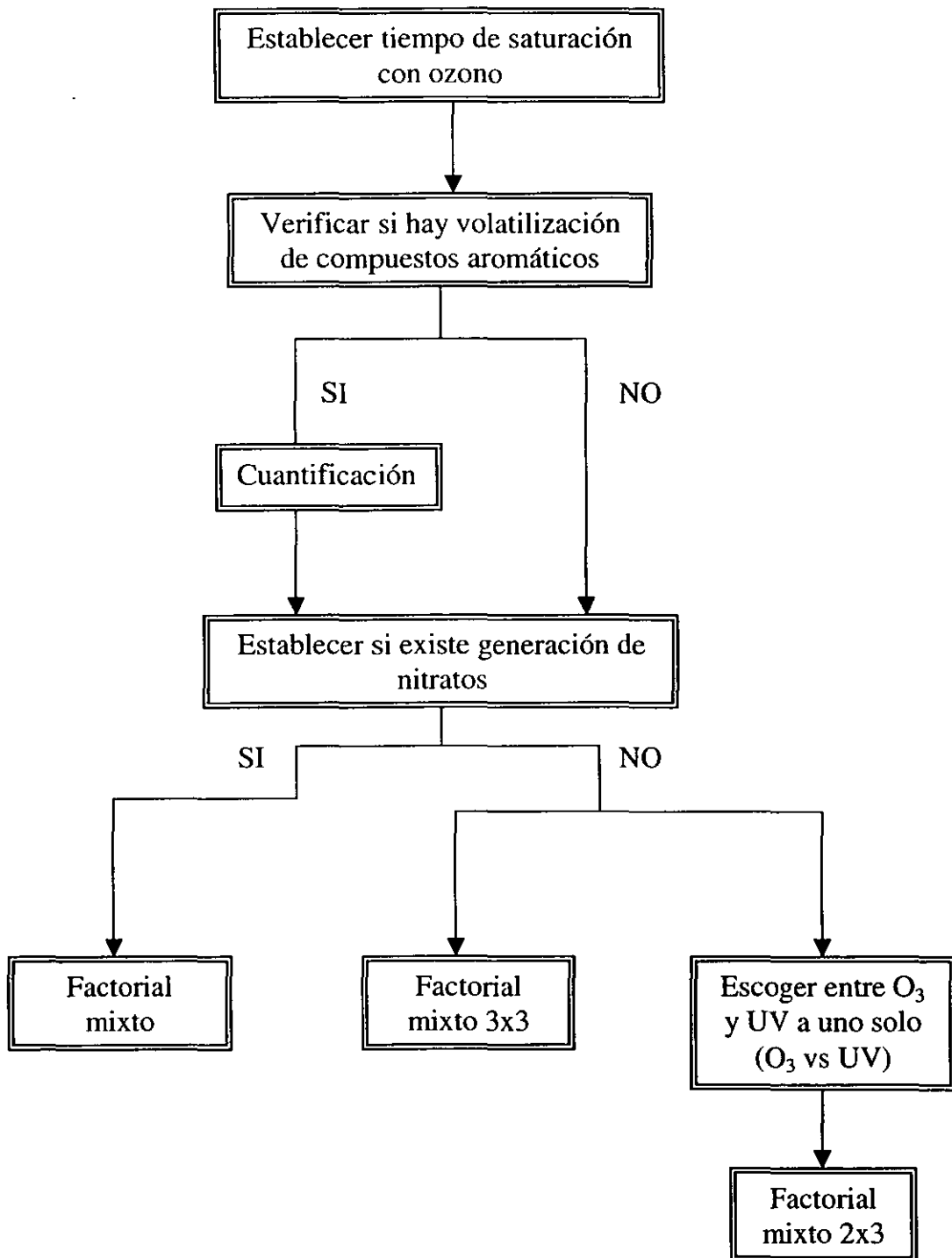


Figura 8. Esquema del proceso experimental.

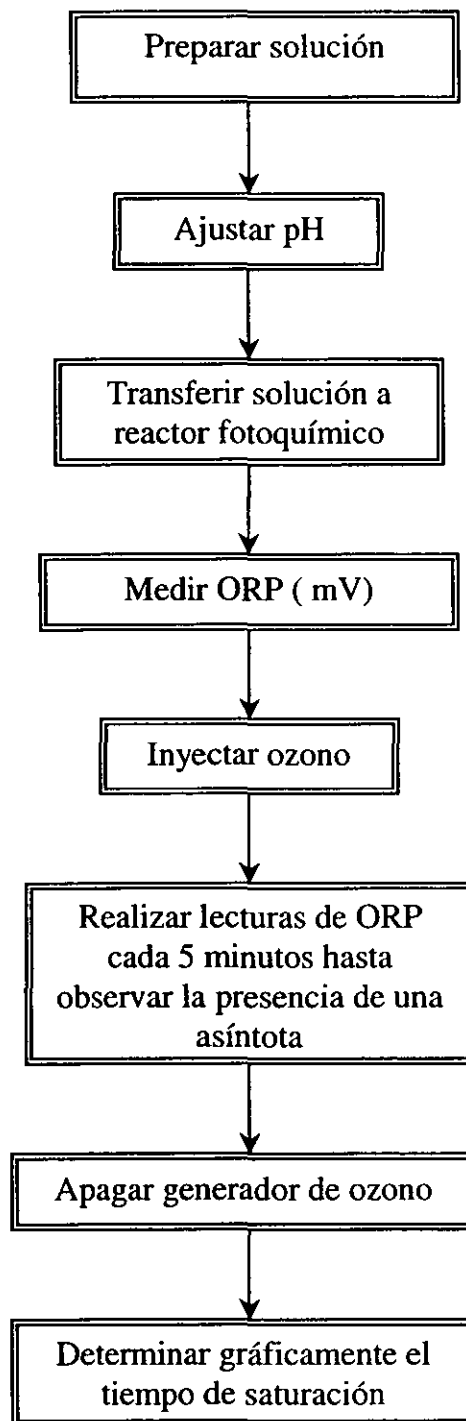


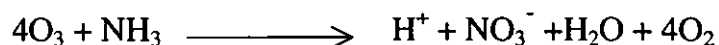
Figura 9. Procedimiento para saturar con ozono

tal como se indica en la Figura 9. La representación gráfica del potencial contra el tiempo facilita la observación del proceso de saturación.

### 2.3.2 GENERACIÓN DE NITRATOS

En todo proceso que involucre el uso de ozono, se tiene que las características físicas, químicas y en general la composición del agua afectan el tiempo de vida del ozono, la capacidad de oxidación, la producción de subproductos, y finalmente, la formación y consumo de oxidantes. Entre estas características se encuentran la temperatura, pH, dureza,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{NH}_4^+$  (Hoigné, 1994; y von Gunten, 1996).

De los compuestos arriba mencionados, el amonio es sumamente importante en esta investigación, pues es uno de los principales constituyentes y contaminantes característicos de refinerías petroleras (Fang, 1993), pero es poco probable que en este caso represente una interferencia al proceso, pues reacciona muy lentamente con el ozono de acuerdo con la siguiente reacción.



Por otra parte, los iones nitratos podrían reducir la cantidad de fotones presentes para iniciar la reacción fotoquímica, y también se podría presentar la formación de compuestos nitroaromáticos (Dzengel, 1999).

Ante la duda de la formación de iones nitrato a partir de iones amonio, se verificará inicialmente el comportamiento de éste ante la oxidación química por medio del

monitoreo de la generación de nitratos. El proceso oxidativo de este compuesto se puede ver afectado por el tiempo de reacción y el pH al cual se lleva a cabo. Por ello se incorporan estos 2 parámetros como variables en el diseño experimental. La Tabla 10 muestra el diseño experimental que será utilizado en esta sección. Básicamente, hay que someter el amonio a una oxidación avanzada: saturar con ozono e irradiar de acuerdo con lo establecido en la Figura 10.

El experimento consta de 2 variables (pH y UV) ambas de efectos aleatorios, el pH con 3 niveles y la radiación con 2. El diseño es un factorial completo, en él se analizan todas las combinaciones de ambos factores, originando 6 tratamientos. Tanto los niveles de pH como el tiempo de radiación con luz UV fueron seleccionados al azar y asignados del mismo modo a las unidades experimentales. En general, para todos los tiempos experimentales de radiación con luz UV en la presente investigación, se emplearon experiencias anteriores que dieron la pauta para acotar los límites dentro de los cuales fueron seleccionados al azar los valores de este factor (Cruz, J. 2000).

El resultado de este experimento indica si es necesario incluir al amonio dentro de la solución sintética, debido a que representa una demanda significativa del agente oxidante.

Tabla 10. Niveles de variables experimentales para la generación de iones nitrato.

<i>UV/pH</i>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>9</b>
30'	pH 4 / 30' UV	pH 6 / 30' UV	pH 9 / 30' UV
40'	pH 4 / 40' UV	pH 6 / 40' UV	pH 9 / 40' UV

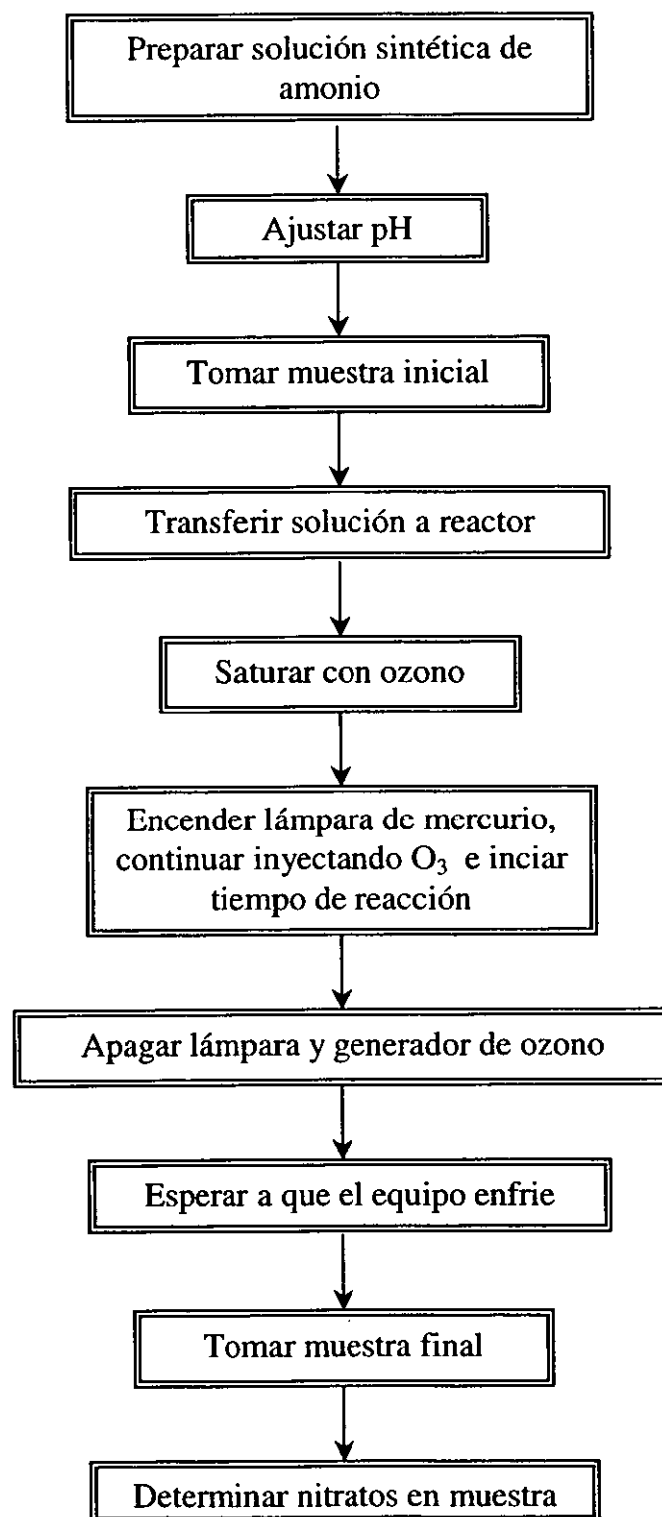


Figura 10. Procedimiento para evaluar la generación de nitratos.

### 2.3.3 VOLATILIZACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS

Debido a la naturaleza de los compuestos aromáticos, es necesario medir la volatilización que pudieran sufrir durante el burbujeo de ozono a la solución, con el fin de impedir la confusión de eventos: volatilización por degradación. Para evitar la oxidación del compuesto en turno (benceno, xileno, fenol, naftaleno), esto se hará burbujeando nitrógeno en lugar de ozono y se tomarán muestras a intervalos de 5 minutos, midiendo en cada muestra la concentración remanente del compuesto sometido a volatilización. El procedimiento continuará hasta que no se observe cambio en la concentración que queda en el agua. La Figura 11 muestra un esquema del procedimiento a seguir. Este punto aclarará si la pérdida por volatilización de los compuestos orgánicos es importante, disfrazando así el efecto de la oxidación química.

Cabe señalar que se tuvo cuidado en que el flujo de  $N_2$  inyectado a la solución fuera el mismo que el empleado para  $O_3$  ( $19 \text{ m}^3/\text{h}$ ), esto con el propósito de que la simulación del fenómeno se asemejara a lo ocurrido cuando se inyecta  $O_3$ .

Para hacer el seguimiento del compuesto en turno es necesaria su cuantificación. Para ello, como primer paso se obtiene el espectro para la región ultravioleta del compuesto en solución, en el cual se localizan las longitudes de onda que presentan una mayor absorción para el compuesto particular, y a las que serán realizadas las lecturas para estimar la concentración de la sustancia.

### 2.3.4 $O_3$ vs UV EN SOLUCIÓN DE AROMÁTICOS

Con el objetivo de determinar cuál de estos dos agentes lleva a un mejor desarrollo de sustancias biodegradables, se realizará una comparación del grado de oxidación sufrido por la solución sintética al ser expuesta a ozono y a radiación ultravioleta actuando como agentes individuales. El parámetro a monitorear será la  $DBO_5$ , pues refleja la presencia



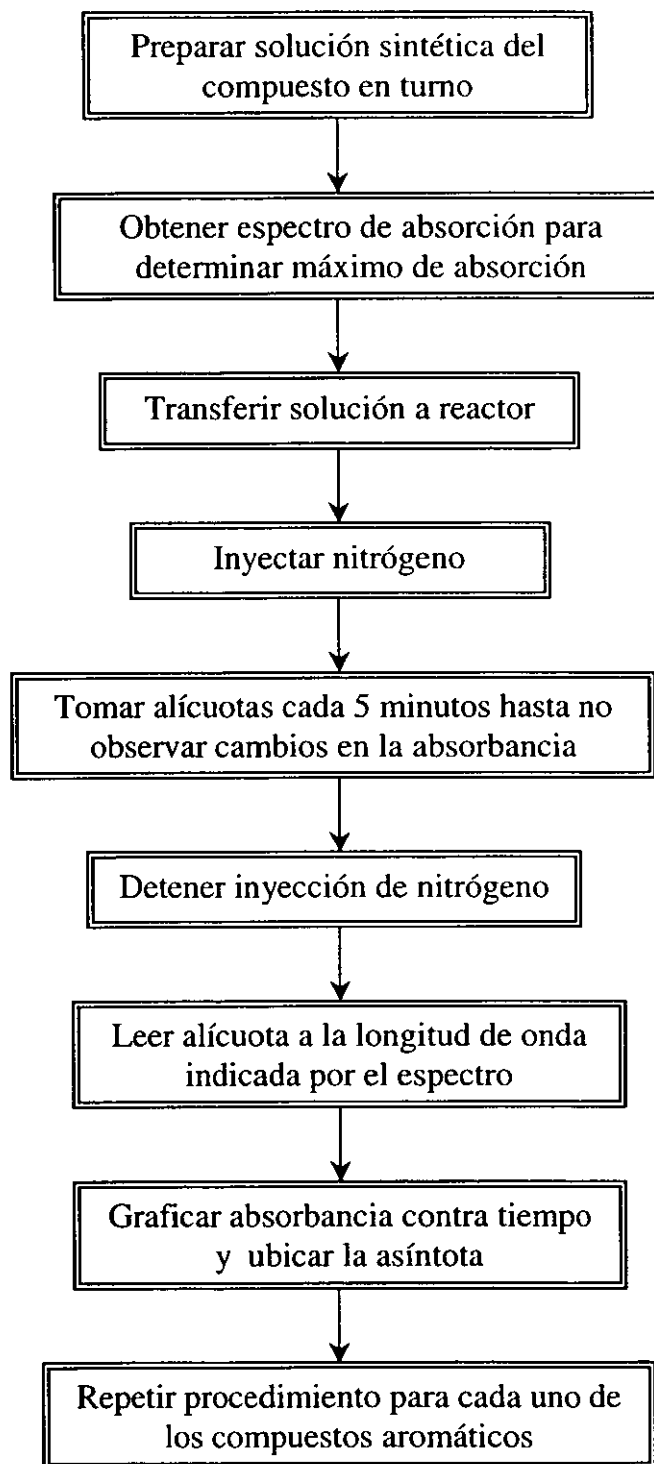


Figura 11. Procedimiento general para evaluar la volatilización de hidrocarburos aromáticos.

de sustancias que pueden ser degradadas por vías metabólicas. El resultado de este experimento mostrará al mejor promotor de DBO, el cual será comparado posteriormente con la oxidación avanzada.

Para el experimento que aquí se requiere, la solución con compuestos aromáticos será expuesta a cada uno de los agentes por separado, y muestreada a intervalos de 10 minutos por espacio de hora y media de acuerdo con las Figuras 12a y 12b. Los resultados de este experimento serán evaluados con un análisis para datos apareados, e indicarán cuál de los oxidantes favorece la  $DBO_5$  (experimentalmente resultó ser la radiación UV).

El diseño experimental que aquí se utiliza se conoce como comparación por pares, y con él se logra una mayor precisión en el análisis que la que se obtendría al usar una comparación simple (Montgomery, 1991).

#### 2.4 COMPARACIÓN UV vs $O_3$ /UV

Aquí se presenta el experimento principal, el que determinará si existe diferencia en la biodegradabilidad generada por ambos procesos oxidativos. El diseño queda definido por los resultados obtenidos en los experimentos anteriores. La Tabla 11 muestra el diseño final que es un factorial mixto  $2 \times 3$ , con 6 tratamientos. En todos los casos la radiación UV estará presente y será una constante, el ozono tendrá función de variable con efectos fijos (presencia-ausencia) y el pH se ha manejado como una función de efectos aleatorios.

Tabla 11. Experimento UV vs  $O_3$ /UV

$O_3/pH$	5	7	9
Con $O_3$	$O_3/5$	$O_3/7$	$O_3/9$
Sin $O_3$	$O_3/5$	$O_3/7$	$O_3/9$

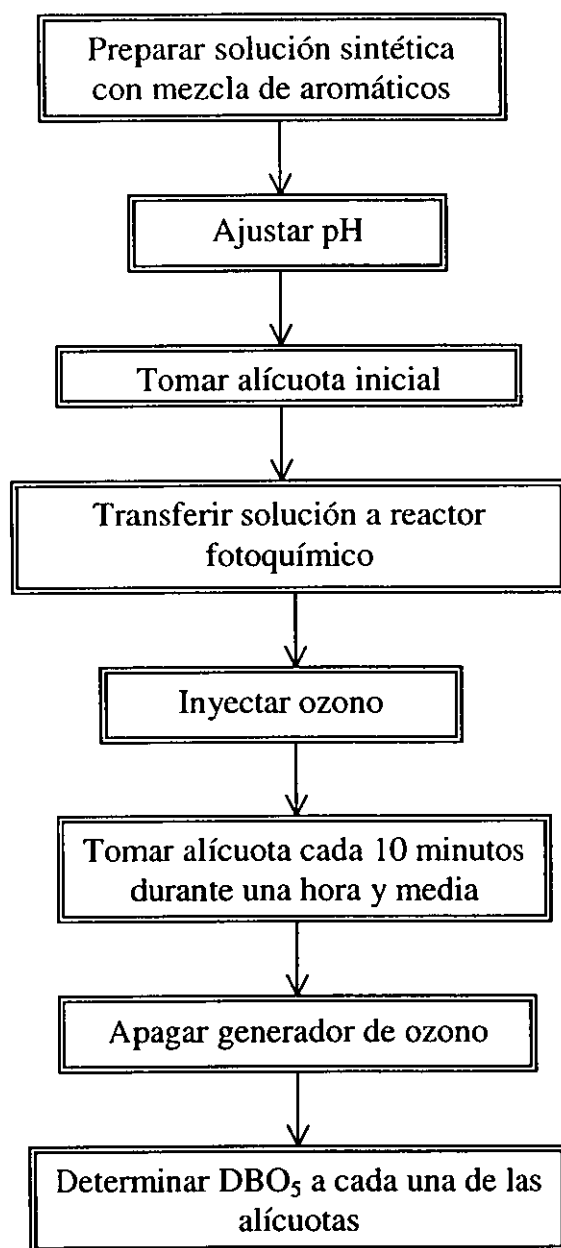


Figura 12 a. Procedimiento para comparar  $O_3$  y UV.  
Degradación con ozono.

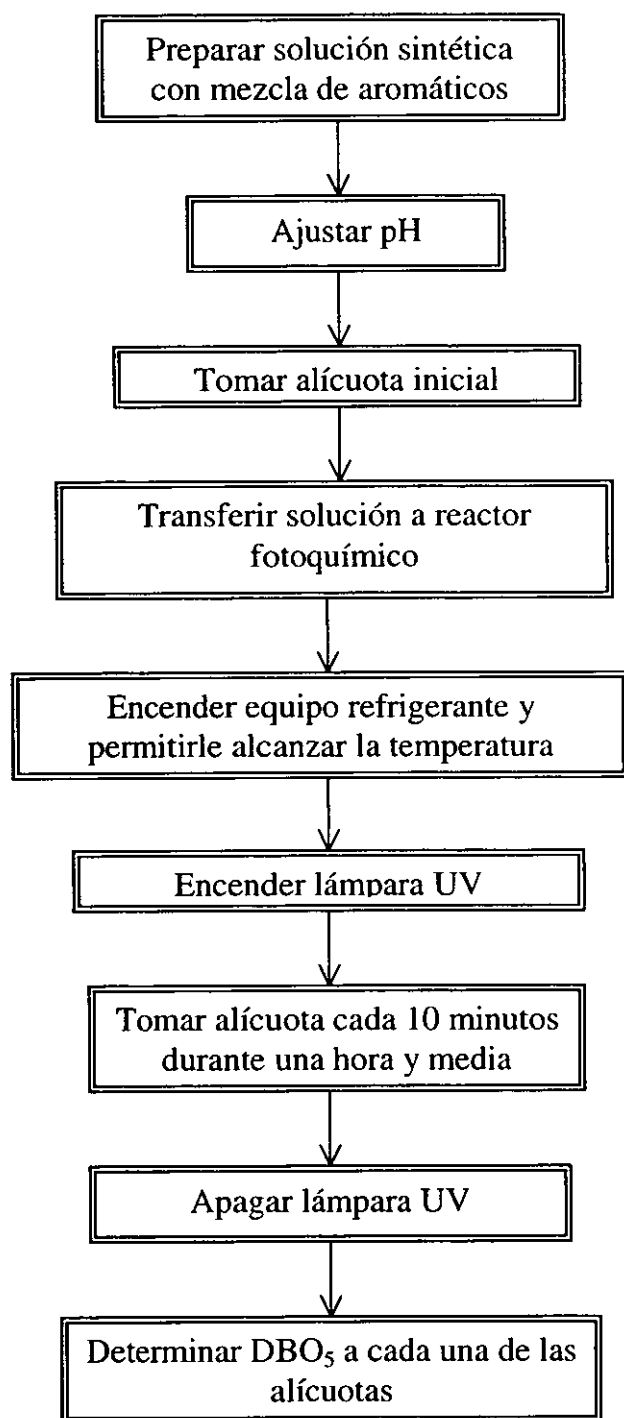


Figura 12 b. Procedimiento para comparar  $O_3$  y UV.

Degradación con radiación UV.

El procedimiento es parecido al de generación de nitratos que se esquematiza en la Figura 9, sólo que en este caso la solución se sustituirá por una que contenga la mezcla de aromáticos, y la inyección de ozono se eliminará en los casos establecidos por el diseño experimental. Se tomarán muestras iniciales y finales, y se evaluará la diferencia en la biodegradabilidad.

## ***2.5 EVALUACIÓN A TRAVÉS DEL TIEMPO DEL PROCESO CON MEJOR DESEMPEÑO***

Una vez que se ha determinado cuál es el mejor método para maximizar la biodegradabilidad, se procede a observar su comportamiento con respecto al del tiempo. Idealmente se debería observar la respuesta a incrementos de tiempo establecidos hasta que se aprecie un cambio en la misma. Este comportamiento es más claro gráficamente.

La Figura 10, que muestra la generación de nitratos, también sirve para ilustrar el tratamiento que aquí se da a las muestras pero, en este caso, aplicado a la mezcla de aromáticos.

### 3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se muestran los resultados obtenidos experimentalmente, se analizan y se interpretan. El seguimiento que se les hace es en el mismo orden en que fueron generados, pues hay que recordar que los datos de un experimento dan la pauta para los ensayos posteriores.

En cada apartado se hace el análisis estadístico detallado, incluyendo la verificación de supuestos, con el fin de validar la información proporcionada por el experimento y como consecuencia llegar a conclusiones correctas. Como se verá a lo largo de este capítulo, los datos se ajustan adecuadamente a los modelos estadísticos, y no se observan desviaciones considerables en los supuestos.

#### 3.1 SATURACIÓN CON OZONO

De acuerdo a la sección 2.3.1 se realizaron varias corridas con distintas concentraciones de los compuestos a evaluar (ion amonio y mezcla de compuestos aromáticos), y se observó que la concentración no alteraba el comportamiento de la saturación con ozono. En otras palabras, que el tiempo de saturación es independiente de la concentración del compuesto, y se mantiene prácticamente constante para todos los casos como se aprecia en las Figuras 13 y 14.

Una vez confirmada la tendencia en la saturación, se procedió a determinar gráficamente el instante en el cual la tasa de cambio del potencial óxido-reducción tiende a disminuir. Aproximadamente a los 20 minutos de iniciar la inyección de ozono a la solución se aprecia un cambio en la curvatura de la gráfica; por ello se empleó este tiempo como el de saturación en los siguientes experimentos. En esta investigación decimos que se alcanza la saturación al tiempo al cual se presenta el punto de inflexión sin que sea el tiempo al cual se logra la saturación real. Esto se debe a razones prácticas,

pues experiencias anteriores mostraron que esperar hasta el equilibrio para lograr la saturación implicaba tiempos de alrededor de 2 horas ( Cruz, 2000).

Los tiempos de saturación aquí estimados variarán de acuerdo con el equipo empleado y al criterio del investigador pero, bajo las mismas condiciones, el tiempo de saturación no variará mucho, pues se establece bajo los mismos lineamientos.

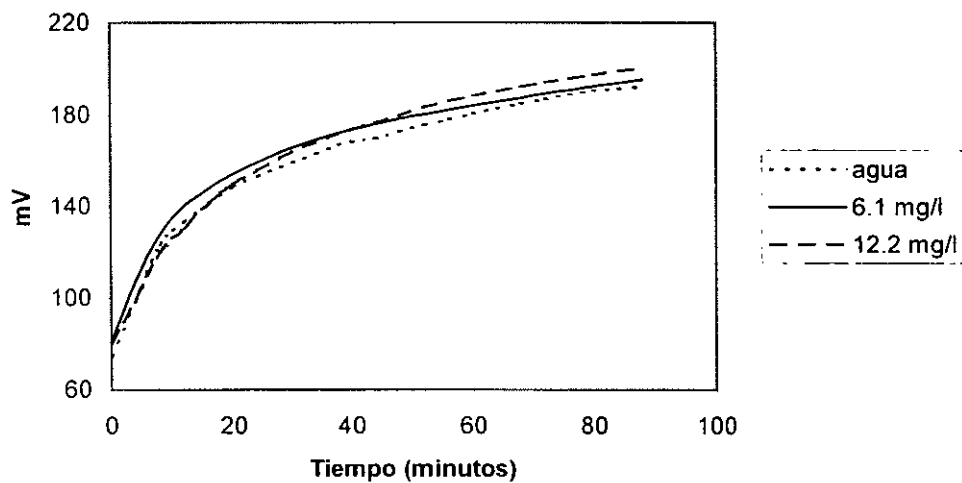


Figura 13. Saturación con ozono para solución de amonio

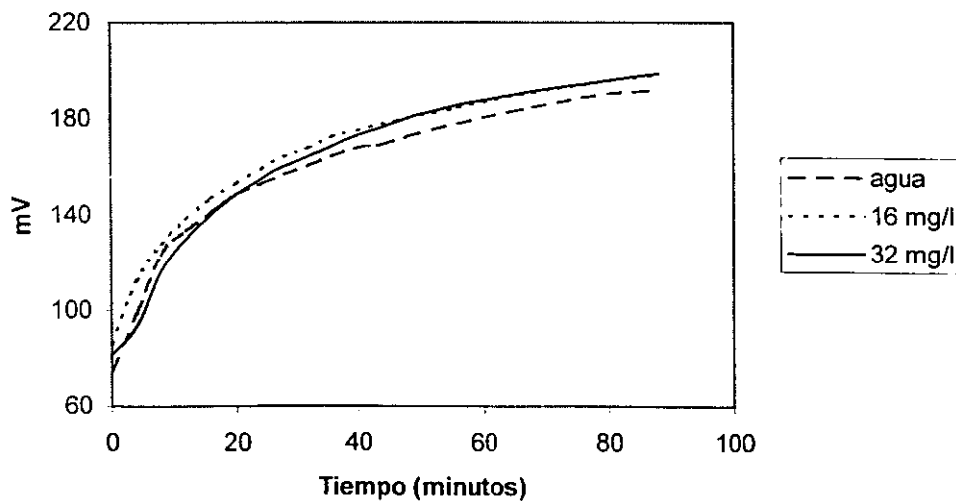


Figura 14. Saturación con ozono para solución de compuestos aromáticos.

### 3.2 VOLATILIZACIÓN DE AROMÁTICOS

En general los compuestos aromáticos se caracterizan por su volatilidad debido a sus propiedades físicas, principalmente el punto de ebullición y la baja solubilidad en agua. La evaluación de este fenómeno se aplicó únicamente a benceno y xileno leídos 210.4 nm y 216.6 nm respectivamente, pues ni el fenol ni el naftaleno se volatilizan bajo condiciones de burbujeo de acuerdo a Huesemann (1993).

Los resultados de ambos experimentos al inyectar  $N_2$  a  $19\text{ m}^3/\text{h}$  están en las Tablas 12 y 13, y muestran que existe una volatilización importante en los primeros 5 minutos, pues en este lapso de tiempo la concentración disminuye drásticamente. El comportamiento general de la volatilización se aprecia mejor esquemáticamente. En las Figuras 15 y 16 de ambos compuestos, se puede distinguir que los primeros cinco minutos son extremadamente importantes en el escape de xileno y benceno hacia la atmósfera, y a los 10 minutos se ha alcanzado la volatilización máxima. Después de llegar a este punto no se produce prácticamente cambio en la concentración, y sólo se ve que los datos oscilan alrededor de 26.5 y 1093  $\mu\text{g}/\text{L}$  para benceno y xileno, respectivamente.

Las concentraciones iniciales empleadas en estas corridas se manejaron a niveles superiores de los que se deseaban en el agua sintética producida para simular la de desecho de refinería. Las concentraciones finales con las cuales se logra un equilibrio y no se observa volatilización son aún ligeramente mayores a las planteadas para el agua sintética, por lo que se decide que el proceso de burbujeo no eliminará los compuestos aromáticos transfiriéndolos hacia la atmósfera. Al menos este fenómeno no se presenta a las concentraciones que se manejaron posteriormente. Esto lleva a eliminar la posibilidad de confundir la volatilización con la degradación, procediendo como consecuencia a aplicar ozono a las muestras que así lo necesiten con la confianza de que no habrá enmascaramiento en la información obtenida.



Tabla 12. Volatilización de benceno en solución  
(28.2  $\mu\text{g/L}$ ) inyectando  $\text{N}_2$ .

<i>Tiempo</i> <i>(mins)</i>	$\mu\text{g/L}$	<i>Tiempo</i> <i>(mins)</i>	$\mu\text{g/L}$
0	28.2	40	26.6
5	26.7	45	26.5
10	26.4	50	26.4
15	26.4	55	26.6
20	26.5	60	26.6
25	26.4	65	26.5
30	26.6	70	26.4
35	26.5	75	26.6

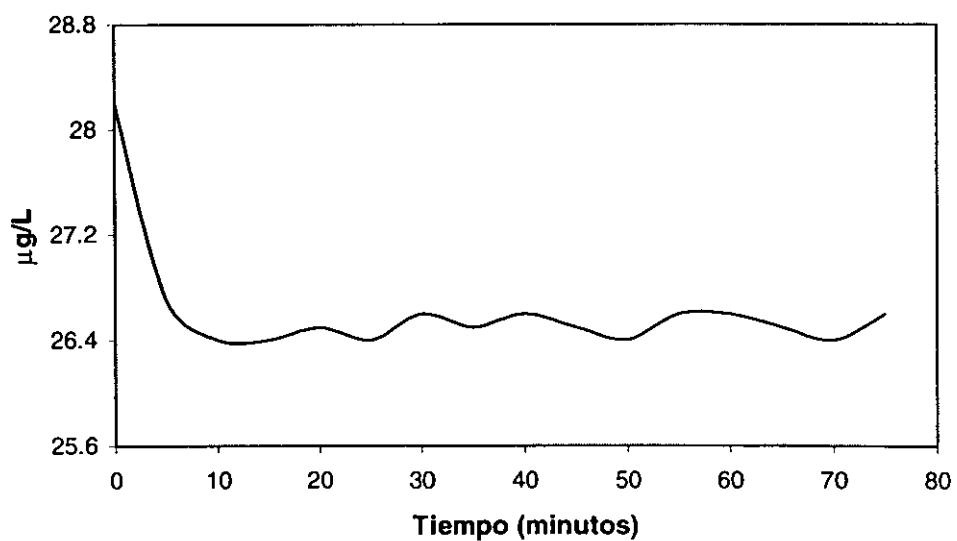


Figura 15. Volatilización del benceno en solución  
(28.2  $\mu\text{g/L}$ ) inyectando  $\text{N}_2$ .

Tabla 13. Volatilización de xileno en solución  
(1489  $\mu\text{g/L}$ ) inyectando  $\text{N}_2$ .

<i>Tiempo</i> (mins)	$\mu\text{g/L}$	<i>Tiempo</i> (mins)	$\mu\text{g/L}$
0	1489	40	1089
5	1189	45	1099
10	1119	50	1069
15	1099	55	1089
20	1089	60	1109
25	1089	65	1079
30	1109	70	1097
35	1099	75	1089

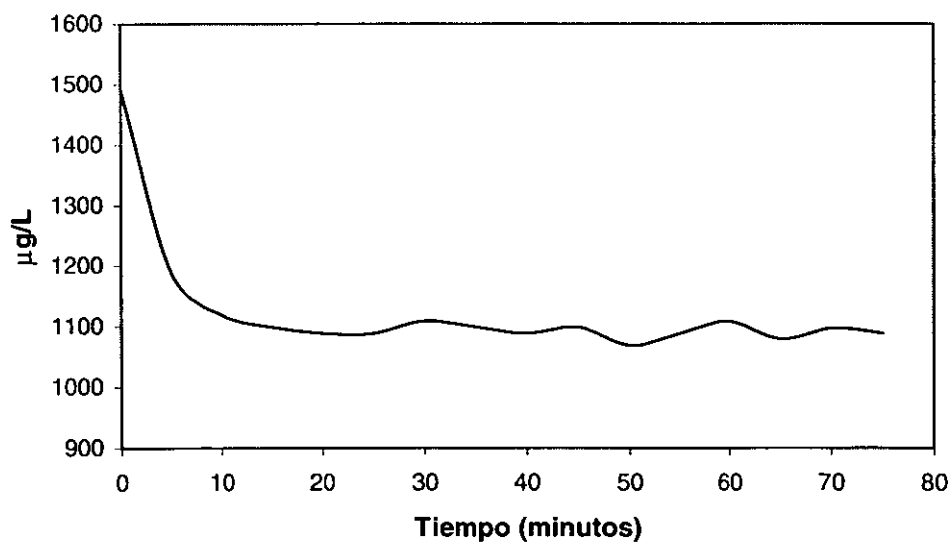


Figura 16. Volatilización de xileno en solución  
(1489  $\mu\text{g/L}$ ) inyectando  $\text{N}_2$ .

### 3.3 GENERACIÓN DE NITRATOS

Para realizar este experimento primero se burbujea el agua con ozono por 20 minutos de acuerdo con lo obtenido en la sección 3.1 y 3.2. Posteriormente se enciende la lámpara de luz UV la cual tardará otros 20 minutos en alcanzar su máxima radiación, y se trabaja de acuerdo con el diseño de la Tabla 10 (sección 2.3.2) y el procedimiento indicado en la Figura 12 (sección 2.3.4).

La Tabla 14 muestra los datos obtenidos y la gráfica de medias de cada tratamiento, y la Figura 17 da un primer acercamiento a la generación de nitratos en presencia de ozono, considerando pH y tiempo de radiación variables. En ella se aprecia a simple vista que la generación de nitratos en los tratamientos constituidos por pH 9 y ambos niveles de radiación es considerablemente mayor en comparación con los otros 4 tratamientos. Esta diferencia es de tal magnitud que para los tratamientos a pH 9 la generación de amonio llega casi a triplicarse con respecto a los otros niveles de pH.

Tabla 14. Nitratos generados al irradiar con rayos UV(mg/l).

<i>UV</i> ( <i>min</i> )	<i>pH</i>		
	<i>4</i>	<i>6</i>	<i>9</i>
30	0.37	0.56	1.2
	0.21	0.49	1.3
	0.46	0.21	1.1
40	0.54	0.63	1.6
	0.53	0.35	1.4
	0.42	0.53	1.2

Esta observación se confirma con los gráficos realizados para cada uno de los factores por separado, y las Figuras 18 y 19 muestran los resultados. Estos esquemas

sugieren un ligero incremento en la formación de nitratos conforme aumenta el tiempo de radiación, y un incremento evidente para valores de pH alcalinos, representados en este caso por el pH 9.

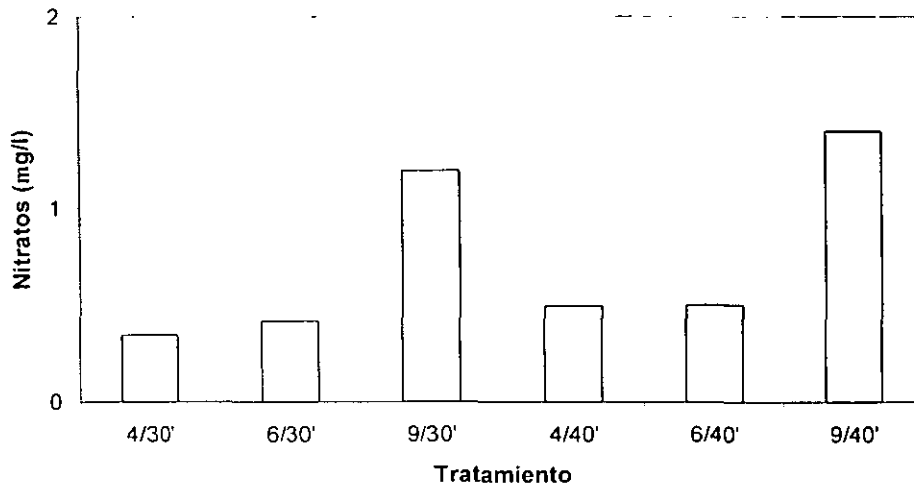


Figura 17. Generación de iones nitrato con oxidación avanzada.

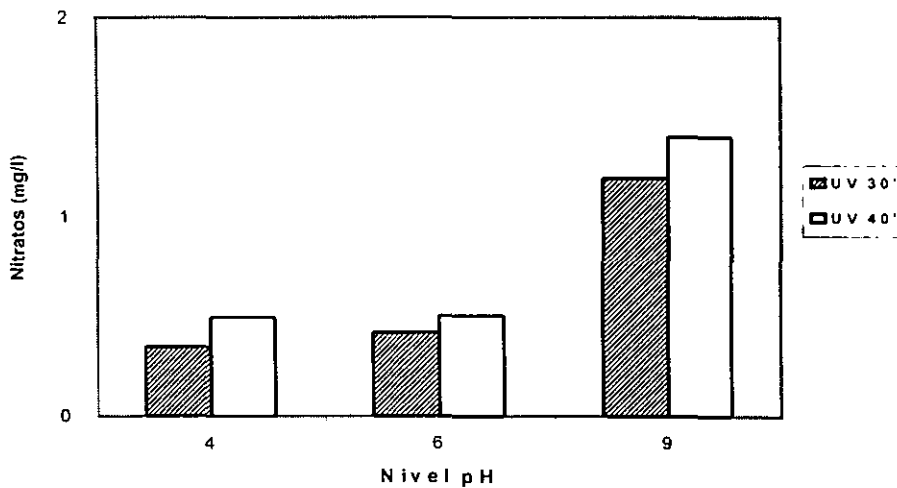


Figura 18. Comportamiento de las medias de la oxidación fotoquímica de iones amonio en función del pH.

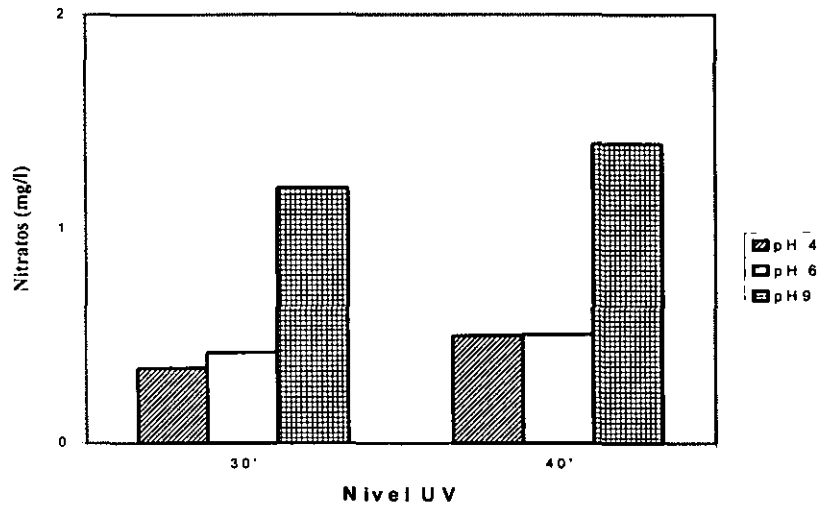


Figura 19. Comportamiento de las medias de la oxidación fotoquímica de iones amonio en función del tiempo de irradiación.

Para confirmar estas sospechas se requiere de un análisis de varianza (ANOVA), cuyos resultados están en la Tabla 15. Los niveles de significancia indican que a un nivel alfa de 0.05 únicamente se rechaza la hipótesis nula para el pH. Como consecuencia, este factor se toma como un elemento que afecta la formación de nitratos a partir de amonio sometido a un proceso de oxidación avanzada.

Tabla 15. ANOVA para generación de iones nitratos a partir de iones amonio.

<i>Fuente de variación</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Media de cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Significancia</i>
UV	0.09	1	0.09	4.51	0.055
pH	2.95	2	1.48	70.90	0.000
UV-pH	0.01	2	0.01	0.25	0.785
Error	0.25	12	0.02		
Modelo	3.06	5	0.61	29.36	0.000
Total	3.31	17	0.19		

Nivel de significancia alfa: 0.05

Para el tiempo de radiación no se puede rechazar la hipótesis nula a este  $\alpha$  y se considera como un factor que no interviene significativamente en la formación de nitratos.

Sin embargo, no debe inquietar el hecho que este factor se pueda rechazar a un alfa 0.1, lo cual sugiere que, a un tiempo de radiación mayor, la diferencia habría crecido de tal manera que también se rechazaría para alfa igual con 0.05. Este es un comportamiento totalmente normal para cualquier tipo de reacción. Aquí debemos guiarnos por las condiciones y resultados experimentales, sin olvidar sus limitaciones, por lo que se acepta el resultado de la prueba estadística.

Antes de tomar el análisis estadístico como correcto es necesario revisar la veracidad del modelo ANOVA obtenido. Para ello hay que remitirse a los supuestos del modelo. Como primer punto se tiene que de acuerdo a las pruebas de homogeneidad de varianzas por Cochran y Bartlett-Box que se muestran en la Tabla 16, se acepta que las varianzas son iguales.

Tabla 16. Pruebas de homogeneidad de varianza para la generación de nitratos.

<i>Prueba</i>	<i>Estadístico de prueba</i>	<i>Valor del estadístico (VE)</i>	<i>Probabilidad de rebasar VE</i>
Cochrans	C(2, 6)	0.32026	0.871
Bartlett-Box	F(5, 185)	0.47015	0.798

La normalidad queda verificada en el correspondiente gráfico que se muestra en la Figura 20, en el cual se puede apreciar que el comportamiento permanece dentro de los

intervalos de confianza (95%) y que ningún punto los rebasa, lo que indica que se cumple con el supuesto de normalidad. Finalmente, el gráfico de los residuos en la Figura 21 muestra una distribución azarosa, comportamiento que indica la idoneidad del modelo, que cumple con la condición de independencia de los datos.

Una vez confirmada la validez de la información proporcionada por el análisis estadístico, puede ser relacionada con los siguientes experimentos. El ion amonio no será considerado como un componente de la mezcla sintética, pues la producción de nitratos se da únicamente a valores de pH alcalinos, lo que restringe el problema a esta región. Sólo se recomienda analizar su comportamiento en el caso específico en el cual las mejores condiciones de degradación (para un proceso dado) se localicen en estos niveles de pH.

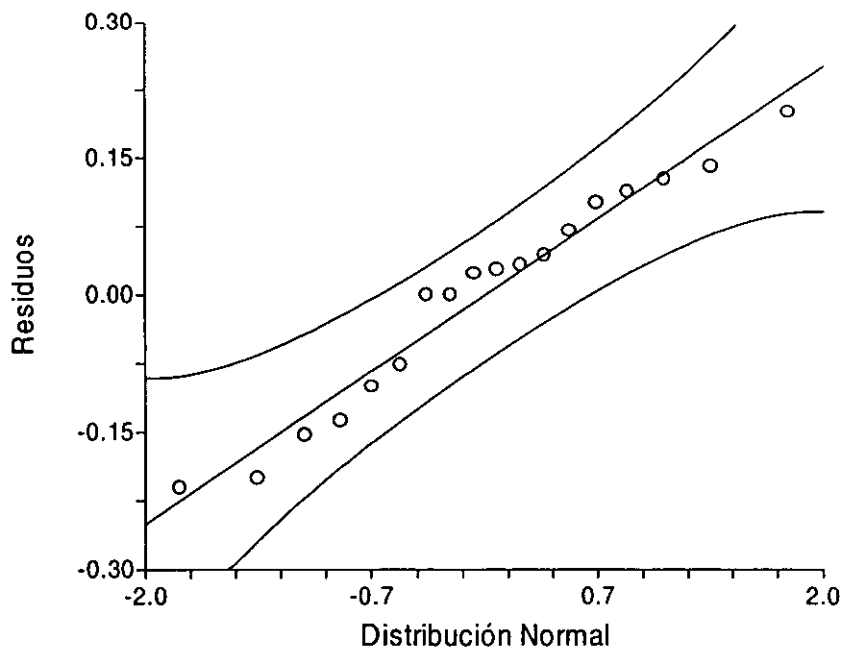


Figura 20. Gráfico de probabilidad normal de la generación de nitratos



Figura 21. Gráfico de residuales para el modelo ANOVA correspondiente a la oxidación fotoquímica de iones amonio.

### 3.4 $O_3$ vs UV EN MEZCLA DE AROMÁTICOS

La Tabla 17 muestra la proporción con la que incrementó la  $DBO_5$  inicial a través del tiempo al ser aplicados  $O_3$  y UV por separado (calculado como  $DBO_{5f}$  entre  $DBO_{5i}$ ). La tendencia se observa claramente en la Figura 22. En ella se aprecia que para ambos factores se presenta un incremento gradual. Después de los primeros 20 minutos la línea que representa a la radiación UV se separa y se levanta por encima de la del ozono. Esto sugiere que para el caso de degradación de compuestos aromáticos la radiación UV lleva a un mejor desarrollo de  $DBO_5$ . Sin embargo, para confirmar si esta diferencia es significativa se corrió un análisis de comparación de 2 medias para datos relacionados por pares.

El cambio en la  $DBO_5$  se cuantifica como un cambio relativo considerando como punto de partida la  $DBO_5$  inicial de la solución antes de ser sometida a cualquier tratamiento. Se prefiere reportar los resultados de esta manera pues permiten una



apreciación más sencilla de los cambios sufridos por la  $DBO_5$ . Los datos originales se proporcionan en el anexo A.4.

Tabla 17. Cambio relativo de  $DBO_5$  en la solución de aromáticos ante agentes oxidantes.

<i>Tiempo</i>	$O_3$	<i>UV</i>
0	1.00	1.00
10	1.005	1.006
20	1.012	1.014
30	1.018	1.028
40	1.025	1.043
50	1.044	1.059
60	1.053	1.098
70	1.057	1.111
80	1.062	1.124

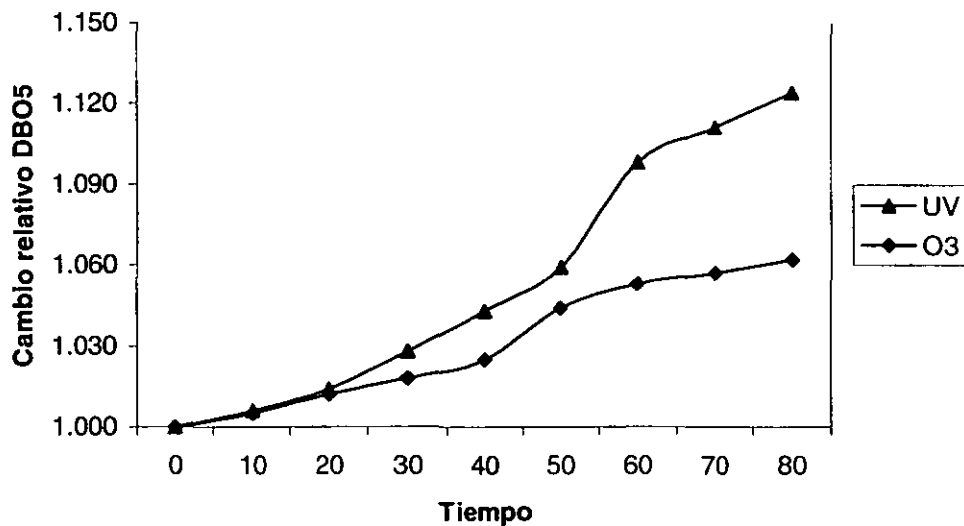


Figura 22. Tendencia de  $DBO_5$  con  $O_3$  y UV en la mezcla de compuestos aromáticos.

La revisión de los resultados de la Tabla 17 muestra pequeños cambios en la  $DBO_5$ , no es posible asegurar sin lugar a dudas que estos cambios ligeros no se originen en imprecisiones analíticas, sin embargo, para verificar si estas diferencias son significativas es necesario apoyarse en una prueba estadística.

Los resultados de la prueba estadística se encuentran en la Tabla 18, en la que se tiene que las hipótesis alternativas son aceptadas para diferencias de medias, y para media de UV mayor a la de ozono. La hipótesis alternativa más importante en esta investigación es la que indica que efectivamente la proporción de producción de  $DBO_5$  con radiación UV es mayor que la obtenida con  $O_3$ . Esto implica que en la siguiente etapa experimental se tomará a la luz UV como el mejor agente promotor de biodegradabilidad en esta agua.

Tabla 18. Estadísticos para prueba por pares para el cambio relativo de  $DBO_5$  en la solución de aromáticos

<i>Hipótesis alternativa</i>	<i>Valor de t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Decisión (5%)</i>
$O_3$ -UV $\neq$ 0	-2.8534	0.02136	Se rechaza $H_0$
$O_3$ -UV<0	-2.8534	0.01068	Se rechaza $H_0$

Nuevamente en este caso se revisaron los supuestos para validar el análisis estadístico y se encontró que no se puede rechazar la normalidad de acuerdo con la Tabla 19 y la Figura 23, lo que tiene como consecuencia la aceptación de la prueba. Sin embargo, ante la duda por los valores de las varianzas se aplicó la prueba no paramétrica de Wilcoxon de rangos con signos, y en este caso también se obtuvieron las mismas conclusiones para un alfa igual con 5%.

Tabla 19. Verificación de supuestos para prueba por pares para O<sub>3</sub> vs UV en mezcla de compuestos aromáticos.

<i>Supuesto</i>	<i>Valor</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Decisión (5%)</i>
Normalidad en el sesgo	-1.0462	0.2954	No se puede rechazar normalidad
Normalidad en la curtosis	-0.9879	0.3232	No se puede rechazar normalidad
Coefficiente de correlación	0.9828		

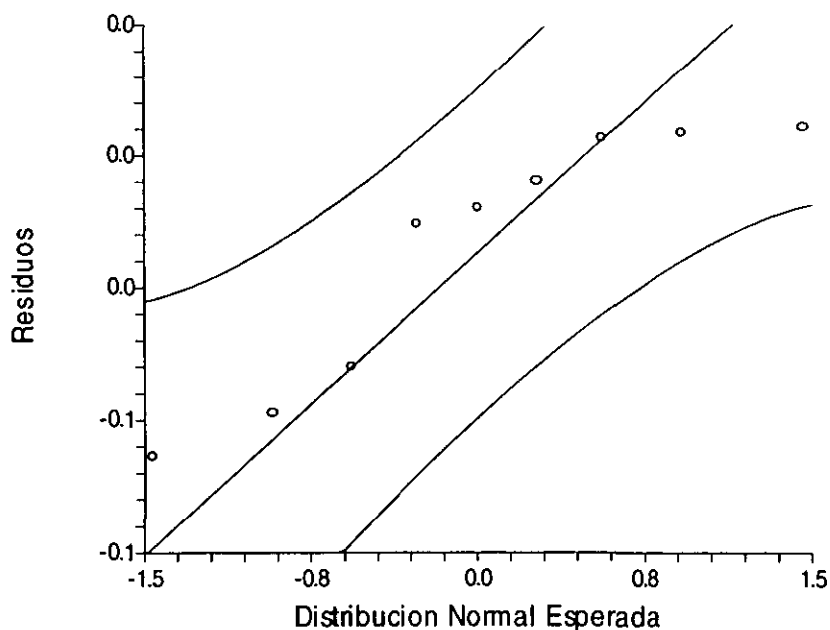


Figura 23. Gráfico de Probabilidad Normal para O<sub>3</sub> vs UV en mezcla de aromáticos

### 3.5 COMPARACIÓN UV Y AOP EN MEZCLA DE AROMÁTICOS

Esta es la sección en la que finalmente se decidirá cuál de los dos procesos oxidativos lleva a una mayor biodegradabilidad del agua tratada. Los resultados experimentales están en la Tabla 20 reportados como la razón entre la biodegradabilidad final y la inicial, los originales se encuentran en el anexo A.5. Un análisis visual muestra que la presencia de ozono mejora considerablemente la oxidación incrementando la biodegradabilidad en un 77% en promedio y, además, al parecer un pH alto favorece al proceso. Estas observaciones son más claras en las Figuras 24, 25 y 26, en las cuales se aprecia el efecto del ozono y del pH alcalino, que desplazan las medias de la biodegradabilidad hacia valores más altos.

Debido a que este nuevo experimento es independiente a los anteriores, los niveles de pH que iban a ser empleados fueron nuevamente seleccionados al azar.

Tabla 20. Comparación del cambio en la biodegradabilidad generada por UV y AOP.

<i>pH</i>	<i>UV</i>	<i>O<sub>3</sub>/UV</i>
4	1.08	1.79
	1.04	1.78
	1.05	1.74
7	1.04	1.73
	1.05	1.77
	1.05	1.79
10	1.09	1.97
	1.06	1.93
	1.09	2.0

En esta tabla todos los experimentos tienen presencia de UV

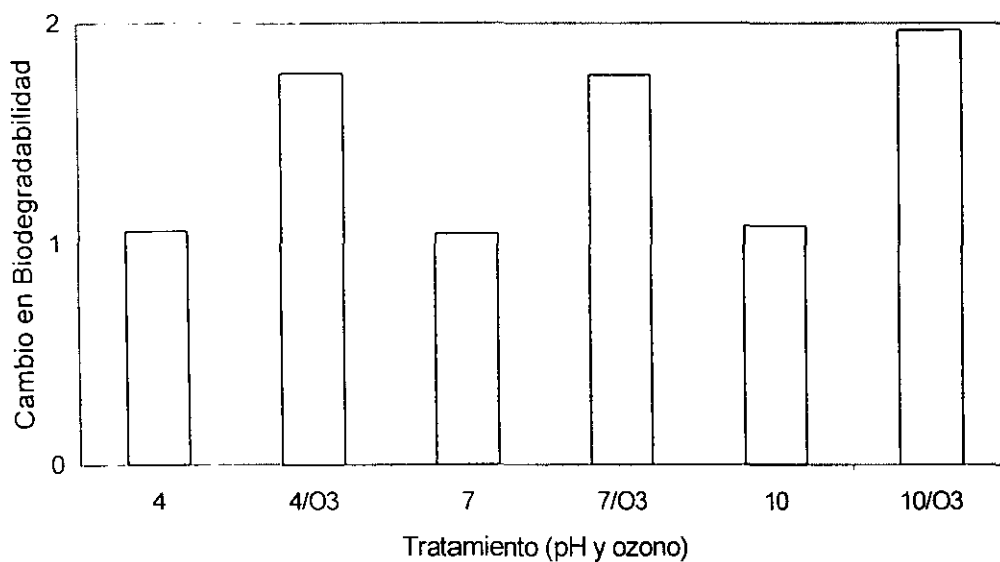


Figura 24. Medias de tratamientos para generación de biodegradabilidad en mezcla de aromáticos.

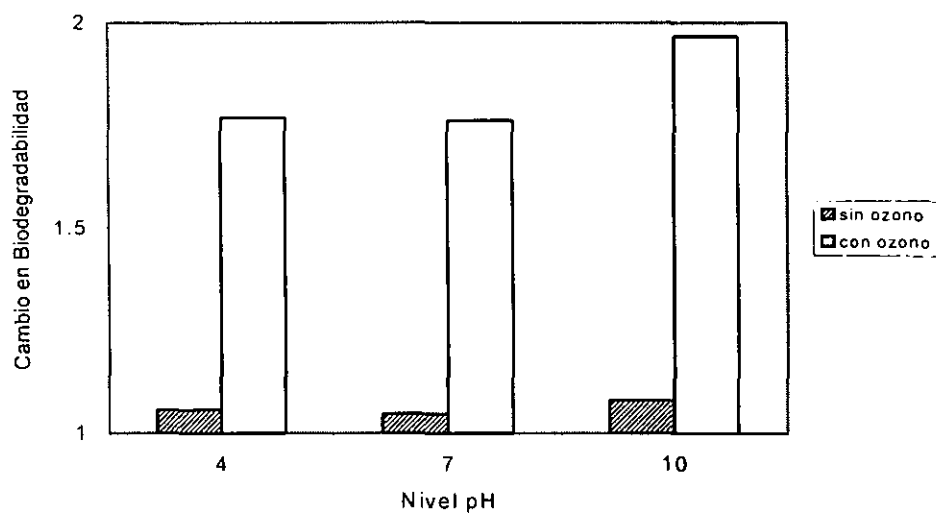


Figura 25. Comportamiento de las medias de la oxidación de compuestos aromáticos en función del pH.

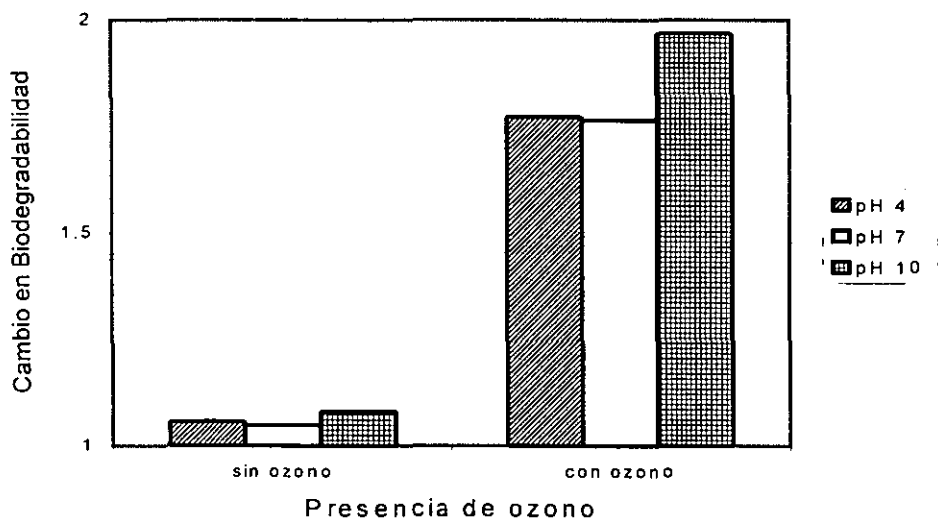


Figura 26. Comportamiento de las medias de la oxidación de compuestos aromáticos en función del ozono.

En el análisis estadístico mostrado en la Tabla 21 se observan con efectos significativos a los dos factores bajo estudio (pH y  $O_3$ ), y a la interacción de ambos. Al igual que en el análisis de varianza anterior, para aceptar estos resultados primero hay que verificar la idoneidad del modelo, el que presenta una R cuadrada de 0.977 (y la ajustada de 0.996).

Tabla 21. ANOVA para la generación de biodegradabilidad con UV y AOP en mezcla de aromáticos.

<i>Fuente de variación</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de Libertad</i>	<i>Media de cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Significancia</i>
O <sub>3</sub>	2.68	1	2.68	4431.42	0.000
pH	0.05	2	0.03	43.22	0.000
O <sub>3</sub> -pH	0.03	2	0.01	24.34	0.000
Error	0.01	12	0.00		
Modelo	2.77	5	0.55	913.31	0.000
Total	2.77	17	0.16		

Nivel de significancia en alfa: 0.05

En la Tabla 22 se puede apreciar que las varianzas son aceptadas como iguales por Cochran y Bartlett-Box, la gráfica de probabilidad normal de la Figura 27 muestra a la distribución de los errores como normal, pues está cercana a una línea recta. Por otro lado, la Figura 28, que es la gráfica de los residuos, no presenta tendencias evidentes ni correlación entre ellos. Con base en estas observaciones se aceptan como válidos los resultados del análisis estadístico, el cual muestra que el proceso de oxidación avanzada lleva a un mayor desarrollo de biodegradabilidad, y que pH alcalinos lo favorecen aún más.

Tabla 22. Prueba de homogeneidad de varianzas para la degradación de la mezcla de aromáticos.

<i>Prueba</i>	<i>Estadístico de prueba</i>	<i>Valor del estadístico</i>	<i>Probabilidad</i>
Cochrans	C(2, 6)	0.33945	0.755
Bartlett-Box	F(5, 185)	0.88526	0.492

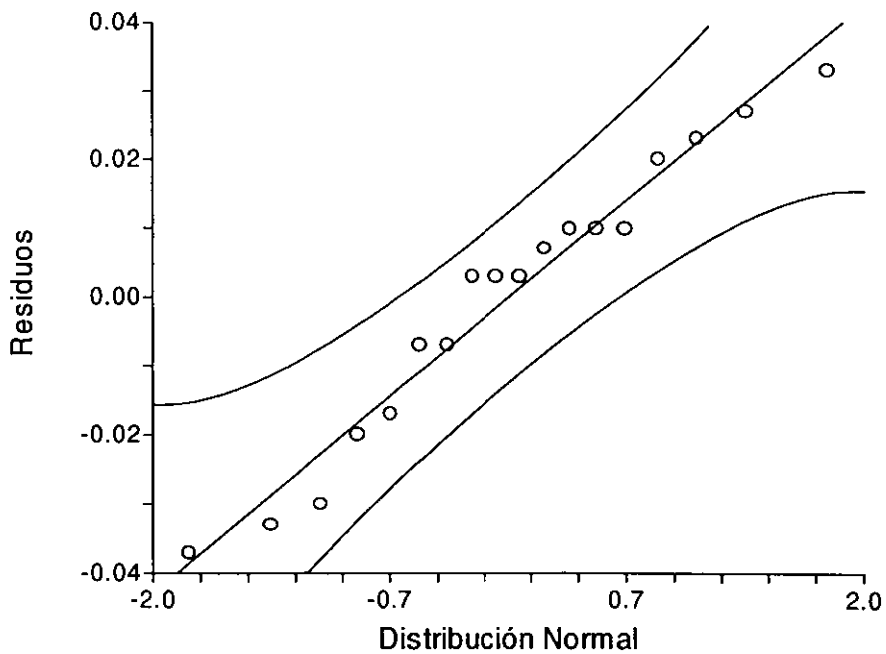


Figura 27. Gráfico de Probabilidad Normal de UV vs AOP en mezcla de aromáticos.



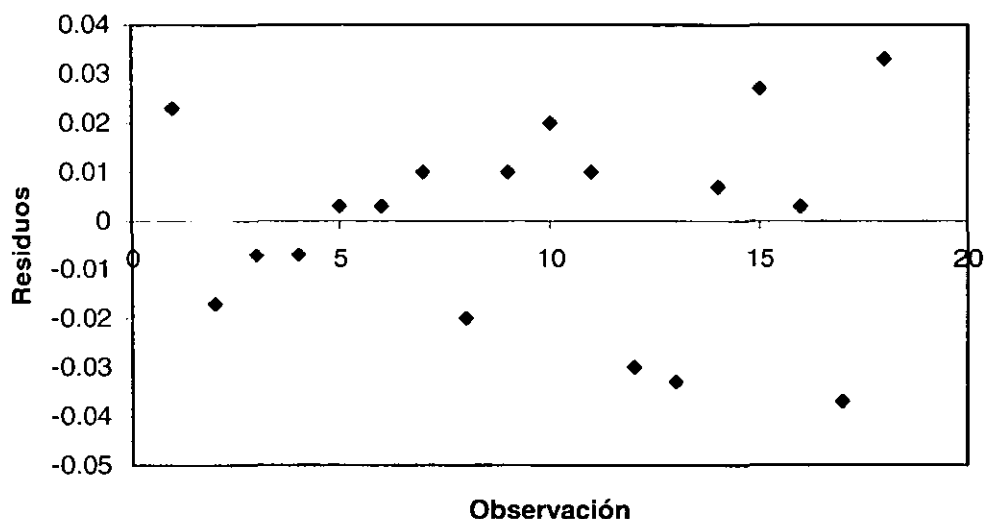


Figura 28. Gráfico de residuales para el modelo ANOVA correspondiente a UV vs AOP en mezcla de aromáticos.

### 3.6 AOP EN EL TIEMPO

Una vez que se ha establecido que el proceso de oxidación avanzada es el mejor generador de biodegradabilidad en el agua sintética, se observa su desempeño a través del tiempo para una mejor descripción.

La Figura 29 proporciona un gráfico de la biodegradabilidad con una clara tendencia ascendente. Es posible decir que después de los primeros 20 minutos se inicia el despegue de la curva. Esto puede deberse a que éste es el tiempo que le toma a la lámpara de mercurio alcanzar su máxima intensidad (Cruz, 2000).

Se puede apreciar que conforme avanza el tiempo, la biodegradabilidad aumenta, y continua con la misma tendencia hasta los 90 minutos. Se esperaría que este parámetro

continuará creciendo hasta un máximo no muy lejano de este punto, en el cual toda sustancia factible de biodegradación se encuentre ya en esta forma.

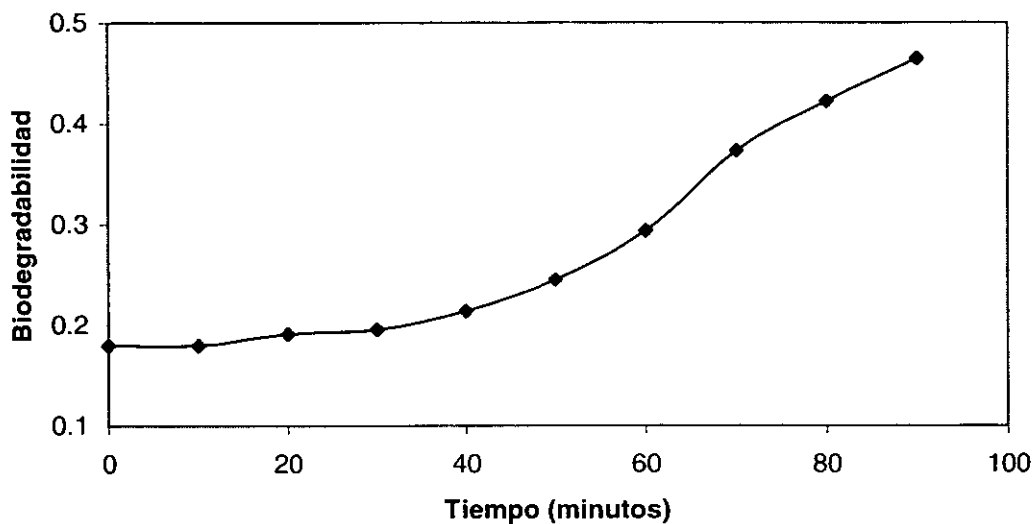


Figura 29. Cambio de la biodegradabilidad en el tiempo con AOP en mezcla de aromáticos.

El tiempo que toma el desarrollo de compuestos biodegradables no está restringido al que se obtuvo en esta investigación. Se presentará variación del tiempo en función a otros parámetros tales como características de la lámpara, grosor de la capa de agua expuesta (2 cm para este experimento) y difusión del ozono hacia la fase líquida.

La reducción del tiempo necesario para alcanzar condiciones de biodegradabilidad es importante para que el proceso sea funcional bajo condiciones de operación reales.

#### 4. EVALUACIÓN ECONÓMICA

En los capítulos anteriores se han analizado aspectos técnicos de los procesos oxidativos bajo estudio. Hasta aquí se ha podido determinar que la oxidación avanzada supera a la radiación ultravioleta en cuanto a la capacidad de transformar compuestos aromáticos de lenta biodegradación a otros nuevos que se caracterizan por tener una degradación por vías biológicas más alta. Se espera que esto se vea reflejado en una reducción del tiempo necesario para que un tratamiento biológico convencional los elimine del agua.

En esta sección se consideran las características económicas que involucra cada uno de los procesos. Cabe señalar que esta evaluación se aplica a nivel laboratorio, para llevarlo a una escala mayor es necesario considerar otros factores como mantenimiento, personal, terreno y suministro de oxígeno. Para establecer la relevancia de este capítulo, es conveniente hacer hincapié en que, de manera general, la tecnología para resolver problemas ambientales ha ido creciendo rápidamente a tal punto que en la actualidad se tienen diversas alternativas técnicas y tecnológicas para atacar un mismo problema. La situación aquí analizada es sólo un ejemplo. En todos los casos que existan diversas opciones planteadas para dar solución a un problema, es necesario seleccionar solamente una alternativa; la decisión se toma por medio de un análisis que considere, además de la eficiencia del proceso tecnológico, los costos.

Por esta razón en este trabajo se procura relacionar los costos con el beneficio obtenido, es decir, con el desarrollo de biodegradabilidad, de tal manera que sea posible establecer cuál de los procesos proporciona un mayor beneficio a un menor costo. Aunque no siempre es posible establecer esta sentencia como única guía, pues cuando se trata de seleccionar una tecnología se presentan situaciones especiales en las cuales los costos se encuentran en un segundo plano, en estos casos lo importante es la eliminación del problema sin importar el precio que se tenga que pagar por ello.

Existen criterios económicos ya establecidos que permiten determinar si es conveniente invertir en un proyecto o no. Estos criterios tienen una base netamente económica, y en ocasiones su aplicación directa a inversiones que involucran aspectos ambientales no es sencilla, pues es necesario asignar un valor monetario a atributos que no tienen precio en el mercado, como lo son paisajes, aire limpio, ríos con vida acuática y agua de cierta calidad, por mencionar algunos.

El análisis costo-beneficio es una técnica que compara económicamente los costos y beneficios de una actividad específica o de un proyecto. La idea básica de esta técnica es proporcionar información al analista o a la persona que tomará la decisión de tal forma que se pueda identificar la opción en la cual los beneficios excedan a los costos (Irvin, 1978).

La comparación de los costos y beneficios se realiza calculando el cociente entre ambos, los beneficios como numerador y los costos denominador, a esta relación se le conoce como índice costo-beneficio. Si esta razón es mayor a la unidad se considera que en un proyecto dado los beneficios son mayores que los costos, y esta relación incrementará a la par con el cociente. Únicamente en caso de obtener un índice costo-beneficio mayor a uno se recomienda desarrollar el proyecto por ser redituable (Quintanilla, 1975).

En nuestra situación, este tipo de análisis sería una buena herramienta, pues permite comparar todos los costos generados por una tecnología en particular contra los beneficios, representados aquí por el desempeño de los métodos oxidativos sobre las sustancias problema. Aunado a esto, la comparación se hace en las mismas unidades, lo que facilita su utilidad e interpretación, de tal manera que ayuda a establecer la conveniencia de cada opción.

El monetizar los beneficios de un incremento en la biodegradabilidad del agua a partir de compuestos persistentes es un problema complejo, pues deberían de incluirse en

la estimación aquellos elementos que se ven afectados de manera indirecta, como por ejemplo reducción en riesgos a la salud, beneficios estéticos, recreacionales y reducción de daños a ecosistemas.

Debido a la complejidad de asignar un valor económico a la biodegradabilidad se opta por mantener el objetivo del análisis costo-beneficio en lo referente a la comparación de estos dos factores, pero con dos modificaciones: por un lado no monetizar el beneficio y por otro manejar el costo indirectamente a través del consumo energético. Esto nos lleva a tener un índice que muestra de manera directa cuánta biodegradabilidad se genera por unidad de potencia invertida, y de este modo se evita el manejo complejo de las ventajas secundarias. El empleo del consumo energético conlleva una ventaja: un mejor manejo numérico. Si se aplicaran directamente unidades monetarias al índice calculado, el resultado se manejaría por lo general en fracciones demasiado pequeñas, incluso más allá de centavos. Esto se deriva de la manera en que se cobra la energía eléctrica (tiene un costo base sobre KW).

Por estos motivos, el índice que finalmente se propone para ser empleado en la evaluación económica está constituido de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\frac{\text{Biodegradabilidad generada}}{\text{Potencia invertida (W)}}$$

#### ***4.1 INVERSIÓN INICIAL***

La inversión inicial a nivel laboratorio requiere principalmente de equipo, que es prácticamente el mismo para ambos procesos, la única diferencia queda establecida por el generador de ozono que se necesita exclusivamente en la oxidación avanzada.

La Tabla 23 resume los precios, en moneda nacional, del equipo involucrado en ambos procesos. En lo que a inversión inicial se refiere, basta dar un vistazo a la tabla para notar que la oxidación avanzada demanda mayores recursos económicos, pues en este proceso se necesitan \$41,233.00 en comparación con \$33,195.00 del proceso basado exclusivamente en la radiación con luz UV.

Es claro que la diferencia en la inversión tiene su origen en el generador de ozono, pero es necesario resaltar que éste tiene un tiempo de vida indefinido, y que una vez adquirido dará servicio por largo tiempo si se le da el manejo y cuidado adecuados. El único elemento que tiene que ser reemplazado en ambos procesos después de algún tiempo de servicio es la lámpara de luz UV, lo cual está en función del uso que se le dé.

Tabla 23. Inversión inicial (M.N.)<sup>1</sup>

<i>Equipo</i>	<i>UV</i>	<i>O<sub>3</sub>/UV</i>	<i>Tiempo de vida</i>
Reactor <sup>2</sup>	2645.00	2645.00	Indefinido
Lámpara de mercurio (UV)	2050.00	2050.00	Definido <sup>3</sup>
Recirculador refrigerante	28,500.00	28,500.00	Indefinido
Generador de O <sub>3</sub>	----- <sup>4</sup>	8038.00	Indefinido
Total	33,195.00	41,233.00	

1. Precios a agosto del 2000.
2. Reactor tipo Batch, capacidad 2 l.
3. En función directa del t empleado: 7,500 h de uso continuo.
4. No se requiere en el proceso.

## 4.2 CONSUMO ENERGÉTICO

La potencia demandada por cada equipo de manera individual aparece en la Tabla 24. Aquí se puede apreciar que el aparato con mayor demanda energética es el recirculador refrigerante con 200 W, el cual se emplea en ambas técnicas de degradación.

Tabla 24. Consumo energético del equipo.

<i>Equipo</i>	<i>Potencia</i>
Lámpara de mercurio	40 W
Recirculador refrigerante	200 W
Generador de O <sub>3</sub>	30 W

Lo más importante en cuanto a energía se refiere es el consumo total que se da durante el empleo de una técnica en particular, es decir, cuando todo el equipo está funcionando de acuerdo con un proceso de degradación dado. La Tabla 24 indica la potencia requerida por cada aparato. Esta información se desprende que la potencia necesaria para utilizar radiación UV es 240W/h, mientras que AOP demanda 270 W/h.

Tabla 25. Consumo energético de los procesos (W/h).

<i>Tiempo</i> <i>(min)</i>	<i>UV</i>	<i>O<sub>3</sub>/UV</i>
20	80	90
30	120	135
40	160	180
50	200	225
60	240	270

La demanda energética a través del tiempo se muestra en la Tabla 25 y Figura 30. La diferencia de la potencia requerida entre ambos procesos va creciendo de manera directamente proporcional al tiempo de funcionamiento. EL AOP es el proceso que presenta un mayor consumo energético, y esto se hace evidente conforme el tiempo de uso del equipo es mayor, aunque a los 60 minutos se llega a una diferencia máxima de 30 W/h.

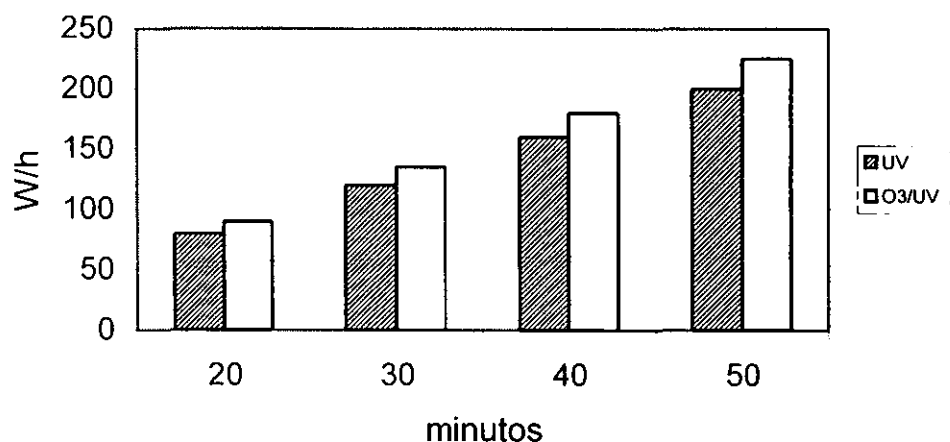


Figura 30. Consumo energético de los procesos UV y O<sub>3</sub>/UV en función del tiempo.

### 4.3 BIODEGRADABILIDAD GENERADA.

Se estimó la biodegradabilidad generada por ambos procesos para los mismos tiempos que la potencia, esto con el fin de que ambos puedan ser comparados entre sí por medio del índice propuesto.

La Tabla 26 contiene los resultados de biodegradabilidad. La observación de la tendencia en su comportamiento se aprecia con mayor facilidad en la Figura 31. Desde



los primeros minutos la biodegradabilidad producida por AOP es mayor que la de radiación ultravioleta. Esta diferencia incrementa gradualmente con el tiempo, y crece de tal manera que a los 30 minutos de tratamiento llega a duplicar los resultados obtenidos con la radiación UV. Este comportamiento continúa, y cada vez se acentúa más la diferencia.

Tabla 26. Generación de biodegradabilidad en función del tiempo.

<i>Tiempo (min)</i>	<i>UV</i>	<i>O<sub>3</sub>/UV</i>
20	0.104	0.19
30	0.106	0.21
40	0.108	0.23
50	0.114	0.26
60	0.117	0.31

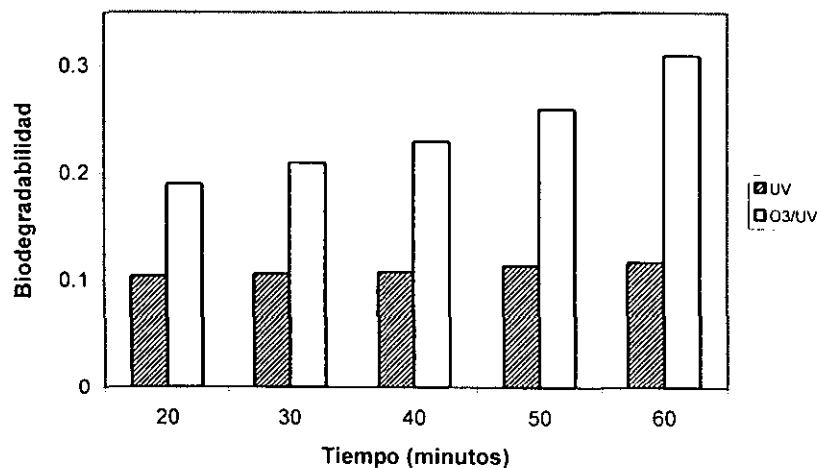


Figura 31. Biodegradabilidad generada por ambos procesos a través del tiempo

Se puede apreciar con facilidad que la biodegradabilidad generada por el proceso de oxidación avanzada es mayor que la originada por radiación UV, de tal manera que esta diferencia se da de 1.8 a 2.6 veces más biodegradabilidad generada por AOP.

#### 4.4 INDICE COMPARATIVO

Con la información de las secciones 4.2 y 4.3 se construyó la Tabla 27. En ella se encuentra el cálculo del índice propuesto estimado con base en 1 kW para los diferentes tiempos de los 2 métodos empleados en este trabajo.

Tabla 27. Razón Biodegradabilidad / kW

<i>Tiempo</i> <i>(mins)</i>	<i>UV</i>	<i>O<sub>3</sub>/UV</i>
20	1.3	2.1
30	0.8	1.5
40	0.7	1.3
50	0.6	1.2
60	0.5	1.1

En todos los casos se obtiene un índice mayor para AOP, lo que significa que por cada kW aplicados en ambos procesos, la generación de biodegradabilidad por medio de radiación UV siempre es menor a la producida por AOP. Si se traduce a dinero, se tiene que para los mismos costos de operación (representada por la potencia) se obtiene un mayor beneficio con AOP, es decir, se logra un mayor desarrollo de biodegradabilidad superando a la radiación UV con 1.6 a 2.2 veces el índice.

## 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1 CONCLUSIONES

- Si se comparan exclusivamente el desempeño del ozono contra la radiación UV, verificando la producción de  $\text{DBO}_5$ , claramente la radiación resulta ser un mejor promotor de esta demanda. Aunque era de esperarse que el ozono se mostrara con un mejor desempeño por ser un agente oxidante fuerte, probablemente si se trabajara para mejorar la difusión de este gas en el equipo los resultados no serían tan contundentes.
- Se puede decir que tanto la radiación UV como AOP son capaces de incrementar la degradabilidad por vías biológicas de los compuestos aromáticos, que se encuentran comúnmente en el agua residual proveniente de una refinería petrolera. Sin embargo, el desempeño de cada proceso es muy diferente.
- Los dos procesos no presentan la misma eficiencia para generar biodegradabilidad. La presencia de ozono en AOP define el comportamiento de ambos procesos. Es un hecho que la oxidación de compuestos aromáticos es mayor para AOP, y esto se refleja en la biodegradabilidad del agua sometida a este tratamiento.
- Definitivamente la biodegradabilidad del agua se incrementa en ambos casos. En el mismo tiempo de tratamiento con radiación UV la biodegradabilidad cambia  $1.05 \pm 0.006$  y  $1.77 \pm 0.03$  para AOP. Cabe resaltar que a pH de 10, es decir, para condiciones alcalinas, el desempeño de ambos procesos mejora a  $1.08 \pm 0.017$  y  $1.97 \pm 0.035$  para radiación UV y AOP, respectivamente.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

- Sin lugar a dudas la información experimental y estadística indican que el proceso que lleva a un mejor desarrollo de biodegradabilidad a partir de compuestos aromáticos es AOP. Por otra parte, el desempeño de este proceso oxidativo se podría mejorar aún más si se hace más eficiente la difusión de ozono hacia el agua que se está tratando.
- Si se hace un seguimiento de AOP se observa que a partir de los 20 minutos la biodegradabilidad empieza a aumentar, lo cual está en función del tiempo necesario que requiere la lámpara de mercurio para calentarse, dicha lámpara no fue posible calentarla previamente debido a las características del equipo aquí empleado. Independientemente de esto, una vez que se inicia la generación de biodegradabilidad, ésta se logra rápidamente.
- El ion amonio sufre oxidación hasta ion nitrato sólo en condiciones alcalinas, lo que representaría una interferencia si se decide utilizar AOP bajo valores de pH altos. Sin embargo, no representa mayor problema si se trabaja alrededor de la neutralidad o con condiciones ácidas.
- Los costos de operación para el tratamiento de 1 m<sup>3</sup> de agua bajo las mismas condiciones de experimentación serían de aproximadamente 120 kW para UV y 135 kW para O<sub>3</sub>/UV. Estos resultados hay que tomarlos con precaución, pues para un volumen mayor al tratado aquí, las condiciones de equipo y operación con seguridad cambiarían.
- Siendo más específicos en cuanto a los costos, se tiene que por cada kilowatt aplicados, AOP siempre genera 1.8 a 2.6 más biodegradabilidad que la que se logra con radiación UV. Además, se espera incrementar esta diferencia si se logra incrementar la difusión del ozono.

## 5.2 RECOMENDACIONES

- Debido a que AOP tiene un mejor desempeño a pH alcalino, y a que también con estas condiciones se presenta oxidación del ion amonio, se sugiere explorar con más detalle este punto para cuantificar la interferencia que se pudiera producir, y la demanda del agente oxidante por el ion amonio.
- Se recomienda previamente a ser empleado el proceso AOP optimizarlo, pues se tiene la convicción de que el tiempo de desarrollo de biodegradabilidad se puede acortar considerablemente, logrando así reducir costos.
- AOP requiere una mayor inversión inicial. La diferencia de costos radica en el generador de ozono. Sin embargo, los resultados que se obtienen con este proceso rebasan a los obtenidos con el empleo de la radiación UV únicamente. Por esta razón vale la pena considerar a la inversión inicial como un requisito para obtener posteriormente una mayor biodegradabilidad del agua.
- Se recomienda el uso de AOP como un buen agente oxidante para generar biodegradabilidad no sólo por su desempeño ante los compuestos aromáticos, sino también por los costos de operación que involucra, pues por un costo de operación similar se obtienen mejores resultados.
- Es importante tomar los resultados aquí mostrados como una guía, pues la escala a la cual fue llevada la investigación, es decir, a nivel laboratorio solo muestra el comportamiento general de las tecnologías, sin embargo, aunque es poco probable que el desempeño cambie al llevarlo a grandes volúmenes de agua, no ocurrirá lo mismo con los costos ni de inversión ni de operación.

## BIBLIOGRAFIA

1. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Pollution Control Federation (1980) Standard methods for the examination of water and waste water. 15 ed.. U.S.A.
2. Barnés de Castro, F. y J. Castellanos (1996) How refining sees the future. En: Avances tecnológicos en la Industria de refinación. Vol. I. Instituto Mexicano del Petróleo. México.
3. Beltrán, F.J., M. González and J. F. González. Industrial wastewater advanced oxidation Part I. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide. *Wat. Res.* 1997, **31 (10)**:2405 – 2414.
4. Beltrán, F. J., M. González, F. J. Rivas and P. Alvarez. Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. *Water, Air, and Soil Pollution.* 1998, **105**: 685 – 700.
5. Bleckmann, C.A., B. Rabe, S.J. Edgmon and D. Fillingame. Aquatic toxicity variability for fresh and saltwater species in refinery wastewater effluent. *Environmental Toxicology and Chemistry.* 1995. **14 (7)**: 1219 – 1223.
6. Bose, P., B. K. Bezbarua, and D.A. Reckhow. Effect of ozonation on some physical and chemical properties of aquatic natural organic matter. *Ozone Science and Engineering.* 1994, **16**: 89 – 112.
7. Braun, A.M., L. Jakob and E. Oliveros. Advanced oxidation processes - concepts of reactor design. *Aqua.* 1993 (**42**): 166 – 173.

8. Brown, W.H. (1982). Introduction to organic chemistry. WISE. Second edition. USA.
9. Carlson, K. and G. Amy. The formation of filter-removable biodegradable organic matter during ozonation. *Ozone Science and Engineering*. 1997, : 179 - 199.
10. Castellanos, J. (1996) Situación actual y perspectivas del desarrollo tecnológico en la industria de refinación del petróleo. En: Avances tecnológicos en la industria de refinación. Vol. I. Instituto Mexicano del Petróleo. México.
11. Cruz C., J. Evaluación estadística del proceso de oxidación avanzada  $O_3$ /luz ultravioleta en la degradación de estándares de KHP y muestras de agua residual. Tesis de Licenciatura en Química Industrial. Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ciencias Químicas. Mayo de 2000.
12. Cunningham, W. And B. Woodworth. 1999. Environmental science. McGraw-Hill. Fifth edition. USA.
13. Chin, K., K. Fouhy and T. Kamiya. Advanced oxidation mission: search and destroy. *Chemical Engineering*. 1997, **104** (7): 39 – 43.
14. Demirci, S., B. Erdogan and R. Ozcimder. Wastewater treatment at the petroleum refinery, Kirikkale, Turkey using some coagulants and turkish clays as coagulant aids. *Wat. Res.* 1998, **32** (11): 3495 – 3499.
15. Dzenzel, J., J. Theurich and D.W. Bahnemann. Formation of nitroaromatic compounds in advanced oxidation processes: photolysis versus photocatalysis. *Environ. Sci. Technol.* 1999, **33**: 294 – 300.

16. Fang, H. Y., M. S. Chou and C. W. Huang. Nitrification of ammonia-nitrogen in refinery wastewater. *Wat. Res.* 1993, **27 (12)**: 1761 – 1765.
17. Fritz, J.S. y G.H. Schenk. (1979) *Química Analítica Cuantitativa*. Limusa. México.
18. Garrett, R. M., I. J. Pickering, C. E. Haith, and R. C. Prince. Photooxidation of Crude Oils. *Environ. Sci. Technol.* 1998, **32**: 3719 – 3723.
19. Glaze, W.H., Kang, J.W. and Chapin, D.H. The Chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science and Engineering*. 1987, **9(4)**: 335-342.
20. Goel, S., R. M. Hozalski, and E.J. Bouwer. Biodegradation on NOM: effect of NOM source and ozone dose. *Journal AWWA*. 1995, **87(1)**: 90 – 105.
21. Guida, J.W. and D.E. Fruge. Improve wastewater treatment. *Hydrocarbon Processing*. August 1995, **74 (8)** : 55 – 60.
22. Gulyas, H. and M. Reich. Organic compounds at different stages of a refinery wastewater treatment plant. *Wat. Sci. Tech.* 1995, **32 (7)**: 119 – 126.
23. Harte, J., Holdren, C., Schneider, R., Shirley, C. (1995) *Guia de las Sustancias Contaminantes*. Grijalbo. México.
24. Hoigné, J. Characterization of Water Quality Criteria for Ozonation Processes. Part I: Minimal set of analytical data. *Ozone Science and Engineering*. 1994, **16**: 113 – 120.



25. Hölf, C., G. Sigl, O. Specht, I. Wurdack and D. Wabner. Oxidative degradation of AOX and COD by different advanced oxidation processes: a comparative study with two samples of a pharmaceutical wastewater. *Wat. Sci. Tech.* 1997, **35 (4)**: 257 – 264.
26. Horn, R.J., J.B. Straughton, P. Dyer-Smith and D.R. Lewis. Criteria for the selection of the feed gas for ozone generation. *Ozone Science and Engineering.* 1996, **18**: 57 – 71.
27. Hu, Szu-Tsong and Yue-Hwa Yu. Preozonation of chlorophenolic wastewater for subsequent biological treatment. *Ozone Science and Engineering.* 1994, **16**: 13 - 28.
28. Huesemann, M. H., K.O. Moore and R.N. Johnson. The fate of BDAT polynuclear aromatic compounds during biotreatment of refinery API oil separator sludge. *Environmental Progress.* 1993, **12(1)**: 30 – 37.
29. Hunt, J. Oxidation: materials and methods. *Water Conditioning and Purification*, June 1998: 42 – 47.
30. Irvin, G. (1978) *Modern cost-benefit methods.* Macmillan Press. Great Britain.
31. Jones, D.S. (1995) *Elements of Petroleum Processing.* John Wiley & Sons. Great Britain.
32. Kean Chin, K. Evaluation of treatment efficiency of processes for petroleum refinery wastewater. *Wat. Sci. Tech.* 1994, **29(8)**: 47 – 50.
33. Kim, R.P. Ozone: technological advances mean lower costs and better efficiency for customers. *Water Conditioning and Purification.* 1998 : 90-93.

34. Laidler, K. J. y J. H. Meiser. (1995) Fisicoquímica. CECSA. México.
35. Lin, S.H. and C.F. Peng. Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge. *Wat. Res.* 1996, **30 (3)**: 587 – 592.
36. Luck, F., M. Djafer, N. Karpel Vel Leitner, B. Gombert and B. Legube. Destruction of pollutants in industrial rinse waters by advanced oxidation processes. *Wat. Sci. Tech.* 1997, **35 (4)**: 287 – 292.
37. Mansilla, H. D., M. C. Yeber, J. Greer, J. Rodríguez and J. Baeza. Homogeneous and heterogenous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. *Wat. Sci. Tech.* 1997, **35 (4)**: 273 – 278.
38. Masschelein, W.J. Ozone generation: use of air, oxygen or air simpsonized with oxygen. *Ozone Science and Engineering.* 1998, **20**: 191 – 203.
39. Masten S.J., M. Shu, M. J. Galbraith and S. H.R. Davies. Oxidation of chlorinated benzenes using advanced oxidation processes. *Hazardous Waste and Hazardous Materials.* 1996, **13 (2)**: 265 – 282.
40. Metcalf and Eddy. (1991) *Wastewater Engineering. Treatment, disposal and reuse.* McGraw-Hill. Singapore.
41. Meyers, R. A. (1997) *Hanbook of Petroleum Refining Processes.* 2<sup>th</sup>. Ed. McGraw-Hill. USA.
42. Miller, J.C. y J.N. Miller. (1993) *Estadística para química analítica.* 2a. edición. Addison-Wesley Iberoamericana. Estados Unidos.

43. Mokrini, A., D. Ousse and S. Esplugas. Oxidation of Aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide. *Wat. Sci. Tech.* 1997, **35** (4): 95 – 102.
44. Montgomery, D.C. (1991) *Diseño y análisis de experimentos*. Grupo Editorial Iberoamérica. México.
45. Muruais L., J. Y R. Fernández A. (1978) *Impacto Ambiental*. Refinería de Petróleo y Fábrica de Pasta de Papel. CIFCA. España.
46. Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (Diario Oficial de la Federación, 6 de enero de 1997).
47. Norma Oficial Mexicana NOM-003-ECOL-1993, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de agua residuales a cuerpos receptores, provenientes de la industria de refinación de petróleo y petroquímica (Diario Oficial de la Federación, 18 octubre de 1993).
48. Norma Oficial Mexicana NOM-052-ECOL-1993, que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente (Diario Oficial de la Federación, 22 de octubre de 1993).
49. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, “Salud ambiental, agua para uso y consumo humano – límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización” (Diario Oficial de la Federación, 15 de agosto 1994).

50. Oil and Gas Journal (Ed). Latest coker designs increase liquid yields, reduce emissions. Oil and Gas Journal. 1993, **91 (45)**: 82 – 87.
51. Ortega, G. Desinfección de agua residual con luz ultravioleta. Teorema. 2000, **26**: 8 – 9.
52. Perkowski, J., L. Kos, S. Ledakowicz. Application of ozone in textile wastewater treatment. Ozone Science and Engineering. 1996, **18**: 73 - 85.
53. Perry, R.H, D.W. Green y J.O. Maloney. (1992) Manual del Ingeniero Químico. McGraw-Hill, México.
54. Peyton, G. R. y W. Glaze. Destruction of pollutants in water with ozono in combination with ultraviolet radiation. Environ. Sci. Technol. 1988, **22(7)**: 761 – 767.
55. Pine, S.H., J.B. Hendrickson, D.J. Cram y G.S. Hammond. (1988) Química Orgánica. 4a. Edición. McGraw Hill. México.
56. Preis, S., S. Kamenev, J. Kallas and R. Munter. Advanced oxidation processes against phenolic compounds in wastewater treatment. Ozone Science and Engineering. 1995, **17**: 399 – 418.
57. Quintanilla, P.(1975) Evaluación económica de un parque industrial: un análisis costo-beneficio. Tesis de Licenciatura en Economía. Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Economía.
58. Rajendra D. P., M. S. Chandrakanth, G.L. Amy, J.T. Gramith and D.W. Ferguson. Ozone versus ozone/peroxide induced particle destabilization and aggregation: a pilot study. Ozone Science and Engineering. 1995, **17**: 25 - 51.

59. Rodgers, G.E. (1995) *Química Inorgánica*. McGraw-Hill. España.
60. Sax, N.I. and R.J. Lewis. (1989) *Dangerous Properties of Industrial Materials*. 7<sup>th</sup> edition. Van Nostrand Reinhold, Melbourne. US EPA.
61. Schmitt, R.E., H. Klee and D.M. Sparks. Using relative risk analysis to set priorities for pollution prevention at a petroleum refinery. *Advances in Chemical Engineering*. 1998, **vol. 24**: 329 – 399.
62. Singer, P.C. Assessing ozonation research needs in water treatment. *Journal AWWA*, october 1990: 78 – 88.
63. Snoeyink, V.L. y D. Jenkins. (1997) *Química del Agua*. Limusa. México.
64. Stevens, S. and B. W. Dussert. Destroy Organics on the spot. *Chemical Engineering*. 1997, **104 (10)**: 223.
65. Strauss, W. y S.J. Mainwaring. (1995) *Contaminación del aire. Causas, efectos y soluciones*. Trillas. México.
66. Tobiason, J.E., J.K. Edzwald, O.D. Schneider, M.B. Fox and H.J. Dunn. Pilot study of the effects of ozone and PEROXONE on in-line direct filtration. *AWWA*. December 1992: 73 – 94.
67. Töws, I., G. Albers, H. Gulyas, H.-P. Eickjoff, M. Reich and I. Sekoulov. Identification of trace organics in a treated lubricating oil refinery wastewater. *Wat. Sci. Tech*. 1994, **29 (9)**: 187 – 194.

68. Trapido, M. Y. Veressinina and R. Munter. Advanced oxidation processes for degradation of 2,4-dichlo and 2,4-dimethylphenol. *Journal of Environmental Engineering*. August 1998: 690 – 693.
69. Tuhkanen, T.A., T.K. Kainulainen, T.K. Vartiainen and P.J. Kalliokoski. The effect of preozonation, ozone/hydrogen peroxide treatment, and nanofiltration on the removal of organic matter from drinking water. *Ozone Science and Engineering*. 1994, **16**: 367 – 383.
70. Tyagi, R.D., F.T. Tran and A.K.M.M. Chowdhury. Biodegradation of petroleum refinery wastewater in a modified rotating biological contactor with polyurethane foam attached to the disks. *Wat. Res.* 1993, **27 (1)** : 91 – 99.
71. USEPA. 1998. Sector Notebook project: petroleum refining. USA: EPA.
72. Vega de Luyper, J.C. (1999) Manejo de residuos de la industria química y afín. 2ª edición. Alfaomega y Universidad Católica de Chile. México.
73. Villarreal, A. (1991) Notas sobre diseño estadístico de experimentos. DEPMI. UNAM.
74. Von Gunten, U., A. Bruchet and E. Costentin. Bromate formation in advanced oxidation processes. *AWWA*. June 1996, **88 (6)**: 53 – 65.
75. Watkins, B.D., S. M. Hengemuehle, H.L. Person, M.T. Yokoyama and S.J. Masten. Ozonation of swine manure wastes to control odor and reduce the concentrations of pathogens and toxic fermentation metabolites. *Ozone Science and Engineering*. 1997, **19**: 425 - 437.

76. Willberg, D.M., P.S. Lang, R.H. Höchemer, A. Kratel and M.R. Hoffmann. Degradation of 4-Chlorophenol, 3,4-Dichloroaniline, and 2,4,6-Trinitrotoluene in an Electrohydraulic Discharge Reactor. *Environ. Sci. Technol* 1996, **30** : 2526-2534.

## PÁGINAS WEB CONSULTADAS

URL	NOMBRE DE LA PÁGINA
<a href="http://www.nccnsw.org.au/member/tec/project/tcye/tox/Benzene.html">http://www.nccnsw.org.au/member/tec/project/tcye/tox/Benzene.html</a>	The Nature Conservation Council of NSW
<a href="http://www.qrc.com/hhmi/science/labsafe/lcsstxt/lcsstx14.htm">http://www.qrc.com/hhmi/science/labsafe/lcsstxt/lcsstx14.htm</a>	QRC Division of Macro International
<a href="http://www.eig.com/smos/smo98063.htm">http://www.eig.com/smos/smo98063.htm</a>	Eagle Insurance Company
<a href="http://www.camd.lsu.edu/msds/b/Benzene.htm#toxicity">http://www.camd.lsu.edu/msds/b/Benzene.htm#toxicity</a>	Camd Home
<a href="http://www.nccnsw.org.au/member/tec/project/tcye/tox/Xylenes.html">http://www.nccnsw.org.au/member/tec/project/tcye/tox/Xylenes.html</a>	The Nature Conservation Council of NSW
<a href="http://www.nccnsw.org.au/member/tec/project/tcye/tox/Napthalene.html">http://www.nccnsw.org.au/member/tec/project/tcye/tox/Napthalene.html</a>	The Nature Conservation Council of NSW
<a href="http://www.epa.gov/ttn/uatw/htl/ef/naphthal.html">http://www.epa.gov/ttn/uatw/htl/ef/naphthal.html</a>	Environmental Protection Agency
<a href="http://www.seltz.com.py/html/los_beneficios_del_ozono.html">http://www.seltz.com.py/html/los_beneficios_del_ozono.html</a>	Seltz SA – Home Page
<a href="http://www.chilnet.cl/interozone/tratam~1.htm#aplica">http://www.chilnet.cl/interozone/tratam~1.htm#aplica</a>	Chile Business Directory Guía de Empresas Chilenas
<a href="http://webs.satlink.com/usuarios/u/unitek/uv.htm">http://webs.satlink.com/usuarios/u/unitek/uv.htm</a>	Advance
<a href="http://gwrp.cciw.ca/internet/bioremediation/bioremediation_archive/1997/msg01030.html">http://gwrp.cciw.ca/internet/bioremediation/bioremediation_archive/1997/msg01030.html</a>	Environment Canada



URL	NOMBRE DE LA PÁGINA
<a href="http://www.futura-petroleum.com/envn.htm">http://www.futura-petroleum.com/envn.htm</a>	Futura Petroleum Limited Home Page
<a href="http://es.epa.gov/oeca/sector/sectornote/pdf/petrefsnpt2.pdf">http://es.epa.gov/oeca/sector/sectornote/pdf/petrefsnpt2.pdf</a>	Enviromental Protection Agency
<a href="http://www.ncedr.org/tools/othertools/costbenefit/lead.htm">http://www.ncedr.org/tools/othertools/costbenefit/lead.htm</a>	National Center for Environmental Decision
<a href="http://www.cnie.org/nle/rsk-4.html">http://www.cnie.org/nle/rsk-4.html</a>	National Council for Science and the Environment (NCSE)
<a href="http://www.epa.gov/OGWD/sdwa.html">http://www.epa.gov/OGWD/sdwa.html</a>	Enviromental Protection Agency

# **ANEXOS**

**A.1 HOJAS DE SEGURIDAD DE LOS REACTIVOS UTILIZADOS**

**A.2 MATERIAL Y EQUIPO UTILIZADOS**

**A.3 CURVAS DE CALIBRACIÓN**

## A.1 COMPUESTOS AROMÁTICOS

### BENCENO

Número CAS: 71-43-2

Formula molecular:  $C_6H_6$

Carcinógeno: categoría 1 (carcinógeno humano confirmado)

Características peligrosas: solvente, flamable, tóxico.

Código de almacenamiento: rojo

Normas:

OSHA PEL:TWA 1 ppm/8H

Australianas

TWA: 5 ppm o 16 mg/m<sup>3</sup>

Código de peligrosidad de acuerdo a la NFPA:

Inflamabilidad: 3

Efectos en la Salud: 2

Reactividad: 0

### FENOL

Número CAS: 71-43-2

Formula molecular:  $C_6H_6O$

Carcinógeno: categoría 1 (carcinógeno humano confirmado)

Características peligrosas: corrosivo, tóxico.

Código de almacenamiento: blanco

Normas:

OSHA PEL:TWA 1 ppm/8H

Australianas

TWA: 5 ppm o 16 mg/m<sup>3</sup>

Código de peligrosidad de acuerdo a la NFPA:

Inflamabilidad: 2

Efectos en la Salud: 3

Reactividad: 0

## **XILENO**

Número CAS: 108-95-2

Fórmula molecular:  $C_8H_{10}$

Características peligrosas: Solvente, irritante, inflamable.

Código de almacenamiento: rojo.

Código de peligrosidad de acuerdo a la NFPA:

Inflamabilidad: 3

Efectos en la Salud: 2

Reactividad: 0

## **TOLUENO**

Número CAS: 108-88-3

Formula molecular:  $C_7H_8$

Carcinógeno: no clasificable

Características peligrosas: solvente, flamable, irritante.

Código de almacenamiento: rojo

Normas:

OSHA PEL: TWA 200 ppm; CL 300.

Australianas

TWA: 100 ppm o  $377 \text{ mg/m}^3$

STEL: 150 ppm o  $565 \text{ mg/m}^3$

Código de peligrosidad de acuerdo a la NFPA:

Inflamabilidad: 3

Efectos en la Salud: 2

Reactividad: 0

## NAFTALENO

Número CAS: 91-20-3

Formula molecular: C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>

Carcinógeno: Grupo D (no clasificable como carcinogénico humano).

Características peligrosas:

Código de almacenamiento: rojo

Normas:

OSHA PEL:TWA 10 ppm

Australianas

TWA: 10 ppm o 52 mg/m<sup>3</sup>

STEL: 15 ppm o 79 mg/m<sup>3</sup>

Código de peligrosidad de acuerdo a la NFPA:

Inflamabilidad: 2

Efectos en la Salud: 2

Reactividad: 0

### *NOTAS:*

#### Código de almacenamiento:

Rojo: flamable, guardar en area apartada de reactivos flamables.

Azul: peligroso para la salud. Tóxico si es inhalado, ingerido o absorbido a través de la piel.

Amarillo: reactivo y oxidante. Puede reaccionar violentamente con aire, agua y otras sustancias. Almacenar lejos de materiales flamables y combustibles.

Blanco: corrosivo, puede dañar piel, ojos, membranas mucosas. Almacenar lejos de reactivos catalogados con código rojo, amarillo y azul.

Código de peligrosidad de acuerdo a la NFPA (National Fire Protection Association):

Donde:        A: Inflamabilidad  
                  B: Efectos en la salud  
                  C: Reactividad

Niveles mencionados para inflamabilidad:

- 2 ⇒ Debe ser calentado moderadamente o expuesto a altas temperaturas antes de su ignición.
- 3 ⇒ Capaz de detonar o explotar pero requiere de una fuente fuerte iniciadora o calentarse en confinamiento.

Niveles mencionados para efectos en la salud:

- 2 ⇒ Exposición intensa o continua puede causar incapacidad temporal o posible daño residual.
- 3 ⇒ Exposiciones cortas pueden causar serios daños temporales o permanentes.

Niveles mencionados para reactividad:

- 0 ⇒ Estable incluso bajo exposición al fuego.

## A.2 MATERIAL Y EQUIPO

### 1. Saturación con ozono

Vaso precipitado 2 l  
Generador ozono  
Agua destilada  
Potenciómetro (para milivoltaje)  
Agitador de vidrio

### 2. Generación de nitratos

Matraces aforados 50 ml y 1 l  
Acido sulfúrico concentrado  
Hidróxido de sodio 10% p/v

#### Nitratos

Electrodo selectivo para nitratos modelo 9707 ionplus, Fa. Orion  
Medidor pH/ISE modelo 290, Fa. Orion  
Estándar 1000 ppm como Nitrógeno  
Ajustador de fuerza iónica para determinación de nitratos  
Solución para electrodo de referencia, Fa. Orion  
Solución conservadora (ácido bórico 1M)  
Pipetas 1 ml  
Pipetas volumétricas 25 ml  
Matraces erlenmeyer 125 ml  
Agitadores magnéticos  
Parilla magnética

#### Amonio (de acuerdo al APHA)

Tetracetato de etilendiamina disódica dihidratada

Hidróxido de sodio

Yoduro de mercurio

Yoduro de potasio

Cloruro de amonio anhidro

Frasco de borosilicato

Potenciómetro 290A, Fa. Orion

Espectrofotómetro UV-Visible Cintra 5, Fa. GBC Scientific Equipment

Celdas de cuarzo

Matraces erlenmeyer 50 y 100 ml

Pipetas 1, 5 y 10 ml

Pipetas volumétricas 25 y 50 ml

### **3. Volatilización de aromáticos**

Benceno grado ACS, Fa. Hach

Fenol grado ACS, Fa. Fisher

Xileno grado ACS, Fa. Fisher

Naftaleno grado ACS, Fa. Fisher

Nitrógeno comprimido

Manómetro

Vaso precipitado 2 L

Espectrofotómetro UV-Visible Cintra 5, Fa. GBC Scientific Equipment

Celdas de cuarzo

Solución limpiadora de celdas

Picetas

Pipetas de 2 y 5 ml

### **4. Proceso de oxidación**

Benceno grado ACS, Fa. Hach

Fenol grado ACS, Fa. Fisher



Naftaleno grado ACS, Fa. Fisher  
Xileno grado ACS, Fa. Fisher  
Acido sulfúrico concentrado  
Hidróxido de sodio 10% p/v  
Reactor fotoquímico  
Generador de ozono mod. S.1.2,000 HF, Fa. Solzaid  
Equipo refrigerante CFT-75, Fa. Neslab  
Lámpara de mercurio  
Potenciómetro 290A, Fa. Orion  
Mangueras de teflón  
Agitador de vidrio  
Pipetas 1, 5 y 10 ml  
Matraces erlenmeyer 250 ml

**DBO<sub>5</sub>** (de acuerdo a la norma y al APHA)

Agua de dilución  
Sulfato de magnesio  
Cloruro de calcio  
Cloruro de hierro (III)  
 $\text{KH}_2\text{PO}_4$   
Fosfato de potasio dibásico anhidro  
Fosfato de sodio dibásico heptahidratado  
Fosfato de potasio monobásico  
Botellas para DBO  
Incubadora  
Medidor de oxígeno disuelto modelo 862, Fa. Orion  
Aire comprimido  
Botellas plástico 4 l  
Pipetas 5 y 10 ml  
Agua destilada

**DQO (Técnica de manganeso III de acuerdo a Hach)**

Viales con reactivo para DQO Manganeso III, Hach

Agua deionizada

Reactor para DQO, Fa. Hach

Espectrofotómetro DR/2010, Fa. Hach

### A.3 CURVAS DE CALIBRACIÓN

Las curvas de calibración requeridas para la cuantificación de compuestos se prepararon por el procedimiento habitual. Las concentraciones de las muestras se ajustaron de tal forma que se pudiera asegurar una lectura de adsorbancia entre 0.12 y 1.0 (Fritz y Schenk, 1979). Además se verificaron estadísticamente los ajustes de las gráficas, y se cuidó de únicamente interpolar las muestras problema (Miller y Miller, 1993).

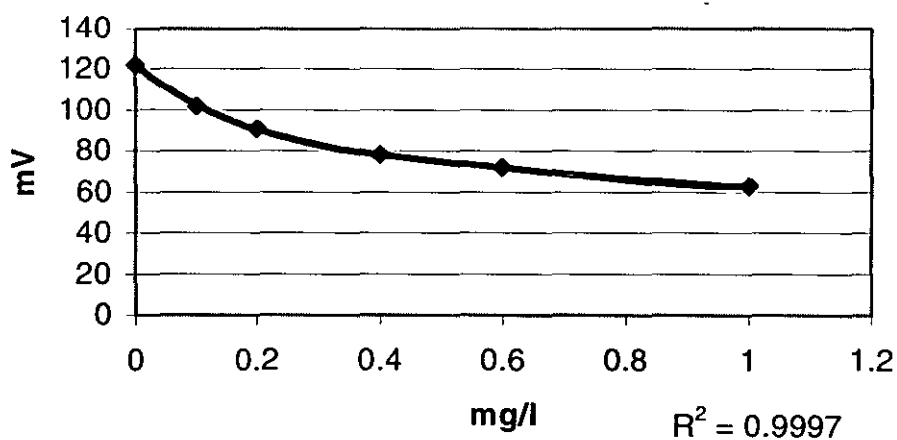


Figura A1. Curva de calibración para iones nitrato.

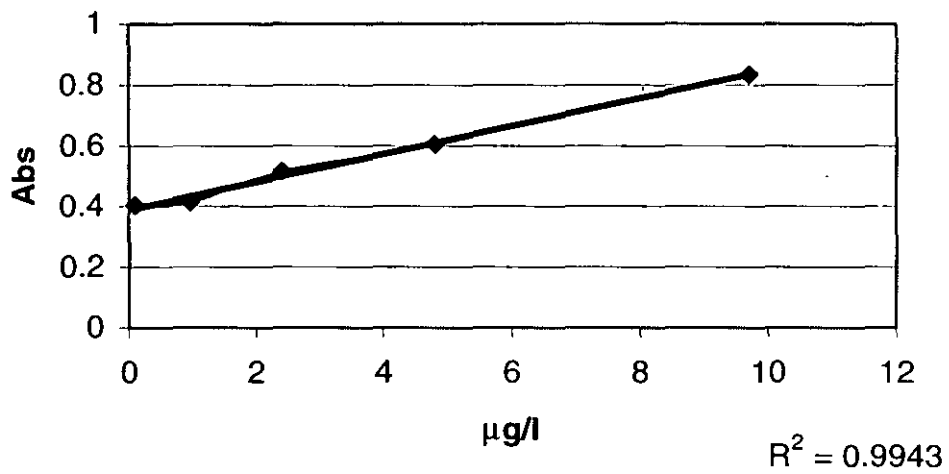


Figura A2. Curva de calibración para benceno

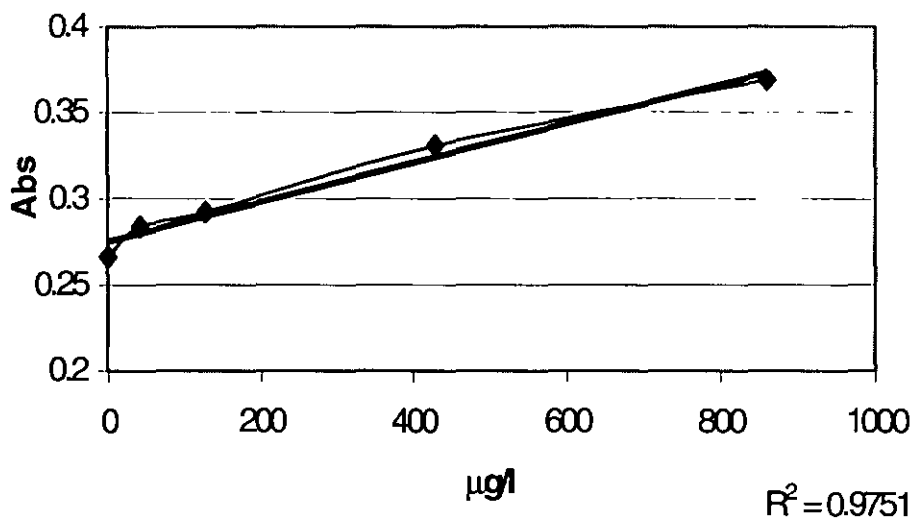


Figura A3. Curva de calibración para xileno

#### A.4 VALORES NETOS DE DBO<sub>5</sub> PARA OXIDACIÓN EN MEZCLA COMPUESTOS DE AROMÁTICOS.

La tabla muestra los datos de DBO<sub>5</sub> promedio expresados en mg/l., con estos datos se trabajó para estimar los cambios relativos en la DBO<sub>5</sub> de la sección 3.4.

Tiempo	O <sub>3</sub>	UV
0	25.2	23.6
10	25.4	23.9
20	25.3	24.2
30	25.7	25.1
40	26.1	25.5
50	26.3	25.8
60	26.5	26.2
70	26.7	26.4
80	26.8	26.6

**A.5 RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA GENERACIÓN DE  
BIODEGRADABILIDAD EN UNA MEZCLA DE  
COMPUESTOS AROMÁTICOS.**

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos en el laboratorio empleados en la sección 3.5. Los datos reportados para DQO y DBO<sub>5</sub> son promedios.

Condiciones	DQOi (mg/l)	DQOf (mg/l)	DBOi (mg/l)	DBOf (mg/l)	Biodeg.i	Biodeg.f	Cambio en Biod.
4/uv	90	80	31.8	31.5	0.35333	0.39375	1.114386792
4/uv	90	85	31.8	31.2	0.35333	0.36706	1.038845727
4/uv	90	81	31.8	31.5	0.35333	0.38889	1.100628931
7/uv	90	85	31.8	31.2	0.35333	0.36706	1.038845727
7/uv	90	85	31.8	31.5	0.35333	0.37059	1.048834628
7/uv	90	85	31.8	31.6	0.35333	0.37176	1.052164262
10/uv	90	80	31.8	30.8	0.35333	0.385	1.089622642
10/uv	90	81	31.8	29.4	0.35333	0.36296	1.027253669
10/uv	90	82	31.8	31.5	0.35333	0.38415	1.087206627
4/o3-uv	90	46	31.8	29.1	0.35333	0.63261	1.790401969
4/o3-uv	90	50	31.8	31.5	0.35333	0.63	1.783018868
4/o3-uv	90	46	31.8	28.2	0.35333	0.61304	1.735028712
7/o3-uv	90	48	31.8	29.4	0.35333	0.6125	1.733490566
7/o3-uv	90	50	31.8	31.3	0.35333	0.626	1.771698113
7/o3-uv	90	49	31.8	31.5	0.35333	0.64286	1.819407008
10/o3-uv	90	47	31.8	29.8	0.35333	0.63404	1.794460056
10/o3-uv	90	48	31.8	32.8	0.35333	0.68333	1.933962264
10/o3-uv	90	46	31.8	32.5	0.35333	0.70652	1.999589828

Nota: i = inicial.  
f = final.