



TRATAMIENTO DE EFLUENTE PETROLERO MEDIANTE OXIDACIÓN NO FOTOQUÍMICA Y FOTOQUÍMICA SOLAR, EMPLEANDO LODOS ROJOS COMO CATALIZADOR

Received 09 27 2021
Accepted 12 20 2021
Published 12 30 2021

Vol. 38, No.5, pp. 209-222, Nov./Dec.2021
Revista Boliviana de Química

38(5), 209-222, Nov./Dec. 2021
Bolivian Journal of Chemistry
DOI: 10.34098/2078-3949.38.5.3



Full original article

Peer-reviewed

Guillermo Centeno-Bordones^{1,*}, Henry Labrador-Sánchez²

¹Centro de Investigaciones en Ambiente, Biología y Química, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela. gcenteno1@uc.edu.ve

²Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD), Dpto. de Química, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela. hljadrad@uc.edu.ve

Keywords: *Advanced oxidation processes, red sludge, Fenton-like, photoFenton-like, photocatalysis, sour waters, design of experiments.*

Palabras clave: *Procesos de oxidación avanzada, lodos rojos, Fenton-like, fotoFenton-like, fotocatalisis, aguas agrias, Diseño de Experimentos.*

ABSTRACT

In this research, the degradation of petroleum wastewater originated from the process of experimental improvement of heavy and extra-heavy crude oil was studied, through advanced oxidation processes (AOP). The sour water sample was characterized by measuring the pH, conductivity, turbidity and Chemical Oxygen Demand (COD) using the HACH DR2010 method; The concentration of Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) was determined through the ultraviolet fluorescence (UVF) technique Sitelab: EDRO: 16. The chloride concentration was determined according to Standard Methods 4500 (1995). Induced Plasma Mass Spectroscopy (ICP-MS) was applied for the determination of metals and the concentration of sulfides by means of the ASTM D4658-03 standard. Identification of organic species was performed by mass coupled gas chromatography (GC-MS). Non-photochemical (Fenton-like) and solar photochemical (photoFenton-like and solar photocatalysis) reactions were applied with a 2² factorial experiment design with a replica. The treated water was evaluated for its pH, conductivity, COD, TPH and the remaining concentration of hydrogen peroxide. The identification of the ions generated was carried out by means of an Ion Chromatograph (IC). In the non-photochemical reaction, a reduction in COD was obtained by 83.42% and in TPH by 99.92%. For the solar photochemical process, a reduction of 91.16% for COD and 100% for TPH was obtained.



The conversion of sulfide to sulfate in the first technique was 44.73% and the second was 99.99%. There was greater organic oxidation in the solar photochemical reaction, obtaining carbonyls and short-chain carboxylic acids.

*Correspondent autor: gcenteno1@uc.edu.ve

RESUMEN

En esta investigación, se estudió la degradación de aguas residuales petroleras provenientes del proceso de mejoramiento experimental de crudo pesado y extrapesado, mediante procesos de oxidación avanzada (POA). La muestra de agua agria se caracterizó midiendo el pH, conductividad, turbidez y Demanda Química de Oxígeno (DQO) mediante el método HACH DR2010; la concentración de Hidrocarburos Totales de Petróleo (TPH) se determinó a través de la técnica de fluorescencia ultravioleta (UVF) Sitelab:EDRO:16. La concentración de cloruros se determinó según el Standard Methods 4500 (1995). Se aplicó para la determinación de metales Espectroscopia de Plasma Inducido acoplado a Masa (ICP-MS) y la concentración de sulfuros mediante la norma ASTM D4658-03. La identificación de las especies orgánicas mediante cromatografía de gases acoplada a masa (GC-MS). Se aplicaron reacciones no fotoquímicas (Fenton-like) y fotoquímicas solares (fotoFenton-like y fotocatalisis solar) con un diseño de experimento factorial 2^2 con una réplica. Al agua tratada se le determinó pH, conductividad, DQO, TPH y la concentración remanente de peróxido de hidrógeno. La identificación de los iones generados se realizó mediante un Cromatógrafo Iónico (IC). En la reacción no fotoquímica se obtuvo una reducción de la DQO en un 83,42 % y en el TPH de 99,92%. Para el proceso fotoquímico solar se obtuvo una reducción del 91,16% de DQO y 100% para TPH. La conversión de sulfuro a sulfato en la primera técnica fue de 44,73% y la segunda en 99,99 %. Hubo mayor oxidación orgánica en la reacción fotoquímica solar obteniéndose carbonilos y ácidos carboxílicos de cadena corta.

INTRODUCCIÓN

Alrededor del mundo existe una amplia gama de contaminantes, que están siendo estudiados en medio acuoso, entre los que se incluyen pesticidas, productos farmacéuticos, drogas ilícitas, compuestos de cuidado personal, surfactantes, aditivos industriales y subproductos, retardantes de llama, aditivos alimentarios, efluentes petroleros con compuestos orgánicos de distintos tipos [1]. Muchos de los cuales, por sus concentraciones, no son eliminados eficazmente con los tratamientos de agua convencionales causando un impacto en la salud humana y el medioambiente [2, 3].

En Venezuela existe un problema de contaminación ambiental en los ríos y lagos de las regiones urbanizadas e industrializadas del país, esto se debe a que no se da un tratamiento adecuado a las aguas residuales de distintos tipos, con especial énfasis de la industria petrolera y petroquímica, conduciendo a los investigadores a realizar estudios para solucionar el problema, mediante la búsqueda de una forma eficiente y rentable para la remediación, inmovilización y mineralización de estos compuestos contaminantes en los tratamientos de aguas.

Un caso particular, son los efluentes de refinación petrolera conocidas como aguas agrias o amargas, que se producen en las diferentes etapas del mejoramiento de crudos pesados y extrapesado. El vapor de agua es utilizado en las refinerías como un medio de despojamiento en diferentes procesos de mejoramiento; refinación de crudos como craqueo catalítico, coquificación retardada, viscoreducción o hidrotratamiento [4,5]. El vapor es condensado en presencia de hidrocarburos, de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y amonio (NH_3), por lo que estos compuestos son sorbidos en el agua. Dichos efluentes generan un problema de envergadura para las plantas de tratamientos, debido a que contienen compuestos que hacen que las muestras de aguas agrias sean una matriz compleja de azufrados orgánicos, nitrogenados, cetonas, aromáticos y compuestos alifáticos. Otras características de las aguas agrias sin tratar, son su elevada reactividad y las dificultades que se consiguen en su caracterización [4].

Es importante resaltar que los mejoradores experimentales de crudos pesados y extrapesados, generan una gran cantidad de este tipo de agua, la cual no cumple con las condiciones paramétricas nacionales de 900 mg/L para la demanda química de oxígeno, 20 mg/L de hidrocarburos totales de petróleo y sulfuros de 2,0 m/L, para ser vertidas en los efluentes de la empresa y ser tratados en las plantas de tratamiento convencionales. Esto ha generado un problema logístico y ambiental para la organización, ya que estas aguas son almacenadas en barriles metálicos como disposición. Este efluente del mejoramiento de crudo pesado se ha convertido en un problema logístico-ambiental de Petróleos de Venezuela, S.A (PDVSA).

El lodo rojo es un desecho metalúrgico que genera un pasivo ambiental en la región sur-oriental venezolana. Éste proviene de las industrias básicas de Guayana, como la Corporación Venezolana de Guayana – Bauxilum (CVG-Bauxilum). Cada año, la industria del aluminio en todo el mundo descarga más de 50 millones de metros cúbicos de residuo conocidos como lodo rojo. En Venezuela, desde 1983 al 2000, CVG-Bauxilum generó una producción de 14

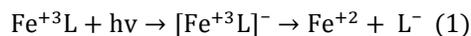


millones de toneladas de lodo rojo, según Galarraga [6]. Actualmente, se estima que más de 35 millones de toneladas de lodo rojo se encuentran almacenadas en los sistemas lagunares de CVG-Bauxilum. Estos residuos según su caracterización fisicoquímica presentan una mezcla de óxidos como: óxido de aluminio, óxido de férrico, óxido de titanio, óxido de manganeso entre otros, algunos de ellos con propiedades catalíticas comprobadas según datos proporcionados por el Centro Nacional de Tecnología Química [7] y Arteaga [8].

Especies utilizadas en catalizadores de procesos de oxidación avanzada [3], los lodos rojos se pueden utilizar como catalizador en la oxidación de compuestos orgánicos contaminantes, siendo una alternativa sustentable, económica y favorable para el ambiente. Tratar las aguas industriales con lodo rojo es una tecnología prometedora para la sorción y la degradación de compuestos contaminantes [9,10]. Esto daría valor agregado a un desecho industrial, que afecta a ecosistemas completos del río Orinoco.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) están basados en la oxidación química o fotoquímica de contaminantes recalcitrantes, que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, fundamentalmente el radical hidroxilo OH^\cdot , especie de gran poder oxidante debido a su elevado potencial óxido-reductor (2,80 V), superado sólo por el flúor [11, 12]. En los POA de oxidación química (no fotoquímicos), la reacción se realiza en ausencia de radiación como Fenton (Fe^{+2}) y Fenton-Like (Fe^{+3}). En los procesos de oxidación avanzada de tipo fotoquímicos, la reacción se lleva a cabo en presencia de radiación UV-Visible, dentro de los que se encuentran las reacciones fotoFenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$), fotoFenton-like ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$) y fotocatalisis (TiO_2) [13].

La Foto-reducción del Fe^{+3} , fotoFenton-Like o tipo fotoFenton, se realiza cuando el Fe^{+3} disuelto sufre foto-reducción a través de una transferencia de carga ligando-metal (TCLM) y los complejos intermediarios generados se disocian, según la reacción (1) donde L se refiere al Ligando, produciendo Fe^{2+} y radicales oxhidrilo.



Por ejemplo, el ligando reactivo es el agua, el producto es un radical hidroxilo, según se muestra en las ecuaciones (2) [11, 13].



El factor energético aplicado a los procesos fotoquímicos es muy importante, debido a que incide directamente en la eficiencia de los POA, en este sentido la radiación solar se convierte en la principal fuente de energía para estas tecnologías. En un estudio realizado [14], se afirma que, en términos generales, en Venezuela existe un potencial de energía solar que puede hacer factible el aprovechamiento del sol como fuente de energía alternativa en el 80 % del país, teniendo en promedio una radiación de 5 kWh/m²día [15], el cual se considera excelente, y en la región norte costera, los valores oscilan entre 6 a 8 kWh/m²día, lo que ubica al país en la categoría premium para el aprovechamiento de la energía solar.

En esta investigación, se estudió la degradación de efluentes petroleros (aguas agrias), provenientes del proceso de mejoramiento de crudo pesado y extrapesado, mediante un proceso de oxidación avanzada solar, utilizando como catalizador el lodo rojo, permitiendo de esta forma promover nuevos enfoques metodológicos dentro de la química moderna como es la química verde, y el aprovechamiento de fuentes alternativas de energía en concordancia con las excelentes potencialidades en energía solar que posee el país.

EXPERIMENTAL

Caracterización de la muestra de aguas agrias

La muestra de agua agría se extrajo de un proceso de mejoramiento de crudos pesados y extrapesados de las plantas de tecnologías experimentales de PDVSA-Intevep. El proceso de caracterización se inició midiendo el pH a través de un pHmetro digital Orión 330 Thermo. La conductividad se midió mediante un multiparámetro WTW Tetracon 325 Cond 197i. La turbidez de la muestra fue mediada con un turbidímetro HACH TL2350 con lámpara de tungsteno. La medición de los sólidos disueltos, suspendidos y totales se realizaron mediante la técnica descrita en el Standard Methods 2540D, (2005) [16]. La medición inicial de Demanda Química de Oxígeno (DQO) se realizó mediante el método HACH DR2010 y la de concentración de Hidrocarburos Totales de Petróleo (TPH) a través de la técnica de fluorescencia ultravioleta (UVF) Sitalab:EDRO:16 descrita por la EPA 8015,(2000) [17]. La concentración de cloruros se midió a través de la técnica argentométrica de Mohr según el Standard Methods 4500 Cl-B, (1995) [18]. La determinación de metales se realizó mediante la técnica de Espectroscopia de Plasma Inducido acoplado a Masa (ICP-MS) según el Método EPA 6020B (revisión 2, Julio 2014) [19] para ello se utilizó un ICP-MS Agilent



Technologies 7500ce con las siguientes características: Frecuencia: 27,12 MHz Potencia RF: máximo 1600 W Antorcha: tipo Fassel. La concentración de sulfuros en la muestra de aguas agrias se realizó utilizando la técnica de estandarización del Na₂S marca Avantor VWR al 98%; y se realizó bajo la norma ASTM D 4658-03 [20]. El electrodo de trabajo utilizado fue un electrodo selectivo a iones sulfuro (Thermo Scientific Orion silver/sulfide electrode), este se conectó a un pH-metro con escala expandible a mV (Thermo Scientific Orion, 5-Star). La determinación de sulfato se realizó con el método HACH -Method 8051. SulfaVer4 -Method USEPA 375.4 [21].

La determinación de las especies orgánicas se realizó mediante cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS) para especies orgánicas complejas, la cual requirió de un tratamiento previo de la muestra para eliminar la fase acuosa. Se aplicó una microextracción fase sólida mediante una pequeña columna C-18 (de polidimetilsiloxano) marca SUPELCO SPME, usándose como agente de activación de la columna Metanol (Merk) y como solvente diclorometano (Sigma Aldrich). La GC-MS se basó en el Método ASTM D5790-95 (2012) [22], ensayo normalizado para medidas de compuestos orgánicos purgables en agua por columna capilar de cromatografía de gases/espectrometría de masa. Se empleó un cromatógrafo de gases: marca Agilent Technologies modelo 6890N.

Diseño de experimentos

La investigación se desarrolló a través de un diseño de experimento (DDE) tipo factorial 2² con una réplica, realizando dos procesos de oxidación avanzada independientes: uno no fotoquímico (Fenton-like) de 4 h de duración en ausencia de luz (a) y otro fotoquímico (fotoFenton-like y fotocatalisis) de 4 h con exposición solar (b), utilizando como factores de entrada del diseño: a.- cantidad de catalizador LRS400 (lodo rojo neutralizado con salmuera de ósmosis inversa mejorada con cloruro de magnesio (Sigma-Aldrich al 98 % y calcinado a 400 °C), b.- cantidad de peróxido de hidrógeno al 30 % (grado analítico marca Eka Nobel), el cual permitió establecer las mejores condiciones para la disminución de la demanda química de oxígeno (DQO) como variable de respuesta (Tabla 1).

Tabla 1. Factores, niveles y codificación del diseño de experimento factorial 2² con una réplica (DDE) para la degradación y fotodegradación del agua agria.

| FACTORES | NIVELES Y CODIFICACIÓN | VARIABLE DE RESPUESTA |
|----------------------------------|--|----------------------------------|
| Cantidad de catalizador (LRS400) | 6 g/L (-1) 8 g/L (1) | |
| Peróxido de hidrógeno | 100 g/L de H ₂ O ₂ al 30% (-1) 133,33 g/L de H ₂ O ₂ al 30% (1) | Demanda Química de Oxígeno (DQO) |

La reacción de oxidación avanzada se llevó a cabo en un balón de tres bocas de volumen 250 mL (cuarzo), conectado a un embudo de adición para la dosificación de peróxido de hidrógeno al 30%, un tubo de enfriamiento para el control de vapores y un termómetro para el seguimiento de la temperatura de reacción, manteniendo una agitación constante a través de un agitador magnético (SLHS-SI Analytics), según configuración propuesta en la Figura 1. La medición de la radiación solar (Wh/m²), se realizó mediante un piromanómetro ISO First Class marca Climatronics Corporation. Las reacciones se realizaron en intervalos de tiempo 4 h de duración, considerando el intervalo de tiempo del cenit solar en las siguientes coordenadas Norte 10°22'03,16" y Este 67°02'38,25" a 1316 msnm, Los Teques, Estado Miranda-Venezuela, entre los meses de Enero a Marzo del 2019. En el caso de las reacciones no fotoquímicas se utilizó el mismo esquema que se muestra en la Figura, pero en ausencia de luz en la campana del laboratorio, cubriendo el balón con papel aluminio.

Caracterización post-reacción del agua agria

Al finalizar las reacciones, se procedió a filtrar el catalizador para separar la fase sólida de la fase líquida del agua agria, envasando el líquido resultante en un vial ámbar sometido a refrigeración en ausencia de luz, y finalmente se realizó el análisis de pH, conductividad, DQO y TPH a todas las corridas del diseño de experimentos. También se determinó la concentración remanente de peróxido de hidrógeno mediante el método yodométrico Metrohm (2019) [23].



A los mejores resultados del DDE, se les determinó la concentración de cloruros mediante el método de Mohr, y la identificación de las especies orgánicas resultantes. Para esto, se realizó el pretratamiento por microextracción en fase sólida (SUPELCO-SPME) mediante el ensayo normalizado para medidas de compuestos orgánicos purgables en agua, por columna capilar de cromatografía de gases/espectrometría de masa (GC-MS). La identificación de los iones generados en los mejores resultados se realizó mediante Cromatografía Iónica (IC) Professional 850 de Metrohm con sistema de ultrafiltración, y un detector de conductividad en supresión química secuencial y detector amperométrico de pulsos (PAD).



Figura 1. Montaje experimental para la fotodegradación de aguas agrias petroleras utilizando lodo rojo CVG-Bauxilum neutralizado y calcinado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del agua agría petroleras

Las técnicas de análisis aplicadas a las aguas agrias de PDVSA-Intevep se pueden apreciar en la Tabla 2, donde se observa que la DQO fue de 18100 mg/L y la concentración de TPH fue 99 ppm. Estos valores son una referencia de la cantidad de materia orgánica en el agua, siendo este valor 3010 % mayor que un agua agría brasileña [24], esto debido a que los petróleos brasileños son de mayor densidad establecido por el Instituto Americano del Petróleo (API) y necesitan un menor tratamiento para ser introducidos en los procesos de refinación [4]. El valor de conductividad en el agua agría, está relacionado a la cantidad de sales presentes en las aguas connatas (aguas de formación) o al contenido salino del petróleo. Las aguas connatas no pueden ser eliminadas por completo del crudo en el proceso de desalación, lo que podría deberse a la cantidad de sales contenidas en el petróleo debido a sus características de formación, en cuanto a que provienen de petróleos marinos severamente biodegradados, tal y como sostiene Alboudwarej et al [25].

En el agua agría se determinó una cantidad considerable de sólidos suspendidos y totales, siendo la mayoría de ellos compuestos orgánicos precipitables y azufre (S_8), esto a su vez guarda relación con el valor de turbidez en la muestra. La cantidad de metales presentes fueron determinados mediante ICP, donde se observó que la concentración de los metales de transición es de 1 ppm. Adicionalmente, se obtuvo metales característicos asociados al petróleo venezolano de la faja petrolífera del Orinoco (FPO), como el vanadio, manganeso y hierro [26]. También se determinó que existe una mayor cantidad de metales alcalinos y alcalinotérreos, típicos de la litología arenosa de la zona, y de la composición de sales presentes en las aguas connatas como: el potasio, sodio, calcio y magnesio. Esta cantidad de minerales presentes en la litología de la FPO van a justificar la presencia de los metales determinados mediante la técnica analítica [27]. El pH presente en las muestras fue de 10,5 esto debido a que el vapor condensado arrastra amonio y amoniaco [4].

**Tabla 2.** Caracterización del agua agria mediante diferentes técnicas.

| Técnica analítica | Valor |
|---------------------|--------------------------------------|
| DQO | 18100 ± 1 ppm |
| TPH | 99,000 ± 0,001 ppm |
| pH | 10,50 ± 0,01 |
| Conductividad | 2,80 ± 0,1 µS/C |
| Turbidez | 35,99 ± 0,01 NTU |
| Sólidos Disueltos | 7878 ± 1 ppm |
| Sólidos Suspendidos | 7476 ± 1 ppm |
| Sólidos Totales | 15354 ± 1 ppm |
| Cloruros | 86,01 ± 8,60 ppm |
| Sulfato | 1,19 ± 0,010% |
| Metales por ICP-MS | Ni, V, Mo, Cu, Mn, Fe : 1 ± 0,05 ppm |
| | Ca: 5,26 ± 0,05 ppm |
| | K: 612,00 ± 0,05 ppm |
| | Mg: 3,96 ± 0,05 ppm |
| | Na: 142,00 ± 0,05 ppm |

En la Tabla 3, se observan las especies orgánicas identificadas en el agua agria, tales como tioles, nitrogenados, cetonas, aromáticos y alifáticos, los cuales están estrechamente relacionados con la cantidad de DQO y TPH medidos a la muestra. La presencia de compuestos orgánicos en el agua agria se debe a que el vapor es condensado en presencia de hidrocarburos en los diferentes procesos de mejoramiento [5]. Las pirrolinas encontradas en las aguas agrias puede deberse mayormente a especies policíclicas propias de los asfaltenos de crudos con alto contenido de nitrógeno (N) y oxígeno (O), y en especial el nitrógeno que se encuentra como parte de los conjuntos aromáticos [28]. La identificación de compuestos fenólicos en las aguas agrias supone que son generadas en las unidades de coquificación retardada, viscoreducción o hidrotreamiento que se caracterizan por un elevado contenido de fenoles [5, 27].

Tabla 3. Determinación de compuestos orgánicos en mezclas complejas por GC/MS.

| Procedencia de la Muestra | Grupo Funcional | Compuestos |
|--------------------------------|---------------------|---|
| Planta Piloto PDVSA-Intevep | Azufrados orgánicos | Metanotiol, etanotiol |
| | Nitrogenados | Pirrolina, dimetil-pirrolina, Propanonitrilo, o-amino-tolueno, 2,4- dimetil-piridina, dimetil-pirrol, 1,2,3-trimetil-pirrol. |
| | Cetonas | Acetona, butanona |
| | Aromáticos | Fenol |
| | Otros | 2-etil-1-octeno, 2,3-dimetil- hexeno. |

El azufre está presente en el gas natural y el crudo de la FPO en forma de sulfuro de hidrogeno (H_2S), y formando compuestos orgánicos azufrados como tioles o mercaptanos [27]. Una forma de eliminar este compuesto del proceso de refinación, es mediante la condensación de vapor, el cual arrastra el sulfuro de hidrogeno (H_2S) y es sorbido en el agua [4]. Como se observa en la Tabla 4, la concentración de sulfuro de las muestras de agua agria está en un promedio de 2,40 % de S^{-2} , es decir, 24000 ppm. La concentración de H_2S disuelto en el agua es debido a la cantidad de azufre contenido en el petróleo pesado y extrapesado de la FPO, siendo ésta una de las características principales de este tipo de petróleo venezolano. Esta presencia de azufre es debido a la acción bacteriana de las bacterias sulfato reductoras incrementando el contenido de sulfuro del petróleo, al mismo tiempo la oxidación microbiana reduce la relación gas/petróleo e incrementando la densidad, la acidez, la viscosidad y el contenido de azufre y de otros metales en el crudo [25]. Se ha determinado que el azufre está presente en las 3 fases de la producción (petróleo-arenas-gas) cuando el suelo es carbonatico favoreciendo la incorporación del azufre a la materia orgánica del crudo; por lo que son estos tres componentes los principales responsables de la generación de H_2S en la producción y refinación del petróleo venezolano [27].



Tabla 4. Contenido de S²⁻ en el agua agria mediante titulación potenciométrica.

| Muestra | Factor de dilución | Respuesta del electrodo (mV) | Concentración en % de S ²⁻ en la muestra ± 0,01 % |
|---------------------------------------|--------------------|------------------------------|--|
| M2 | 500 | 425,0 | 2,38 |
| M3 | 500 | 427,0 | 2,40 |
| M1 | 500 | 427,3 | 2,44 |
| Sol (NH ₄) ₂ S | 8783 | 427,5 | 43,40 |

Diseño de experimentos y los procesos de oxidación avanzada aplicados al agua agria petrolera

En el DDE (Tabla 5) la primera reacción es no fotoquímica (a), y la segunda reacción para la fase fotoquímica solar (b), la duración bajo cada modalidad de oxidación fue de 4 h, logrando eliminar durante la técnica gran parte del olor característico de H₂S en la muestra. En la primera reacción Fenton-like la suspensión se tornó de color amarillo claro. En la segunda fase la reacción fotoquímica (b) fue de tipo fotoFenton-like y fotocátalisis donde la suspensión cambió a pardo oscuro y al mismo tiempo ocurrió un incremento de la temperatura (desde 25 °C hasta 48-52 °C a exposición solar). Posteriormente, la solución comenzó a aclarar para dar un color rojizo característico del lodo rojo. El color pardo oscuro generado inicialmente en la fotoreacción, puede deberse a la presencia de compuestos intermediarios que se degradan a especies oxidadas [29, 30].

En la primera columna de la Tabla 5, se observan las corridas experimentales aplicadas con sus respectivas codificaciones, al mismo tiempo se observan los literales (a) y (b) correspondiente a las reacciones. Una vez ajustado el pH a 2 de las reacciones con ácido sulfúrico al 5%, se observó un leve incremento del pH en las reacciones Fenton-like (a), esto pudo deberse a la influencia del catalizador el cual se encuentra a pH 8. En las reacciones fotoquímicas (b) luego del ajuste inicial de la reacción, esta variable tiende a disminuir debido a la generación de especies oxidadas como los ácidos carboxílicos formados en la degradación de las especies orgánicas, disminuyendo drásticamente el pH en la reacción, sirviendo como un indicador in situ del éxito de los POA [29].

Tabla 5. Diseño de Experimento factorial 2² con una réplica (DDE) para la degradación del agua agria en proceso no fotoquímico (a) y proceso fotoquímico solar (b) con lodo rojo como catalizador. En las corridas y códigos el primer número dentro del paréntesis corresponde a la cantidad de catalizador, y el segundo número después de la coma corresponde a la cantidad de peróxido de hidrógeno, según niveles y codificación de la Tabla 1.

| Corridas y Códigos | pH inicia ±0,01 | pH final ±0,01 | Conduct ±0,1 µS/cm | [H ₂ O ₂] g/L ±0,01 | DQO ±1,00 ppm | Reducción de la DQO ±0,01 % | TPH ±0,001 ppm | Reducción de los TPH ±0,01 % | |
|--------------------|-----------------|----------------|--------------------|--|---------------|-----------------------------|----------------|------------------------------|--------|
| 1(-1,1) | a | 2,10 | 3,13 | 35,7 | 22,50 | 3400 | 81,21 | 0,086 | 99,92 |
| | b | 2,00 | 1,50 | 65,5 | 15,76 | 1800 | 90,05 | 0,000 | 100,00 |
| 2(-1,1) | a | 2,08 | 2,70 | 34,5 | 27,69 | 3300 | 81,76 | 0,080 | 99,91 |
| | b | 2,04 | 1,49 | 61,0 | 12,02 | 2100 | 88,39 | 0,002 | 99,99 |
| 3(1,1) | a | 2,02 | 2,10 | 34,5 | 24,66 | 3100 | 82,87 | 0,090 | 90,90 |
| | b | 1,99 | 1,58 | 65,5 | 15,70 | 1900 | 89,50 | 0,000 | 100,00 |
| 4(1,-1) | a | 2,08 | 2,50 | 32,4 | 24,67 | 3400 | 81,21 | 0,078 | 99,92 |
| | b | 2,00 | 1,65 | 66,5 | 18,87 | 1600 | 91,16 | 0,000 | 100,00 |
| 5(-1,-1) | a | 2,03 | 2,12 | 39,7 | 24,67 | 3100 | 82,87 | 0,086 | 99,92 |
| | b | 2,03 | 1,55 | 64,5 | 13,31 | 1800 | 90,05 | 0,000 | 100,00 |
| 6(-1,-1) | a | 2,06 | 2,64 | 33,2 | 28,71 | 3100 | 82,87 | 0,080 | 99,91 |
| | b | 2,00 | 1,46 | 62,1 | 17,30 | 2200 | 87,84 | 0,002 | 99,99 |
| 7(1,1) | a | 2,00 | 2,15 | 33,9 | 24,60 | 3000 | 83,42 | 0,086 | 99,92 |
| | b | 2,05 | 1,55 | 65,7 | 18,58 | 2000 | 88,95 | 0,000 | 100,00 |
| 8(1,-1) | a | 2,08 | 2,45 | 31,9 | 24,65 | 3500 | 80,66 | 0,080 | 99,91 |
| | b | 2,01 | 1,49 | 66,7 | 19,20 | 1800 | 90,05 | 0,000 | 100,00 |



En la Tabla 5, se observa como la cantidad de peróxido de hidrógeno que no reaccionó en la reacción (a) queda en mayor proporción, esto debido a que la descomposición catalítica del peróxido de hidrogeno es menor por lo que la formación de radicales libres generados para la degradación de la materia orgánica e inorgánica decrece [31, 32]. Por tanto, queda en exceso la cantidad de peróxido en la reacción no fotoquímica, influyendo en la oxidación incompleta de las especies orgánicas contaminantes del efluente petrolero debido a las reacciones inhibitorias y competitivas entre los radicales libres (OH^- , O_2H^-) generados a partir de la descomposición del peróxido en la reacción [11]. En la reacción fotoquímica solar se disminuye la concentración de peróxido remanente, esto se debe a que en esta reacción interviene el proceso de fotólisis del peróxido, la generación de radicales vía fotocatalítica (TiO_2), además de la formación de radicales vía descomposición fotoquímica (acuocomplejo de hierro) del peróxido de hidrógeno. Disponiéndose en la reacción mayor cantidad de radicales libres capaces de oxidar la materia orgánica e inorgánica en el efluente. Este peróxido sin reaccionar es de importancia en los sistemas de tratamiento de las aguas industriales, ya que permite seguir el proceso de oxidación cuando se incrementa el tiempo de residencia en el reactor.

Oxidación no fotoquímica

En las reacciones (a), ocurre una disminución importante de la concentración inicial de la DQO de 18100 mg/L hasta un promedio de 3200 mg/L, es decir, una reducción del 82 % aproximadamente, teniendo como mejor corrida no fotoquímica la número 7 (con 8 g/L de catalizador y 133,33 g/L de peróxido), lo cual supera los resultados [33], con esta técnica alcanzaron el 50% para aguas industriales petroleras, utilizando un catalizador comercial. Un aporte importante en la descontaminación de efluentes petroleros, es la eliminación de la cantidad de hidrocarburos totales de petróleo. Como se puede observar en la Tabla 5 los valores de TPH logran ser removidos en la reacción (a) en un 99,9 % en promedio. La conductividad en las reacciones fue medida una vez culminado el tiempo de reacción y en ellas se puede notar el incremento de la conductividad inicial del agua agria de 2,80 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a un promedio de 35,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en la reacción no fotoquímica (a), representando un incremento de la salinidad en 1200%.

A continuación, se presenta el análisis estadístico del diseño de experimento aplicado para la reacción no fotoquímica, iniciando con el diagrama de Pareto del análisis de varianza (ANOVA) aplicado al DDE (Figura 2). Esta técnica estadística particiona la variabilidad de la respuesta y prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental [34,35]. En el diagrama se puede observar como las variables de entrada A: Cantidad de catalizador y B: Cantidad de peróxido de hidrógeno por si solas no son significativas bajo estas condiciones experimentales (Tabla 5), pero la interacción doble AB es significativa debido a que sobrepasa la línea de significancia estadística, influyendo en la reducción de la DQO. En este caso, solo la interacción AB tiene un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95 %.

Diagrama de Pareto Estandarizada para DQO

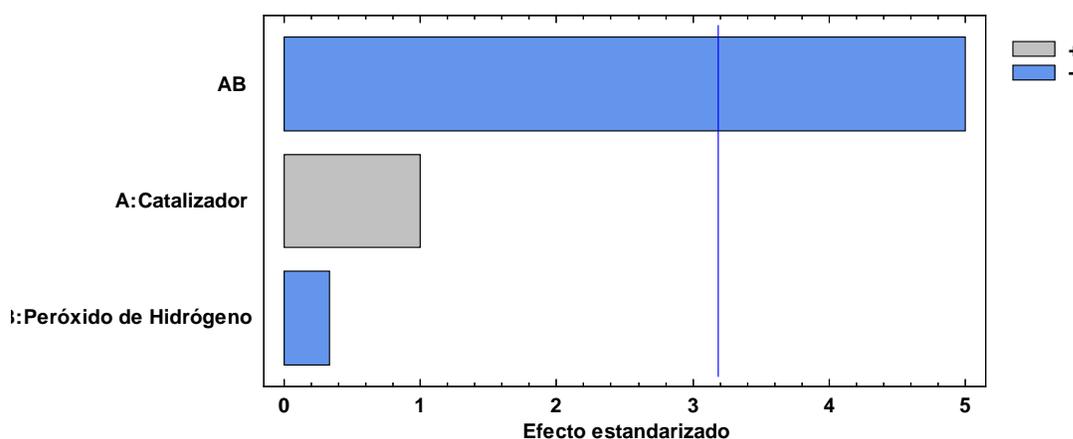


Figura 2. Diagrama de Pareto para la ANOVA del DDE no fotoquímico para la DQO.



Desde el punto de vista estadístico la R-Cuadrada indica que el modelo matemático explica 89,73% de la variabilidad de la DQO. En cambio, el estadístico R-cuadrada ajustada, que es el adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, siendo este valor de 76,04%, se ajusta en este porcentaje al modelo matemático seleccionado para el análisis de los datos. En este análisis estadístico se determinaron los supuestos del análisis de varianza (ANOVA) como la normalidad mediante el test de Shapiro-Wilk, así como también la independencia los datos mediante el test de Durbin-Watson, arrojando como resultados ambos supuestos que no se puede rechazar la idea que los datos describen una distribución normal, y se puede rechazar la idea que existe correlación de los datos en un 95% de confianza. La prueba de varianza constante se aplicó mediante el método gráfico predichos versus residuos y no se observó patrón de datos.

El montaje del DDE con la aplicación de procesos de oxidación avanzada de tipo no fotoquímico como el Fenton-like, dió como resultado una disminución promedio de 83,42% de los valores iniciales de DQO y un 99,9% en la disminución de TPH. Ésto permite afirmar que la técnica de oxidación aplicada es capaz de obtener excelentes resultados para la reducción de la cantidad de materia orgánica en un efluente petrolero complejo como las aguas agrias. Mantener fijo el pH 2 permitió garantizar la especiación del óxido férrico disponible en el catalizador, garantizando la solubilidad parcial de la hematita presente en el lodo rojo [36, 37]. El tiempo de la reacción también juega un papel importante, debido a que garantiza la eliminación casi total de las especies contaminantes del efluente.

En la Figura 3, se puede observar la superficie de respuesta estimada de la variable de salida a partir de los datos obtenidos de la Tabla 5. Se aprecia una inclinación de la superficie experimental, permitiendo aproximar el menor vértice de la red para la variable cantidad de peróxido en el mayor valor [(1), 133,33 g/L] como región de mejor rendimiento para la respuesta de DQO, y para la variable cantidad de catalizador en el mayor valor [(1), 8 g/L], cantidad que permitió lograr una disminución del vértice de la superficie de respuesta estimada para la DQO. La ecuación del modelo matemático ajustado es el siguiente:

$$DQO = 3212,5 + 37,5 * \text{Catalizador} - 12,5 * \text{Peróxido de Hidrógeno} - 187,5 * \text{Catalizador} * \text{Peróxido de Hidrógeno} \quad (3)$$

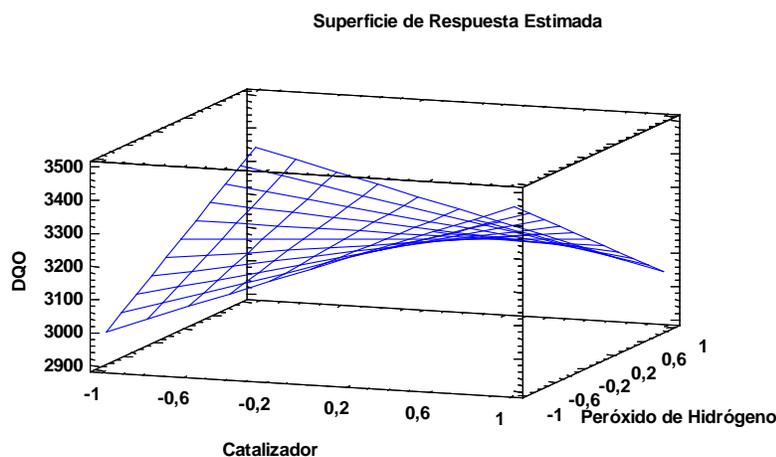


Figura 3. Superficie de respuesta estimada para la variable de respuesta DQO en el DDE no fotoquímico.

Oxidación fotoquímica solar

El diseño de experimento permitió aplicar también las técnicas de oxidación avanzada de tipo fotoquímico solar (Fotofenton-like y fotocatalisis) las 4 horas de reacción.

En la Tabla 5, se puede observar cómo los valores de la conductividad se elevan considerablemente en 2300% con respecto al valor original de conductividad del agua agria, solo utilizando POA fotoquímico. Las especies inorgánicas en el agua agria están relacionadas a la cantidad de sulfuros (S^{2-}) encontrándose disponibles para ser oxidados a sulfato (SO_4^{2-}) debido a la presencia de especies reactivas con el oxígeno en el medio acuoso [31]. La cantidad de sulfuro se incrementa sustancialmente debido a la liberación del mismo por parte de los compuesto tioles presentes en el agua industrial, lo cual explica el incremento de la conductividad y por ende de la salinidad del agua oxidada [38].



La cantidad de DQO inicial en el agua agria fue de 18100 mg/L y mediante la aplicación de las técnicas fotoquímicas se logró reducir hasta un mínimo de 1600 mg/L, lo cual representa una disminución de un 91,16%, lo que evidencia la eficiencia de la aplicación de los procesos de oxidación avanzada solar utilizando como catalizador el lodo rojo [39]. Este efecto catalítico también se puede observar con la disminución de la concentración de TPH lográndose reducir la concentración por debajo de los límites de detección del equipo, teniendo una efectividad de la fotoxidación en 100% [40]. Es importante mencionar, que en los POA aplicando radiación solar y lodo rojo tratado como catalizador, se aplican dos técnicas fotoquímicas consecutivas como fotoFenton-like por la presencia de Fe^{+3} y fotocátalisis con el óxido de titanio [11]. Resultando el lodo rojo tratado un catalizador del cual se extrae un potencial catalítico evidenciado en los resultados obtenidos en el DDE aplicado.

El análisis estadístico para el DDE fotoquímico solar inicia con el diagrama de Pareto para el ANOVA (Figura 4). En el diagrama se puede observar que el efecto simple de las variables independientes es significativo, por lo que se puede decir que ambas variables influyen significativamente en la variable de respuesta (DQO). También se puede observar, que la cantidad de peróxido aporta una significancia mayor en su efecto individual sobre la variable de respuesta que la cantidad de catalizador. En este caso, dos efectos tienen un valor-P menor que 0,05 indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0 %.

Diagrama de Pareto Estandarizada para DQO

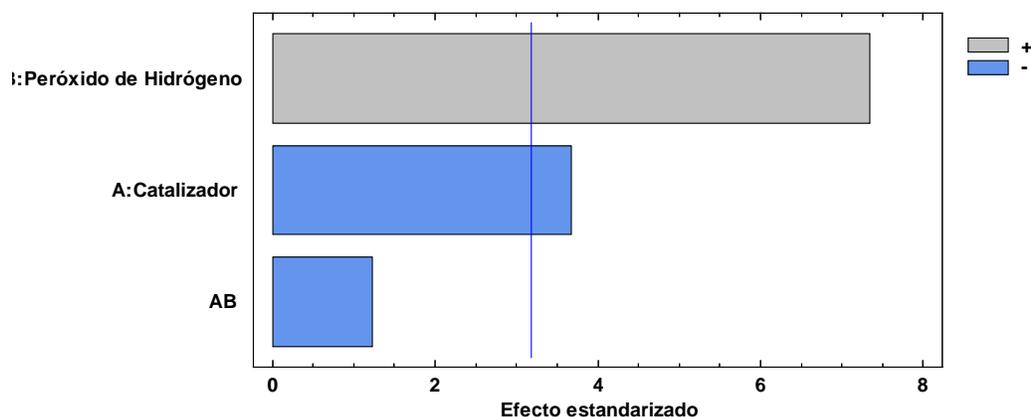


Figura 4. Diagrama de Pareto estandarizado para DQO para el DDE fotoquímico solar.

Desde el punto de vista del análisis estadístico, el R-Cuadrada es de 96,15 %, explicando esta proporción la variabilidad en DQO. El estadístico R-cuadrada ajustada es 91,02 % por lo que se puede decir que el análisis estadístico aplicado al diseño de experimento DDE se ajusta en esta proporción al modelo matemático factorial 2^2 con dos puntos al centro. Para este análisis estadístico se determinaron los supuestos de la ANOVA como la normalidad mediante el test de Shapiro-Wilk, y arrojó que no se puede rechazar la idea que los datos describen una distribución normal con un 95 % de confianza. La independencia se midió mediante el test de Durbin-Watson afirmando que no se puede rechazar la idea que existe correlación de los datos. La prueba de varianza constante se aplicó mediante el método gráfico predichos versus residuos y no se observó patrón de puntos en la gráfica.

En la Figura 5 se puede ver la superficie de respuesta estimada de la variable DQO a partir de los datos obtenidos de la Tabla 5. Se observa como resultado una inclinación de la superficie, resultando la mejor región experimental el vértice más bajo de la red. Para la variable cantidad de peróxido, una menor cantidad [(-1), 100g/L] es el valor de la mejor región de reducción para la respuesta de la DQO, y mayor para la variable cantidad de catalizador [(1), 8 g/L]. Lo anterior permite sugerir, que los valores tomados por estos códigos experimentales se encuentran los mejores niveles para la disminución significativa de la variable de respuesta analizada. A continuación, se presenta el modelo matemático ajustado para la superficie de respuesta:

$$DQO = 1900,0 - 75,0 * \text{Catalizador} + 150,0 * \text{Peróxido de Hidrógeno} - 25,0 * \text{Catalizador} * \text{Peróxido de Hidrógeno} \quad (4)$$

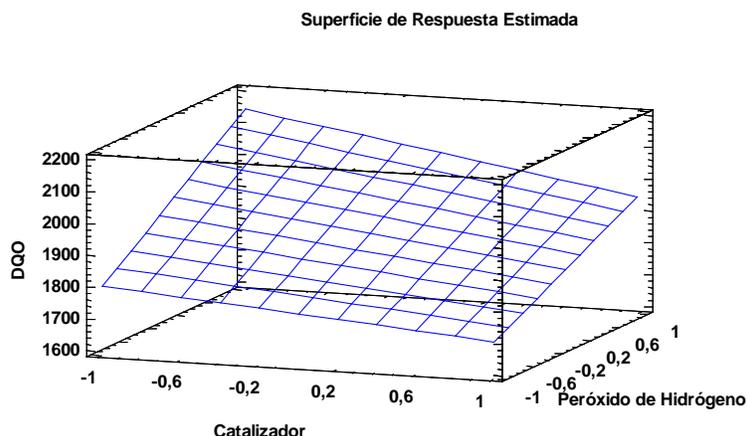


Figura 5. Superficie de respuesta estimada DQO para el DDE fotoquímico solar.

El montaje experimental permitió obtener valores de 1600 mg/L (91,16%) para la DQO y por debajo del límite de detección en los TPH (100%), lo cual implica que el diseño de experimento aplicado tuvo su mejor resultado en la corrida 4 (Tabla 5). Esto se debe a que la aplicación de los procesos de oxidación avanzada solar, utilizando como catalizador el lodo rojo mostró importantes resultados bajo las condiciones experimentales aplicadas. Según Jang et al [36], el ajuste de pH juega un papel importante en la especiación de la hematita, permitiendo que esta especie mediante la hidratación y dilución forme un complejo de metal-carga-ligando dando lugar a la reacción fotoFenton-like [11], este acuocomplejo tiene una absorbancia en el espectro electromagnético visible alrededor de 580 nm [29]. Adicionalmente, el lodo rojo neutralizado con salmuera y calcinado a 400 °C (LRS400), permite que las especies cristalinas presentes, como semiconductores, lleven a cabo la formación de radicales libres mediante la generación del par electrón-hueco, a través de la absorción de radiación UV solar entre 300-400 nm para el óxido de titanio y 260-290 nm para el óxido de hierro (hematita), ocurriendo así la reducción del peróxido de hidrógeno en medio acuoso y la oxidación del agua, permitiendo la generación de radicales libres para la degradación y mineralización de la materia orgánica [11,37,41]. Esta diversidad de especies fotosensibles que absorben a diferentes longitudes de ondas del espectro electromagnético, es el motivo por el cual se realizó las reacciones utilizando radiación solar, arrojando como resultados 4,91 Kw/m² día de promedio en la zona de alta montaña, estando este valor por debajo de la media nacional de radiación solar de 5,1 Kw/m² día [14, 15].

Análisis post-reacción agua agria tratada

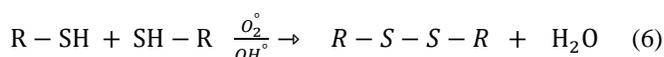
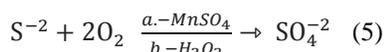
Una vez aplicados los procesos de oxidación avanzada con sus diferentes técnicas, se procedió a analizar el efluente tratado. En la Tabla 6 se puede apreciar los resultados de la cromatografía iónica para diferentes aniones, y el método de Morh para cloruros realizada a los mejores resultados de los diseños experimentales aplicados. Es importante apreciar en los resultados, que la concentración de cloruros luego de los procesos de oxidación avanzados es cercana a los valores del agua agria sin tratar. En la determinación de cloruros en las aguas agrias fue de 86,01 ppm, y si se observan los valores arrojados después de la aplicación de los POA, los valores solo se desvían un poco del valor inicial, resultando para los procesos no fotoquímicos valores de 86,5 ppm y para las reacciones fotoquímicas de 86,80 ppm. Resultando que los valores de cloruros permanecen casi sin variación luego de los procesos de oxidación.

Tabla 6. Cromatografía iónica para los mejores resultados del DDE una vez realizada la oxidación no fotoquímica y fotoquímica.

| Muestra | S ⁻² ±0,1 ppm | Cl ⁻ ±8,67 ppm | NO ₃ ⁻ ±1 Ppm | PO ₄ ⁻³ ±1 ppm | SO ₄ ⁻² ±0,31 % |
|--------------------|--------------------------------|---------------------------------|---|--|---|
| No Fotoquímica (a) | < 1 | 86,50 | < 100 | < 100 | 2,04 |
| Fotoquímica (b) | < 1 | 86,80 | < 100 | < 100 | 3,70 |



En la Tabla 6 se puede observar, como la concentración de sulfatos se incrementa considerablemente y la concentración de sulfuros disminuye luego de los procesos de oxidación avanzada. El contenido de sulfuro en el agua agria es oxidado hasta sulfato en un 99,99% en el proceso de oxidación fotoquímica y en un 44,73% en el proceso no fotoquímico, una especie salina más inocua que el sulfuro (reacción 5). Esta reacción se lleva a cabo debido al contenido de manganeso que contiene el catalizador [7,8,11] que bajo las condiciones de reacción permiten la formación de sulfato de manganeso, una especie promotora altamente probada para la oxidación de sulfuros en la industria [31]. Por su parte, la presencia de peróxido de hidrógeno en el medio proporciona un alto contenido de oxígeno (especies reactivas de oxígeno) que permite llevar a cabo la reacción de oxidación inorgánica del S^{-2} . El aporte de la fase orgánica al contenido de sulfatos se debe a que el azufre se encuentra enlazado a la matriz del hidrocarburo, presente bajo la forma de disulfuros, tioles y tiofenos simples y complejos [27]. Esto explica el motivo por el cual la cantidad de sulfatos se incrementa en relación a la cantidad de sulfuros determinada inicialmente. Este incremento puede deberse a la oxidación de especies orgánicas azufradas como los tioles, los cuales generan disulfuros (reacción 6) que luego pueden ser oxidados por completo hasta obtener sulfatos en fase acuosa.



A los mejores resultados experimentales se les pudo identificar las especies orgánicas resultantes de los POA (Tabla 7). En la reacción fotoquímica (a) se reconoció mediante GC-MS la presencia de aromáticos complejos, así como carbonilos complejos y ácidos carboxílicos de cadena larga debido a la oxidación incompleta de las especies presentes en el agua agria [42]. En las reacciones Fenton-like (a) la generación de radicales libres va depender de la acción catalítica del lodo rojo en ausencia de radiación. Esto puede deberse a que, en la reacción la generación de radicales libres durante este tiempo no es suficiente para degradar la gran cantidad de materia orgánica presente, haciendo que se formen radicales orgánicos complejos [42]. Al mismo tiempo, las reacciones competitivas e inhibitorias que se llevan a cabo por el exceso del peróxido de hidrógeno no permiten la eficiente generación de radicales libres OH^{\cdot} y O_2H^{\cdot} [43,44]. La reacción fotoquímica también logró la degradación completa de algunas especies orgánicas, debido a que se detectó en la muestra la presencia de ácidos carboxílicos lo cual indica la degradación y mineralización de otras especies orgánicas presentes.

Tabla 7. Determinación de compuestos orgánicos en mezclas complejas por GC/MS para muestras de los DDE.

| Procedencia de la muestra | Grupo Funcional | Compuestos | Tiempo de Retención (min) | Coincidencia Espectral |
|---------------------------|---------------------|---|---------------------------|------------------------|
| No fotoquímica (a) | Aromáticos | 2,6-di-tert-butil-p-Cresol | 12,160 | 82 |
| | | Fenol | 2,691 | 90 |
| | Carbonilo | 2,6-di-tert-butil-p-Benzoquinona | 11,940 | 81 |
| | | 3,5-di-tert-Butil-4-hidroxibenzaldehido | 15,272 | 92 |
| | Ácidos Carboxílicos | Ácido octadecanoico | 19,357 | 84 |
| | Nitrogenados | Octahidroindolizina | 26,015 | - |
| Fotoquímica (b) | Carbonilo | 2,5-Hexanodiona | 1,731 | 91 |
| | Ácidos Carboxílicos | Ácido propanoico | 0,918 | 86 |
| | | Ácido Acético | 0,812 | 94 |
| Nitrogenado | Octahidroindolizina | 1,997 | - | |

En la Tabla 7 se observa el diseño experimental fotoquímico, donde la reacción fue más eficiente en la oxidación de las especies orgánicas a carbonilo y a ácidos carboxílicos, siendo estas especies identificadas de menor complejidad que las reportadas en el diseño combinado. El DDE logró transformar las especies complejas presentes en el agua agria en materia orgánica degradable y mineralizable para el tiempo de reacción diseñado [39,45]. Indicando esto que la reacción que se llevó a cabo en condiciones fotoquímicas solares, fue eficiente en la oxidación



de las especies orgánicas e inorgánicas que la reacción que se realizó en condiciones no fotoquímicas, debido a que esta última formó especies de oxidación de mayor complejidad orgánica.

CONCLUSIÓN

Se puede concluir que el tratamiento de las aguas agrias petroleras con aplicación de procesos de oxidación avanzada, utilizando radiación solar y lodos rojos como catalizador, tiene como resultado una alta eficiencia en la oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el efluente industrial, llevándolos incluso, a la degradación y mineralización total. El tratamiento aplicado permitió la oxidación de los compuestos inorgánicos, principalmente al eliminar los sulfuros del medio acuoso para convertirlos en sulfatos con un rendimiento del 99,99 % en los procesos fotoquímicos y en un 44,73% en el proceso no fotoquímico.

El diseño de experimento compara el desempeño de un proceso de oxidación avanzada de tipo no fotoquímico (Fenton-like) y fotoquímico (fotoFenton-like y fotocatalisis) poniéndose de manifiesto que en ambas técnicas se alcanza una degradación considerable de los hidrocarburos contenidos en un efluente petrolero. La degradación de los TPH fue de 99,92% y 100% respectivamente. La concentración de materia orgánica en las aguas agrias la reduce en el proceso fotoquímico en 91,1% llevando hasta 1600 mg/L la DQO y para el proceso no fotoquímico llego en la mejor corrida a 2000 mg/L. El diseño de experimento fotoquímico (fotoFenton-like y fotocatalisis) presenta un rendimiento por encima del POA no fotoquímico.

La presencia de manganeso en el catalizador y su combinación con ácido sulfúrico permitió la oxidación de S^{2-} a SO_4^{2-} en un 99,99 % para el proceso fotoquímico, por la acción catalítica del sulfato de manganeso y el peróxido de hidrógeno como fuente de oxígeno en la reacción. La hidratación y la dilución del hierro en el catalizador promueven la reacción de oxidación por medio de la formación de acuocomplejos de tipo metal-carga-ligando típico de una reacción fotoFenton-like. La presencia de óxido de titanio en el catalizador permite la formación de radicales libres debido a la generación del par electrón-hueco, típico de los procesos fotocatalíticos. Las especies orgánicas identificadas como productos de las reacciones PAO en el proceso no fotoquímico son especies complejas resultado de la oxidación incompleta de los compuestos orgánicos y en la reacción fotoquímica solar son las de mayor estado de oxidación, logrando llevar este diseño experimental a especies como carbonilos y ácidos carboxílicos de cadena corta, alcanzando la fotodegradación total de los compuestos contaminantes.

REFERENCIAS

- Gil, M.J., Soto, A.M., Usma, J.I., Gutiérrez, O.D. **2012**, Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos, *Producción + limpia*, 7(2), 52-73.
- Sutar, H., Mishra, S.C., Sahoo, S.K., Maharana, H.S. **2014**, Progress of red mud utilization: An overview, *American Chemical Science Journal*, 4(3), 255-279. DOI: 10.9734/ACSJ/2014/7258
- Bhatnagar, A., Vilar, V.J., Botelho, C.M., Boaventura, R.A. **2011**, A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater, *Environmental technology*, 32(3), 231-249. DOI: <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.560615>
- Noguera, G., Lara, M. **2013**, Uso de aguas agrias y H_2S para la preparación de soluciones metálicas de $[MoS_4]^{2-}$, [Informe Técnico], Los Teques, Venezuela: Intevp. Documento técnico n°: INT- 14214, 2013.
- Noguera, G., Rivas, A., González, I., Hernandez, J. **2012**, Evaluación del uso de aguas agrias en la preparación de solución de Mo(VI) de catalizador ultradisperso de HDHPLUS®, [Informe Técnico], Los Teques, Venezuela: Intevp. Documento técnico n°: INT- 14040, 2012.
- Galarraga, R.A., Carneiro, R.R., Keane, R.E., Nguyen, G. **2002**, CVG-Bauxilum red mud neutralization, *Light Metals, The Minerals, Metals & Materials Society*, 2002, 133-137.
- Centro Nacional de Tecnología Química (CNTQ). **2012**, Informe de prensa de gestión 2012. Recuperado de: <http://www.cntq.gob.ve/wp-content/uploads/2021/05/MC2012.pdf>
- Arteaga. 2015, Evaluación de catalizadores Mo/lodos rojos modificado empleando diseño de experimento para el hidrotamiento de corrientes LCO, (BSc tesis), Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.
- Liu, D. Y., & Wu, C. S. (2012). Stockpiling and Comprehensive Utilization of Red Mud Research Progress. *Materials*, 5(7), 1232–1246. <https://doi.org/10.3390/ma5071232>
- Liu, Q., Xin, R., Li, C., Xu, C., Yang, J. **2013**, Application of red mud as a basic catalyst for biodiesel production, *Journal of Environmental Sciences*, 25(4), 823-829. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60067-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60067-9)
- Centeno-Bordones, G., Jiménez, Y. **2018**, Uso de Lodos Rojos como catalizador en los procesos de oxidación avanzada: una aproximación al estado del arte. *Tekhné*, 21(4), 26-40.
- Clemente, P.J. 2008. Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatalisis solar) para tratamientos y reutilización de efluentes textiles. (Phd tesis), Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España. Recuperado de: <http://hdl.handle.net/10251/2241>
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W. **2009**, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends, *Catalysis Today*, 147(1), 1-59. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>
- Posso, F., González, J., Guerra, F., Gómez, H. **2014**, Estimación del potencial de energía solar en Venezuela utilizando sistemas de información geográfica, *Revista Geográfica Venezolana*, 55(1), 27-43.



15. Gómez Sarduy, J. R, Puerta Fernández, J. F, González Alén, A, Gálvez, M G. (2015). Determinación de la radiación solar directa y difusa en la zona de la costa venezolana a partir de variables meteorológicas. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia*, 38(2), 150-158.
16. Rice, E. W., Baird, R. B., Eaton, A. D., & Clesceri, L. S. (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater* Washington: APHA. AWWA, WPCF, 1496.
17. U.S. EPA Method 8015B. **2000**, Total petroleum hydrocarbons (TPH) analysis gasoline and diesel fuel. Washington, USA.
18. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* 4500-CI- B. **2017**, Iodometric method. Pennsylvania, USA.
19. U.S. EPA. "Method 6020B (SW-846). **2014**, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry," Revision 2. Washington, USA.
20. ASTM D 4658-03.2002, Standard Test Method for Sulfide Ion in Water, West Conshohocken, Pennsylvania, Estados Unidos.
21. U.S. EPA 375.4. **1978**, Sulfate (Turbidimetric). method determines sulfate in drinking and surface waters; domestic and industrial wastes, Approved for NPDES, Washington, USA.
22. ASTM D5790-95.2012, Standard Test Method for Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry, West Conshohocken, Pennsylvania, Estados Unidos.
23. Metronhm, **2019**, Titration Application Note T-193: Determination of iodometric assay according to USP 425. Ionenstrasse, Suiza.
24. Guimarães, J., Gasparini, M., Maniero, M., Mendes, C. **2012**, Stripped sour water treatment by advanced oxidation processes, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(9), 1680-1687. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012005000031>
25. Alboudwarej, H., Felix, J., Taylor, S., Badry, R., Bremner, C., et al. **2006**, La importancia del petróleo pesado. *Oilfield review*, 18(2), 38-59.
26. Luis, M.A., Labrador, H., González-Arreaza, J., Núñez-Marquez, C. **2008**, Mejoramiento de los crudos extra pesados Carabobo y Ayacucho mediante hidrotatamiento utilizando catalizadores CoMoS/y-Al₂O₃ y FeNiNbS masicos en un reactor por carga, (BSc tesis), Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela. Recuperado de: <http://riuc.bc.uc.edu.ve/handle/123456789/7326>
27. Castro, Y., Sánchez, D., Vilorio, A. **2019**, Efecto de composición mineral de arenas sobre generación de gases ácidos en crudos pesados a condiciones de inyección de vapor, *Revista INGENIERÍA UC*, 26(1), 23-30.
28. Pírela, M., García, J., Rondón, M. **2012**, Caracterización y Origen de Muestras de Agua de Formación en el área Carabobo, Faja Petrolífera del Orinoco, Venezuela, Paper presentado en la décima tercera Latin american congress on organic geochemistry, Santa Marta, Colombia. Recuperado de: https://alago.org/alago/docs/ALAGO_2012/POSTER/3_Pirela%20et%20al%20-%20Caracterizacion%20y%20Origen%20de%20Muestras%20de%20Agua%20de%20Formacion%20en%20el%20Area%20Carabobo.pdf.
29. Ramos, K., Jiménez, Y. **2016**, Aplicación de diseño de experimentos en la degradación de desechos por el proceso foto-Fenton heterogéneo usando un óxido mixto de MgFeAl, *Saber, UDO*, 28(3), 574-582.
30. López-Ojeda, G.C., Vargas-Zavala, A.V., Gutiérrez-Lara, M.R., Ramírez-Zamora, R.M., Durán-Moreno, A. **2011**, Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO₂, *Revista Internacional de contaminación ambiental*, 27(1), 75-84.
31. Salas, G. **2005**, Eliminación de sulfuros por oxidación en el tratamiento del agua residual de una curtiembre, *Revista peruana de Química e ingeniería química*, 8(1), 49-54.
32. Castro-Peña, L., Durán-Herrera, J. **2014**, Degradación y decoloración de agua contaminada con colorantes textiles mediante procesos de oxidación avanzada, *Revista Tecnología en Marcha*, 27(2), 40-50.
33. Maha. A.T., Purcell, P.J., Zhao, Y. **2012**, Oil refinery wastewater treatment using physicochemical, Fenton and photo-Fenton oxidation processes, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47(3), 435-440. DOI: <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.646136>
34. Galbičková, B., Soldán, M., Belčík, M., Balog, K. **2014**, Removal Of phenol from wastewater by using low-cost catalyst from metal production, *Research Papers Faculty of Materials Science and Technology, Slovak University of Technology*, 22(341), 55-59. DOI: <https://doi.org/10.2478/rput-2014-0008>
35. Gutiérrez, H., De la Vara, H. *Análisis y diseño de experimentos*, Editorial Mc Graw Hill, Segunda edición, **2008**, Ciudad de México, México.
36. Jang, J., Dempsey, B.A., Burgos, W.D. **2007**, Solubility of hematite revisited: Effects of hydration, *Environmental science & technology*, 41(21), 7303-7308. DOI: <https://doi.org/10.1021/es070535t>
37. Hoffmann, M., Martin, S., Choi, W., Bahnemann, D. **1995**, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chemical reviews*, 95(1), 69-96. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>
38. Colpas Castillo, F., Tarón Dunoyer, A., Vásquez, Y. **2017**, Capacidad de adsorción de plomo con intercambiadores catiónicos de carbón xantado, *Revista UDCA Actualidad & Divulgación Científica*, 20(2), 425-433. DOI: <https://doi.org/10.31910/rudca.v20.n2.2017.399>
39. Vieira, R., Gonçalves, M., Gomes, L. **2016**, Assessment of the use of red mud as a catalyst for photodegradation of bisphenol A in wastewater treatment, *Water Sci Technol*, 74(6), 1283-1295. DOI: 10.2166/wst.2016.309
40. Dehghani, M., Shahsavani, E., Farzadkia, M., Samaei, M. **2014**, Optimizing photo-Fenton like process for the removal of diesel fuel from the aqueous phase, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12(1), 87. DOI: 10.1186/2052-336X-12-87
41. Garcés-Giraldo, L., Mejía-Franco, E., Santamaría-Arango, J. **2004**, La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales, *Revista Lasallista de Investigación*, 1(1), 83-92.
42. Vallejo-Montes, M. **2014**, Evaluación de dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos policlorados, PCDD/Fs, en la aplicación de procesos de oxidación avanzada (Phd tesis), Universidad de Cantabria, Santander, España, Recuperado de: <https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/5367/Tesis%20MVM.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
43. Hinojosa, O. 2002, Oxidación de sulfuros: importante proceso de pretratamiento. *Revista Metalúrgica, UTO*, 23, 31-41.
44. Salas, G. (2005). Eliminación de sulfuros por oxidación en el tratamiento del agua residual de una curtiembre. *Revista peruana de Química e ingeniería química*, 8(1), 49-54.
45. Poyatos, J.M., Muñoz, M.M., Almcija, M.C., Torres, J.C., Hontoria, E., Osorio, F. **2010**, Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art, *Water, Air, and Soil Pollution*, 205, 187. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0065-1>