

Eficiencia en la reducción de materia orgánica petrolera combinando procesos de oxidación avanzada solar y el reactor biológico de una PTAR

Efficiency in the reduction of oil organic matter combining solar advanced oxidation processes and the biological reactor of a WWTP

Guillermo Centeno-Bordones^{a1*}, Henry Labrador^b, Guillermo Lara^c, Ygmar Jiménez^{a2}

^a Centro de Investigaciones en Ambiente, Biología y Química, Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

^b Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados, Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

^c Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo, (PDVSA-Intevp), Pericia de Manejo de Desechos Peligrosos y Restauración de Ecosistemas Terrestres. Los Teques, Venezuela.

E-mail: ^{a1}gcenteno1@uc.edu.ve, ^bhjlbrad@uc.edu.ve, ^cguillermolara27@gmail.com, ^{a2}ygmarjimenez@gmail.com

*Autor para correspondencia

Recibido: 04/01/2021

Aceptado: 30/09/2021

Publicado: 31/10/2021

Citar como: Centeno-Bordones, Guillermo; Labrador, Henry; Lara, Guillermo; Jiménez, Ygmar. 2021. Efficiency in the reduction of oil organic matter combining solar advanced oxidation processes and the biological reactor of a WWTP. *Ingeniería del agua*, 25(4), 257-270. <https://doi.org/10.4995/ia.2021.14874>

RESUMEN

Se realizó una revisión de datos históricos del efluente de la PTAR de PDVSA en su filial de investigación y desarrollo en la Ciudad de Los Teques, Estado Miranda, durante el período 2003-2014. Se muestreo por seis semanas para calcular la eficiencia en la remoción de DQO, DBO₅ y SST. La eficiencia para la DQO fue de 86.51 y 72.94% en DBO₅. Se determinó la proporción de lodos biológicos y las aguas agrias tratadas con procesos de oxidación avanzada (POA), necesaria para la disminución de la DQO y la DBO₅. El mejor resultado obtenido en él fue de 222 mg/L de DQO y DBO₅ 32.15 mg/L, satisfaciendo la norma nacional para descarga en cuerpos de agua naturales.

Palabras clave | PTAR, DQO, DBO, oxidación fotoquímica, oxidación biológica.

ABSTRACT

A review of historical data of the effluent of PDVSA's WWTP was carried out in its research and development subsidiary in the City of Los Teques, Miranda State, during the period 2003-2014. It was sampled for six weeks to calculate the efficiency in the removal of COD, BOD₅ and SST. The efficiency for COD was 86.51% and 72.94% in BOD₅. The proportion of biological sludge and sour water treated with advanced oxidation processes (POA), necessary for the reduction of COD and BOD₅, was determined. The best result obtained in it was 222 mg /L of COD and BOD₅ 32.15 mg /L, satisfying the national standard for discharge into natural bodies of water.

Key words | WWTP, COD, BOD, photochemical oxidation, biological oxidation.

INTRODUCCIÓN

Múltiples estudios demuestran los impactos ambientales provocados por las refinerías en los diversos ecosistemas, especialmente en lo que respecta a las descargas de efluentes a cuerpos de agua receptores (Cearreta, 2008; García *et al.*, 2016). El agua juega un papel fundamental en este tipo de industrias, ya que para obtener los productos derivados del petróleo se requiere de considerables volúmenes de agua y vapor de agua (Alfonso-Acosta y Gordillo-Ríos, 2020). En algunos casos, el agua se mezcla con hidrocarburos y otras sustancias, ocasionando que las aguas residuales generadas tengan una acción muy compleja sobre el medio ambiente, por la presencia de un alto contenido de compuestos orgánicos de alta toxicidad (Forero *et al.*, 2005). Los procesos de tratamiento convencionales de las aguas residuales resultan inadecuados para alcanzar los niveles de descontaminación requeridos por ley y lograr un nivel que sea inocuo para el ambiente y para la salud pública. Es por ello, que se está recurriendo al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos de Oxidación Avanzada (POA), con el propósito de tratar previamente los efluentes con altos contenidos de materia orgánica y luego someterlos a las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR), con la finalidad de terminar de degradar la carga orgánica mediante la oxidación biológica (Sanchís *et al.*, 2012). La función de los POA es degradar y mineralizar la mayor cantidad de sustancias orgánicas en matrices complejas como los efluentes petroleros que contienen compuestos como: orgánicos azufrados, nitrogenados, aromáticos, alifáticos e hidrocarburos (Centeno-Bordones *et al.*, 2020), siendo esta una matriz orgánica difícil de degradar para los microorganismos de las PTAR (Ramos, 2018). Si estas sustancias son sometidas a tratamientos de oxidación química y/o fotoquímica permite la degradación a sustancias orgánicas oxidadas como carbonilos y carboxilos, que para los microorganismos les resulta mucho más fácil terminar de degradarlos o mineralizarlos, porque biodisponen carbono asimilable por los microorganismos presentes en los lodos biológicos (Pulido, 2014).

Los POA en combinación con la oxidación biológica son especialmente útiles para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores (Salas y Alé, 2008). En la implementación de estos relativamente nuevos métodos se realiza el monitoreo de Demanda Bioquímica de Oxígeno ($DBO_{5,20}$), Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Carbono Orgánico Total (COT) de los efluentes a tratar, ya que estos análisis demuestran la cantidad de material resultante de los procesos de refinación que puede ser degradada (Sanchís *et al.*, 2012). Asimismo, se realiza el monitoreo de los efluentes derivados de las pruebas de tratabilidad, debido a que reflejan si realmente la aplicación de dichos tratamientos logra concentraciones que satisfagan los criterios legales de vertido.

Venezuela desde el punto de vista petrolero, se ha dividido en cuatro grandes cuencas en donde están distribuidas más de 50 asociaciones y empresas mixtas para la exploración, perforación y producción de petróleo. Estas son la Cuenca Zulia-Falcón; Cuenca Barinas-Apure; Cuenca oriental y Cuenca Tuy-Cariaco. De estas cuencas, la segunda más importante es la Oriental debido a que contiene la mayor reserva de crudo del país. En ella, se localiza la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), con un inmenso potencial de hidrocarburos pesados (CP) y extra pesados (XP), con alto contenido de azufre, característica típica del crudo de esta zona (Alboudwarej *et al.*, 2006). Desde el punto de vista de su comercialización y refinación, es importante convertir el crudo pesado y extra pesado en un petróleo más liviano, para aumentar su valor comercial (Noguera y Lara, 2013). Para ello, en la industria petrolera existen diversos métodos de procesamiento del petróleo para mejorar los grados American Petroleum Institute (API) del crudo. La refinación es uno de los más importantes procesos que se llevan a cabo en la industria, ya que consiste en separar los diferentes hidrocarburos de los que se compone el petróleo, sea individualmente o en conjuntos similares, mediante los procesos de destilación, desintegración y purificación, con el objeto de convertir el crudo en productos que se utilizan como: combustibles, lubricantes, aceites y grasas, y además que se consiguen materias primas para la industria petroquímica. Noguera y Lara (2013) señalan que las fuentes de desechos del proceso de refinación se centran en la pérdida de hidrocarburos debido al arrastre, la emulsificación y la disolución de los mismos en fase acuosa dentro de operaciones que implican que éstos entren en contacto con el agua.

Uno de los principales impactos ambientales generados durante la fase de refinación es la contaminación de los recursos hídricos freáticos y superficiales, debido a los efluentes y aguas de enfriamiento o al escurrimiento de las pilas de desechos que pueden contener aceites y grasas, amoníaco, compuestos fenólicos, sulfuros, ácidos orgánicos, cromo, vanadio, molibdeno y otros metales. Estos contaminantes se pueden expresar en términos de su $DBO_{5,20}$, DQO y el contenido de COT (Muñoz *et al.*, 2000). Dentro de estos efluentes se incluyen las denominadas aguas agrias, las cuales contienen principalmente amoníaco, compuestos orgánicos complejos y sulfuro de hidrógeno disuelto, generadas durante el procesamiento de crudos con alto contenido de azufre.

Las mismas constituyen uno de los principales residuos que deja el paso de crudo pesado y extra pesado a un crudo más liviano, siendo uno de los problemas ambientales más importantes que requiere solución para la industria (Rivera, 2008).

La línea de investigación en tratabilidad de efluentes de la industria petrolera se encarga de buscar soluciones a los residuos y desechos líquidos que se generan en la industria con el propósito de disminuir el impacto en el ambiente. El personal de esta línea de investigación desarrolla trabajos para el tratamiento de las aguas agrias, con el objeto de determinar los mejores procesos para disminuir la DQO y la DBO, a un valor igual o menor de 350 mg/L para la DQO y de 60 mg/L para DBO. Esto permitirá una descarga segura al cuerpo de agua superficial de la zona, una vez tratadas química y biológicamente, sin efectos adversos al ambiente, tal como lo establece el Art. 10 de Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos de efluentes líquidos (Decreto 883, 1995) emitido por el ministerio del ambiente.

Esta investigación tiene como propósito monitorear fisicoquímicamente la planta de tratamientos de aguas residuales del centro de investigaciones de Petróleos de Venezuela (PDVSA) y determinar la eficiencia en la disminución de la materia orgánica en efluentes petroleros combinando procesos de oxidación avanzada como fotoFenton-like y fotocatalisis solar con oxidación biológica.

MATERIAL Y MÉTODOS

Monitoreo de la PTAR

Para poder determinar la eficiencia de remoción de DQO y la DBO de la PTAR de Petróleos de Venezuela (PDVSA), en su filial de investigación y desarrollo, se llevó a cabo realizando una revisión en el Centro de Información Técnica (CIT) del centro de investigaciones, y se procedió a realizar un resumen de los parámetros de diseño de la PTAR, se verificaron los registros históricos de su eficiencia. Para el monitoreo *in situ* se realizó un muestreo de seis semanas, el cual contó con tres puntos de muestreo. El primer punto fue tomado en la entrada de las aguas industriales, el segundo en el reactor biológico, por tercero y último en la salida, antes de pasar por el tanque de cloración para la desinfección. La configuración de la PTAR y los puntos de muestreo se observan en la Figura 1.

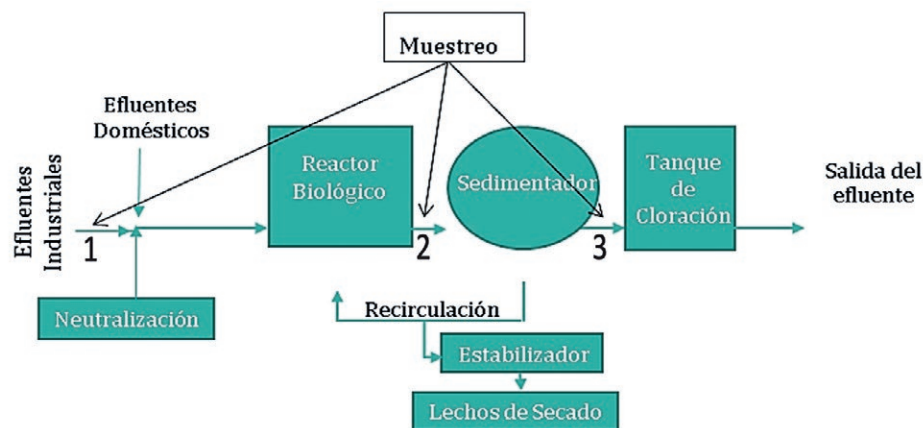


Figura 1 | Diagrama de flujo del proceso de la PTAR de PDVSA, investigación y desarrollo.

La planta se diseñó tomando en consideración el crecimiento futuro del centro de investigación, es por ello que se estipuló una población de 2300 empleados. Al momento de realizar el análisis de la planta aún no ha llegado a su capacidad máxima de diseño, ya que la población de empleados es inferior a los 1300. El caudal diario entre aguas residuales industriales y domésticas es de 1500 m³, la DBO₅ por personas es de 152 kg/días (101 mg/L) y la DQO por personas es de 415 kg/días (276 mg/L) (Camacho, 1983).

Metodologías analíticas

La determinación de la DQO se realizó mediante el método HACH DR2010, que consiste en tomar una muestra de agua de un volumen de 2 mL y diluirlo en el vial de reacción, para luego permanecer en el reactor abierto a 150 °C por 2 h, y por último realizar la medición de la absorbancia y la concentración de DQO en el espectrofotómetro HACH. La medición de la DBO₅ se realizó mediante un equipo HACH DBO TRAK II mediante el método respirométrico. A los 160 mL de la muestra se le agregan los reactivos predeterminados por el método como el buffer con nutriente, luego se adiciona esta mezcla a cada botella de muestra que está conectada a un sensor de presión en un sistema cerrado. A medida que las bacterias consumen el oxígeno en la muestra, la presión en el espacio superior de la botella cae. Este cambio de presión se correlaciona directamente con la DBO. El oxígeno disuelto (OD) se determinó *in situ* con el equipo HACH, Model Sension 6, en el envase de toma de muestras se introduce la sonda y se ajustan los datos de metros sobre el nivel del mar, para obtener un dato fiable. La medición de los sólidos suspendidos (SS) se realizó mediante la técnica descrita en el Standard Methods 2540D, (1998), con un sistema Siemens de filtración (papel Whatman 0.45 µm) y una estufa Thermo Scientific. Con los valores de estos parámetros se determinó la eficiencia de la remoción de DQO y DBO₅. Para ello se utilizó la siguiente ecuación de eficiencia de remoción de carga de contaminantes (Arévalo *et al.*, 2017):

$$E = \frac{S_0 - S}{S_0} \times 100 \quad (1)$$

Dónde:

E: Eficiencia de remoción del sistema, o de uno de sus componentes (%)

S: Carga contaminante de salida (mg DQO, DBO₅ o SST/L)

*S*₀: Carga contaminante de entrada (mg DQO, DBO₅ o SST/L)

Caracterización de la muestra de aguas agrias petroleras

La muestra de agua agria se tomó de la línea de producción de un proceso de mejoramiento de crudos pesados y extrapesados de las refinerías experimentales de PDVSA. La concentración de materia orgánica se determinó mediante la DQO y la concentración de Hidrocarburos Totales de Petróleo (TPH), además se determinó el pH del efluente (Tabla 1). La determinación de las especies orgánicas se realizó mediante cromatografía de gases acoplada a masa (GC-MS) para muestras orgánicas complejas, la cual requirió de un tratamiento previo de la muestra para eliminar la fase acuosa y para ello se aplicó una microextracción fase sólida mediante una microcolumna C-18 (de polidimetilsiloxano) marca SUPELCO-SPME usándose como agente de activación Metanol (Merck) y como solvente diclorometano (Sigma Aldrich). Luego se empleó una CG-MS bajo el método ASTM D5790-95 (2012), para medidas de compuestos orgánicos purgables en agua por columna capilar. Se utilizó para el análisis un CG marca Agilent Technologies modelo 6890N, acoplado a detector selectivo de masas Agilent Technologies 5973. El cromatógrafo de gases estaba provisto de una columna DB-624(60 m×0.32 mm) y las condiciones bajo las que se realizó la inyección fueron: 250 °C (temperatura de horno); 230 °C (temperatura de la fuente) y 150 °C (temperatura del detector).

Tabla 1 | Métodos y valores de referencia para la caracterización del agua agria petrolera.

Parámetro	Metodología	Unidad	Límite máximo permitido por la norma (Decreto 883, 1995)
Demanda Química de Oxígeno	Método HACH DR 2010 Reactor abierto y espectrofotómetro	mg/L	350
Hidrocarburos Totales de Petróleo	Técnica de fluorescencia ultravioleta (UVF) Sitelab:EDRO:16 descrita por la EPA 8015, 2000	mg/L	20
pH	pH metro digital WTW Tetracon 325 Cond 197i	u pH	8.5

Diseño de experimento y reacción de oxidación avanzada solar

Se aplicó un diseño de experimentos factorial 2^2 con dos puntos al centro (DDE4) Tabla 2, aplicando el proceso de oxidación fotoquímico de tipo fotoFenton-like (Fe^{+3}) y fotocatalisis solar (TiO_2) con lodo rojo (LRS400) y con una duración de 4 h de exposición solar. Los factores de entrada para el diseño fueron: Cantidad de catalizador (A) y Cantidad de H_2O_2 (B), cada factor tuvo dos niveles con un punto al centro, la variable de respuesta fue la DQO. Los datos experimentales fueron analizados con el programa estadístico Statgraphic Centurion XVI, versión libre, para el análisis de varianza al 95% de confianza.

Tabla 2 | Factores, niveles y codificación del diseño de experimento factorial 2^2 con dos puntos al centro (DDE4) para la fotodegradación de agua agria.

Factores	Niveles y Codificación	Variable de Respuesta
A: Cantidad de catalizador (LRS400)	6 g/L (-1) 8 g/L (1)	DQO
B: H_2O_2 (30%)	66.66 g/L (-1) 100 g/L (1)	
Puntos al centro A: 7 g/L (0), B: 80 g/L (0)		

La reacción de oxidación avanzada se llevó a cabo en un balón de tres bocas de volumen 250 mL (vidrio de cuarzo), conectado a un embudo de adición para la dosificación de H_2O_2 al 30% (Probiotek), 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 una agitador magnético (SLHS-SI Analytics), según configuración propuesta por Ramos y Jiménez (2016). En el reactor se colocan 100 mL de agua agria petrolera, con la cantidad respectiva de catalizador (LRS400, lodo rojo neutralizado y calcinado), para luego acidificar el medio con ácido sulfúrico al 5% (Sigma Aldrich). Las reacciones se realizaron con un tiempo de 4 h de duración, considerando el cenit solar en las siguientes coordenadas Norte $10^\circ 22' 03.16''$ y Este $67^\circ 02' 38.25''$ a 1316 msnm, Los Teques, Estado Miranda, Venezuela.

Se caracterizó el agua tratada, determinando la DQO, DBO_5 y pH con las técnicas antes mencionadas. Para la identificación de las especies orgánicas resultantes, se aplicó un pre-tratamiento con microextracción en fase sólida y luego se empleó una cromatografía de gases acoplada a masas (CG-MS).

Simulación del reactor biológico de la PTAR

Para la simulación experimental del reactor biológico fue necesario llevar a un pH de entre 6.5 y 7.5 el agua agria luego de ser tratada por el proceso de fotooxidación. Se obtuvo una muestra lodo activado del reactor biológico de la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de PDVSA. Para la simulación se utilizó las proporciones de diseño efluente-lodos recomendada por Rivas-Mijares (1978) y Pulido (2014), la reacción biológica se mantuvo en agitación magnética (SLHS-SI Analytics) por 13 h. Realizándole filtración (filtro de papel Whatman 0.45 μm) y posterior medición de la DQO, DBO_5 y pH.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Registro Histórico de efluentes de la PTAR

La PTAR se analizó fisicoquímicamente, cumpliendo con las Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos (Decreto 883, 1995) del Ministerio del Ambiente de Venezuela, las cuales en su Art. 26 señalan que las actividades inscritas en el Registro de Actividades Susceptibles de Degradar el Ambiente deberán presentar ante el ente regulatorio para tal la caracterización de sus vertidos, al menos una vez cada tres meses. Esto con el fin de verificar que las características del efluente tratado cumplan lo establecido en el Art. 10 sobre los rangos y límites máximos de calidad de vertidos líquidos que sean o vayan a ser descargados, en forma directa o indirecta, a ríos, estuarios, lagos y embalses.

En la Tabla 3 se muestran los datos históricos que se encontraron de la planta de tratamiento para el período 2003 hasta 2014. De los múltiples parámetros que se determinan para la calidad de los efluentes tratados se tomaron en cuenta cuatro ellos son: pH, DQO, DBO₅ y SST.

Tabla 3 | Datos históricos del efluente de la PTAR del centro de investigaciones.

Fecha	pH	DQO (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	SST (mg/L)
Límite	6-9	350	60	80
2003				
29/05/2003	7.2	18.0	8.7	14.1
14/08/2003	7.5	127.0	3.2	20.0
13/11/2003	7.2	25.0	2.0	10.0
2004				
12/02/2004	7.3	52.0	1.3	2.2
26/05/2004	7.5	17.6	10.8	6.8
18/08/2004	8.2	12.0	5.3	12.0
10/11/2004	8.2	25.7	16.3	8.0
2005				
08/09/2005	7.8	22.2	10.5	24.3
08/12/2005	8.2	32.8	8.0	60.0
2006				
24/03/2006	8.2	28.8	10.5	12.1
14/06/2006	7.8	33.4	11.1	23.3
2008				
01/08/2008	7.9	18.1	9.1	8.0
01/11/2008	7.7	16.4	8.1	64.0
01/12/2008	8	13.7	6.2	66.4
2009				
01/02/2009	6.9	14.5	6.2	60.1
01/06/2009	7.4	13.0	6.2	80.0
01/10/2009	7.7	17.4	10.5	40.2
2010				
09/11/2010	7.1	3.3	1.98	0.4
2011				
07/06/2011	7.2	4.8	<2	78.0
30/09/2011	7.2	7.4	<2	252.1
2012				
30/04/2012	7.4	4.5	<2	74.3
14/12/2012	7.4	8.1	<2	75.0
2013				
27/11/2013	7.6	10.5	4.2	66.2
2014				
04/02/2014	7.6	8.6	<2	72.2

Se observa en la Tabla 3 que el efluente de la planta de tratamiento, posee valores iguales o por debajo de los rangos y límites permitidos por las Normas Venezolana (Decreto 883, 1995), la cual contempla que la DQO no sobrepase los 350 ppm, 60 ppm para DBO₅ y para sólidos suspendidos totales 80 ppm. El vertido tiene un pH neutro, adecuado para los flora, fauna y los microorganismos de la quebrada la Virgen, cuerpo de agua superficial perimetral al centro de investigaciones. La DBO₅ tiene como valor más alto 16.3 mg/L, en el año 2004, demostrando que la materia orgánica es oxidada con eficiencia en el tratamiento biológico de la planta.

Para los sólidos suspendidos se observa, que el sedimentador, tiene un funcionamiento que permite que los valores del efluente en gran parte cumplan con los límites establecidos por la norma, aunque en el año 2011 el valor obtenido es superior al permitido. En cuanto a la DQO, tiene como valor más alto 127 mg/L en el año 2003, muy por debajo del límite establecido. En cuanto a los valores de SST, se pueden observar que en todos los años los niveles de este parámetro se encuentran por debajo de la norma, pero en los años 2012 y 2014, los valores casi superan los permitidos. Los datos obtenidos demuestran que históricamente la PTAR del centro de investigaciones tiene un alto desempeño en su funcionamiento, comprobado esto mediante los ensayos fisicoquímicos aplicados a ella en forma de control de calidad. Los registros históricos en el CIT solo permitieron acceder a archivos hasta el 2014, por lo que los datos correspondientes a los siguientes años no están aún disponibles para su consulta externa.

Eficiencia de remoción de la carga orgánica (DQO y DBO5) de la PTAR

Los resultados que se obtuvieron en las seis semanas de muestreo que se llevó a cabo en la entrada, en el aireador y en el efluente tratado de la PTAR, se observan en la Tabla 4. Es importante señalar que las primeras tres semanas de muestreo se presentó un incremento de los valores de materia orgánica, esto debido a una sobrecarga sufrida por el sistema debido a la parada de las plantas pilotos y la purga de los reactores experimentales. Esto pudo provocar el incremento en algunos de los valores analizados. Existen diversos factores que afectan la eficiencia de remoción de carga contaminante en el tratamiento biológico aeróbico tal y como afirma Castillo (2020), es por ello que además de calcular la DQO y la DBO₅, se determinaron OD, SS y pH en la entrada, salida y el aireador.

Tabla 4 | Muestreo de la PTAR y promedio semanal de los parámetros de análisis.

Semana	Muestra	DQO ± 1 mg/L	DBO ₅ ± 0.01 mg/L	OD ± 0.01 mg/L	SST ± 0.001 mg/L	pH ± 0.1	T ± 0.1°C
1	Entrada	250	28.63	4.74	0.016	7.45	20.2
	Aireador	---	---	9.08	0.054	7.00	23.0
	Salida	50	5.14	7.10	0.005	7.42	21.9
2	Entrada	100	16.03	5.08	0.012	5.85	24.0
	Aireador	---	---	6.43	0.056	5.84	20.9
	Salida	24	3.57	8.05	0.004	6.35	23.5
3	Entrada	250	35.73	4.19	0.020	7.72	24.0
	Aireador	-----	---	7.67	0.050	6.42	21.9
	Salida	34	6.38	6.93	0.008	7.35	22.8
4	Entrada	50	4.32	5.60	0.023	7.34	25.0
	Aireador	-----	---	10.2	0.056	7.62	25.0
	Salida	3	1.08	6.97	0.007	7.48	22.9
5	Entrada	65	7.99	6.21	0.022	7.66	23.1
	Aireador	--	---	4.68	0.080	6.81	23.0
	Salida	4	2.01	6.34	0.008	7.62	23.8
6	Entrada	71	6.82	6.03	0.054	7.43	24.0
	Aireador	-----	---	6.97	0.052	7.5	23.8
	Salida	8	2.28	7.82	0.012	7.52	24.0

El oxígeno disuelto en las aguas es necesario para la actividad microbiana y de especies de mayor tamaño, mientras menor sea OD mayor será la contaminación, por lo cual la mayoría de los cuerpos naturales de agua requiere valores entre 6-8 mg/L (Arévalo *et al.*, 2017). La planta de tratamiento muestra un comportamiento regular de OD, la salida es más homogénea con valores 6-8 mg/l siendo apta para el vertimiento en la quebrada La Virgen. El aireador muestra valores altos debido al requerimiento constante de oxígeno para la activación de los lodos biológicos (Arriechi *et al.*, 2011), y en la entrada se muestran los valores más bajos debido a que las que proceden directamente de las plantas pilotos en combinación con las aguas residuales de origen doméstico del centro.

Los sólidos suspendidos es otro parámetro importante, ya que los contaminantes y los patógenos se transportan en la superficie de las partículas (Castillo, 2020). En la Tabla 4 se observa que la salida mantiene un bajo nivel de SST en comparación con la entrada, demostrando así la eficiencia del sedimentador. Por otro lado, se observa que en el aireador los valores de los sólidos

son mayores, siendo esto típico de estos procesos debido al constante bombeo de aire al sistema que permite mantener las partículas suspendidas en el reactor biológico. El pH de las aguas en la planta muestra una neutralidad constante sin cambios abruptos en el tratamiento biológico (Gamarra, 2018). Esto debido al buen funcionamiento del sistema de neutralización que se encuentra en la entrada de la planta de tratamiento, que tiene como finalidad garantizar el menor impacto por variaciones de pH de las aguas residuales en los microorganismos del bioreactor (Amaya *et al.*, 2004).

Como se puede observar en la Tabla 4, la efectividad de la PTAR se ha demostrado en las semanas de análisis, permitiendo garantizar degradar especies orgánicas complejas producto de la investigación petrolera, demostrando su degradación por los microorganismos presentes en el reactor de lodos activados. Siendo esto observable en los valores de entrada y salida de las DQO y las DBO₅ obtenidas en la evaluación.

Por otra parte, en la Tabla 5 se pueden observar los cálculos de eficiencia en cuanto a la remoción de la carga orgánica en la PTAR. El análisis realizado a la planta presenta un funcionamiento óptimo en la reducción de los niveles de materia orgánica presentando una disminución de la DQO en un 87 % aproximadamente y un 73% para la DBO, valores que se encuentran entre los obtenidos por López-Ponte (2019). La materia orgánica a degradar es principalmente desechos de laboratorios, aguas domésticas y efluentes provenientes de las aguas experimentales de los procesos de refinación y mejoramiento de crudos pesados y extrapesados de la FPO con alto contenido de azufre. Los procesos de remoción de la carga orgánica en la planta puede alcanzar excelentes niveles de rendimiento pudiendo reducir en la semana cuatro la DQO hasta en un 94%, y en la semana tres la reducción de la DBO fue de 82% siendo estos valores de alta eficiencia en las PTAR (López-Ponte, 2019).

Tabla 5 | Eficiencia de remoción de DQO y DBO₅ de la PTAR.

Muestra	DQO ± 1 mg/L		Remoción de DQO ± 0.01%	DBO ₅ ± 0.01 mg/L		Remoción de DBO ₅ ± 0.01%
	Entrada	Salida		Entrada	Salida	
1	250	50	80.00	28.63	5.14	82.05
2	100	24	76.00	16.03	3.57	77.72
3	250	34	86.40	35.73	6.38	82.14
4	50	3	94.00	4.32	1.08	54.17
5	65	4	93.73	7.99	2.01	75.00
6	71	8	88.90	6.82	2.28	66.57
Promedio			86.51			72.94

Caracterización del efluente petrolero

En esta sección se presentan las técnicas de análisis aplicadas a las aguas agrias petroleras, provenientes del proceso mejoramiento experimental de PDVSA. El proceso de mejoramiento del crudo consiste en la adición de hidrógeno para inducir las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, seguido de una destilación y un hidrocrqueo con el fin de saturar los compuestos aromáticos o remover elementos como azufre, nitrógeno y metales pesados, presentes en mayor proporción en los CP y XP cuyos elementos u óxidos son definidos como tóxicos en términos ambientales (Barbosa *et al.*, 2014). En la Tabla 6 se encuentran los datos que corresponden a la DQO del efluente de 18100 mg/L y la cantidad de TPH fue de 99 mg/L. El pH se debe a cantidad de amonio presente en el agua debido al proceso de hidrodensitrificación (HDN) elevando el pH a 10.5. La cantidad de materia orgánica proviene del hidrocrqueo del crudo (HC), en los cuales hay un rompimiento de las cadenas de hidrocarburos de alta masa molecular, por la acción de un catalizador en presencia de hidrógeno, lo cual da como resultado una reducción en la masa molar promedio del crudo tratado (Coronel-García, 2019). Estos compuestos de menor masa molar pueden ser arrastrados al agua con una carga importante de este tipo de sustancias principalmente polares. En este proceso se introduce vapor de agua de media presión como arrastre o desplazamiento, y también se produce agua en el proceso de hidredesoxigenación (HDO), que luego condensa como un subproducto en una corriente de desecho del hidrotatamiento (Rizzo *et al.*, 2012; Centeno-Bordones *et al.*, 2020).

Tabla 6 | Caracterización de la muestra de agua agria petroleras.

Técnica analítica	Valor	
DQO	18100 ± 1 ppm	
TPH	99.000 ± 0.001 ppm	
pH	10.50 ± 0.01	
GC-MS	Grupo Funcional	Compuestos
	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, butanone
	Aromáticos	Fenol
	Otros	2-etil-1-octeno, 2,3-dimetil-hexeno.

En la Tabla 6 se observan también los compuestos orgánicos identificados en el agua agria, como: tioles, nitrogenados, cetonas, aromáticos y alifáticos, los cuales están estrechamente relacionados con la cantidad de DQO y TPH medidos en 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, por lo que fueron identificadas mediante GC-MS (Noguera *et al.*, 2012). Las pirrolinas y las piridinas encontradas en las aguas agrias, se debe mayormente a compuestos policíclicos propios de los asfaltenos de diferentes crudos con nitrógeno (N), siendo estas producto de las reacciones de HDN en los CP (Barbosa *et al.*, 2014). La identificación de compuestos fenólicos en las aguas agrias supone que son generadas en las unidades de mejoramiento de crudos por hidrotratamientos, que se caracterizan por un elevado contenido de fenol y agua como subproductos de las reacciones de hidrodesoxigenación (HDO) de los CP y XP (Noguera *et al.*, 2012; Castro *et al.*, 2019; Centeno-Bordones *et al.*, 2020).

Oxidación avanzada solar

Después de aplicar el diseño de experimentos con sus respectivas 6 corridas y su correspondiente replica, se le realizaron a los datos el análisis de varianza (ANOVA), y se obtuvo como resultado que la interacción doble (AB, *p*-valor 0.035) es significativo debido a que sobrepasa la línea de significancia estadística, por lo que se puede decir que ambas variables cantidad de catalizador (A) y cantidad de peróxido (B) influyen significativamente en la variable de respuesta (DQO). También se obtuvo que la cantidad de catalizador (A, *p*-valor 0.042) tiene significancia estadística como efecto principal sobre la variable de respuesta, y la cantidad de H₂O₂ (B) no logró ser significativa para el diseño aplicado. En la Tabla 7 se observa como la reducción de la DQO y TPH de las aguas agrias utilizando procesos de oxidación avanzada de tipo fotoquímico solar. En la corrida 4 se obtuvo las mejores condiciones experimentales para disminuir considerablemente la cantidad de materia orgánica en el efluente, teniendo como valores que la cantidad de catalizador fue de 8 g/L y la cantidad de peróxido fue de 100 g/L para lograr una degradación de 88.95% de la DQO y 100% de los TPH (Centeno-Bordones *et al.*, 2020).

Tabla 7 | Diseño de experimentos factorial 2² con dos puntos al centro (DDEAA4), para la degradación del agua agria en POA.

Corridas y códigos (A,B)	pH I ± 0.01	pH F ± 0.01	DQO ± 1 Ppm	Reducción de la DQO ± 0.01%	TPH ± 0.001 Ppm	Reducción de los TPH ± 0.01%
1 (-1,-1)	2.05	1.60	2300	87.29	0.040	99.95
2 (-1,1)	2.08	1.59	2500	86.18	0.080	99.91
3 (1,-1)	2.00	1.66	2300	87.29	0.000	100.00
4(1,1)	1.99	1.60	2000	88.95	0.000	100.00
5(0,0)		1.62	2300	87.29	0.000	100.00
6(0,0)		1.60	2200	86.18	0.000	100.00

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 2000 mg/L, lo cual representa una disminución de un 88.9% con respecto al valor inicial, lo que evidencia

la eficiencia de la aplicación de los POA solar utilizando como catalizador el LR (Vieira *et al.*, 2016). Este efecto catalítico se puede observar con la disminución de la concentración de TPH presentes en la muestra de aguas agrias, lográndose reducir la concentración a 0.00 mg/L, teniendo una efectividad de la fotooxidación en 100% (Dehghani *et al.*, 2014). Es importante mencionar que bajo las condiciones de estudio, se logró reducir la coloración del agua agria de un color ámbar inicial a un color transparente con un tenue amarillento. En la reacción fotoquímica se aplican dos técnicas simultáneas como el fotoFenton-like, por la presencia de Fe^{+3} y la fotocatalisis con semiconductores como el óxido de titanio y óxido de manganeso. Resultando el LR un catalizador sinérgico del cual se extrae todo su potencial catalítico, evidenciado en los resultados obtenidos en los diseños de experimentos aplicados (Centeno-Bordones *et al.*, 2020). Este pre-tratamiento del efluente petrolero permitió transformar una matriz compleja de contaminantes presentes en las aguas agrias a especies de mayor grado de oxidación del carbono como especies del grupo carbonilo, carboxilo y heterociclos, identificados por GC-MS (Tabla 8). Debido a que los procesos de oxidación avanzada permiten la generación de radicales libres como: el hidroxilo ($OH\bullet$), el hidroperoxil ($OH_2\bullet$) y el superóxido ($O_2\bullet$) (Centeno-Bordones y Jiménez, 2018). Esta técnica promueve la oxidación de las especies orgánicas en el medio, en combinación con la acción de un fotocatalizador y la radiación solar suministrada al tratamiento.

Tabla 8 | Caracterización del agua agria tratada con oxidación avanzada.

Procedencia de la muestra	Grupo Funcional	Compuestos
Agua agria tratada con POA fotoquímico solar	Carbonilo	2,5-Hexanodiona
	Ácidos Carboxílicos	Ácido propanoico
		Ácido Acético
	Heterociclo Nitrogenado	Octahidroindolizina

Simulación experimental del reactor biológico de la PTAR

La determinación de la proporción de las aguas agrias y lodos biológicos del reactor de la PTAR, se realizó simulando la actividad del reactor biológico, con los principios básicos de remoción de materia orgánica. Los lodos activos se mantuvieron mediante una aireación constante en el laboratorio al agregarles las aguas agrias tratadas con un pH neutro. Se observó el crecimiento de éste como consecuencia de una asimilación microbiológica a través del mecanismo metabólico promoviendo la multiplicación de los microorganismos en el medio (Rivas-Mijares, 1978; Castillo-Reinoso y Guerra-Huilca, 2014). Éste proceso de biosorción, asimilación y metabolización de las aguas agrias tratadas por el lodo es observable, mostrando así la remoción de la materia orgánica en con procesos de oxidación avanzada. (Sánchez-Proañó y García-Gualoto, 2018). Todo esto permite que los microorganismos metabolicen estas especies orgánicas ya degradadas, lo que hace que el proceso de oxidación biológica sea eficiente y rápida en el bioreactor.

La DQO y la DBO_5 puede ser variable y se determinan como parámetros de la materia orgánica que puede ser oxidada en estas aguas, las bacterias activan sus procesos metabólicos sorbiendo los nutrientes degradables de las aguas y enriqueciendo estas de oxígeno (Baquero *et al.*, 2014), capaz de oxidar el material restante disminuyendo la DQO y la DBO_5 , como se observa en la Tabla 9. El lodo activado de la PTAR posee especies de microorganismos autóctonos capaces de degradar altos contenidos de materia orgánica, azufre y otros elementos provenientes del petróleo venezolano, por lo que la materia orgánica e inorgánica removida por estos microorganismos responsables de la actividad biológica presente en el reactor (Rivas-Mijares, 1978; Cárdenas *et al.*, 2012). En la Tabla 8 se observa que la oxidación biológica que en el laboratorio arrojó valores de rendimiento del 88.89%; 87.50% y 84.72% para la disminución de la DQO. Para la DBO_5 89.40%, 90.14% y 86.59% con los lodos activos de la PTAR (López-Ponte, 2019). Estos datos demuestran la capacidad del tratamiento biológico para oxidar eficientemente el material proveniente de las aguas agrias tratadas con POA⁵, con proporciones eficientes de 0.75:1 para la prueba 2 y 0.5:1 (lodos activos: aguas agrias tratadas) por 13 h de reacción, debido a que es el tiempo estimado por los diseñadores de la planta que es el tiempo que duran los efluentes en el reactor biológico (Pulido, 2014).

Las mejores proporciones de agua agria y lodos son las que se encuentran entre 100:75 y 100:50, coincidiendo con lo planteado por Rivas-Mijares (1978) y Pulido (2014), con el fin de obtener la mejor reducción de la DQO y la DBO_5 . Los valores

obtenidos en la simulación del biorreactor en el laboratorio teniendo como efluente de carga las aguas agrias tratadas (AAT) con POA, demostraron que los datos de rendimiento durante los ensayos, son similares a los obtenidos en la evaluación *in situ* de la PTAR, donde los valores de remoción de la DQO fue 86.51% y en la prueba 2 que alcanzo los mejores resultados fue de 88.89% (López-Ponte, 2019). Con respecto a la DBO los valores también se encuentran muy cercanos a los obtenidos en el muestreo de la planta con 72.94%, y en las pruebas de laboratorio 89.49% para la prueba 2 como la mejor proporción lodo: agua agria tratada (0.75:1). La proporción de lodo biológico/efluente en la prueba 2 se encuentra en las mejores proporciones de estos factores recomendados por los diseñadores de la planta (Camacho, 1983). Es importante tomar en cuenta que cuando la proporción lodo: AAT es de 1:0.50 en el ensayo 3, las condiciones de reducción de la materia orgánica también cumple con las condiciones establecidas en la norma, por lo que evidencia que el proceso de oxidación avanzada permite una oxidación biológica eficiente con una menor proporción de lodo biológico activado (Parra y Stalin, 2018).

Tabla 9 | Proporción de las aguas agrias tratada (AAT) y lodos para la reducción de DQO y DBO₅.

Muestra	AAT ± 1 mL	Lodo PTAR ± 1 mL	DQO Final ± 0.1 mL	Rend. DQO ± 0.01%	DBO ₅ ± 0.01 mg/L	Rend. DBO ₅ ± 0.01%	pH ± 0.01
AAT	---	---	2000	---	303.33	---	6.50
1	100	100	611.2	69.44	70.04	76.90	6.99
2	100	75	222.2	88.89	32.15	89.40	6.53
3	100	50	250.1	87.50	29.91	90.14	6.92
4	100	25	361.2	81.94	47.16	84.45	6.88
5	100	100	527.8	73.61	69.57	77.06	6.75
6	75	100	305.6	84.72	40.66	86.59	6.99
7	50	100	666.6	66.67	84.01	72.30	6.53
8	25	100	1027.8	48.61	128.07	57.78	6.65

CONCLUSIONES

En la revisión documental se comprobó que la PTAR durante el periodo consultado mantenía su operatividad en buenas condiciones con valores de DQO, DBO, OD y SST por debajo de los límites establecidos para su funcionamiento, lo cual evidencia que la planta durante este periodo de tiempo se mantenía en buenas condiciones operativas.

La PTAR tiene un funcionamiento óptimo en situaciones regulares cumpliendo con las metas de eficiencias de diseño. Aunque no se encuentra en la máxima capacidad de funcionamiento. Los valores de los parámetros medidos en monitoreo de la planta demostraron que se encuentran por debajo de los valores establecidos en la normativa. El porcentaje de eficiencia de la PTAR en su evaluación *in situ* fue de 86.51% para la DQO y 72.94% para la DBO₅.

La simulación experimental en el laboratorio del reactor biológico de la PTAR es efectiva para estudiar la disminución de DQO y la DBO₅ para tratamientos combinados con POA. Los efluentes tratados mediante ambos procesos quedan en condiciones óptimas de materia orgánica. Los valores de la DQO y la DBO₅ son inferiores a los permitidos por la norma venezolana 883 (1995) para la descarga de aguas residuales en cuerpos de aguas naturales como la Quebrada la Virgen, por lo que tratar el agua agria con procesos de oxidación avanzada y luego con un procesos de oxidación biológica como el de la PTAR del instituto, permite dar solución al almacenamiento de estos desechos en forma segura.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo (PDVSA-Intevep), filial de investigación y desarrollo y al Centro de Investigaciones Ambientales, Biológicas y Químicas (AMBIOQUIM), así como también al Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD) de la Universidad de Carabobo.

REFERENCIAS

- Alboudwarej, H., Felix, J., Taylor, S., Badry, R., Bremner, C., Brough, B., Beshry, M. 2006. La importancia del petróleo pesado. *Oilfield review*, 18(2), 38-58.
- Alfonso-Acosta, Y., Gordillo-Ríos, G. 2020. Evaluación del sistema de tratamiento de agua de proceso de la refinería de petróleo Níco López. *Tecnología Química*, 40(2), 376-392.
- Amaya, W.F., Cañón, Ó., Avilés, Ó.F. 2004. Control de pH para planta de tratamiento de aguas residuales. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 14, 86-95. <https://doi.org/10.18359/rcin.1271>
- American public health association. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18th Edition. Washington, APHA, 1992. pp 3.9. 3.12. USA.
- Arévalo, M., Van Echelpoel, W., Alvarado, A., Goethals, P., Larriva, J. 2017. Análisis espacial-temporal de procesos relacionados con concentraciones de oxígeno disuelto en lagunas de maduración. *Maskana*, 8(2), 115-123. <https://doi.org/10.18537/mskn.08.02.09>
- Arriechi, G., Contreras, J., Marcano, L. 2011. Evaluación del proceso de desnitrificación en el módulo 4 de la planta de tratamiento de aguas residuales La Mariposa 1. *Revista Ingeniería UC*, 18(3), 74-85.
- ASTM D5790 – 95. (2012). *Standard Test Method for Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry*. USA.
- Baquero, A., Lara, J., Torres, A. 2014. *Estudio de tratabilidad de las aguas residuales en Bogotá con lodos activados: Aspectos de monitoreo en continuo, caracterización detallada, modelación y simulación del proceso*. Editorial Pontificia Universidad Javeriana. Edición 21. Bogotá, Colombia.
- Barbosa, A., Vega, A., de Rio, E. 2014. Hidrodesulfuración de crudos de petróleo: base para el mejoramiento de combustibles: Una revisión. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5(3), 37-60.
- Camacho, F. 1983. *Estudio de la tratabilidad biológica de las aguas residuales de INTEVEP, S.A.* Informe Técnico del CIT de INTEVEP, S.A. N°: INT-00771
- Cárdenas, C., Yabroudi, S.C., Benítez, A., Páez, K., Perruolo, T., Angulo, N., Herrera, L. 2012. Desempeño de un reactor biológico secuencial (RBS) en el tratamiento de aguas residuales domésticas. *Revista colombiana de biotecnología*, 14(2), 111-120.
- Castillo, M. 2020. Evaluación de la planta de tratamiento de aguas residuales en la ciudad de barinas. *Revista Ambientellania*, 3(1), 11-20.
- Castillo-Reinoso, A.M., Guerra-Huilca, M.J. 2014. *Diseño e implementación de un PTAR para lodos activos a escala de laboratorio*, Facultad de Ciencias ESPOCH (Bachelor's thesis), Escuela Superior Politécnica del Chimborazo, Ecuador. Recuperado de: <http://dspace.esPOCH.edu.ec/handle/123456789/3403>
- 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.
- Cearreta, A. 2008. Modern conditions and recent environmental development of the Muskiz estuary: historical disturbance by the largest oil refinery of Spain/Caracterización actual y evolución ambiental reciente de la Ría de Muskiz: impacto histórico de la mayor refinería de petróleo de España. *Journal of Iberian Geology*, 34(2), 191-213.
- 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).
- Centeno-Bordones, G., Jiménez, Y. 2020. Evaluación del Lodo Rojo Activado como Catalizador Heterogéneo en Procesos de Oxidación Avanzada con Radiación Solar para la Degradación de Aguas Agrias Petroleras. *Revista Tecnología y Ciencia*, (39), 62-84. <https://doi.org/10.33414/rtyc.39.62-84.2020>

- Coronel-García, M. 2019. *Síntesis y evaluación de catalizadores metálicos en suspensión para el hidrotreamiento de crudos pesados y extrapesados*. (Tesis doctoral), Instituto Tecnológico Nacional de México, México. Recuperado de: <http://repositorio.tecnm.mx:8080/jspui/handle/123456789/216>
- Decreto N° 883, 1995. Normas para la Clasificación y Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos. *Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5.021*. Caracas, Venezuela.
- Dehghani, M., Shahsavani, E., Farzadkia, M., Samaei, M.R. 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. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-87>
- Forero, J.E., Ortiz, O., Ríos, F. 2005. Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *CT&F-Ciencia, tecnología y futuro*, 3(1), 97-109.
- Gamarra, H.Y.A. 2018. Influencia del PH y la concentración de *Haloferax* sp en la DQO y DBO5 del efluente residual de la empresa Exalmar SAC. *Innovacion en ingeniería*, 4(1).
- García, W., Luizaga, C., Herbas, E. 2016. Análisis del riesgo ambiental producto de pasivos ambientales de YPF, generados en la limpieza de contenedores en inmediaciones de la Refinería Gualberto Villarroel (Cochabamba-Bolivia) y propuesta de medidas correctivas. *Acta Nova*, 7(3), 334-351.
- López-Ponte, W.M. 2019. *Evaluación de dos especies de microalgas para determinar la eficiencia de remoción de nutrientes de aguas residuales de la PTAR taboada del Callao*, (Bachelor's thesis) Universidad Nacional Federico Villarreal, Peru. Recuperado de: <http://repositorio.unfv.edu.pe/handle/UNFV/2705>
- Muñoz, H., Mejía, G., Chaverra, M., Vásquez, E. 2000. Una aproximación al estimativo la DBO y la DQO de aguas residuales por medio de la medida del carbono orgánico total. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (20), 20-28.
- Noguera, G., Lara, M. 2013. *Uso de aguas agrias y H₂S para la preparación de soluciones metálicas de [MoS₄]²⁻*. [Informe Técnico]. Los Teques, Venezuela: Intevp. Documento técnico n°: INT- 14214,2013.
- Noguera, G., Rivas, A., González, I., Hernández, 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.
- Parra, C., Stalin, W. 2018. *Evaluación de lodos activados y oxidación avanzada Fenton para la remoción de materia orgánica del río Machángara* (Bachelor's thesis), Universidad de las Américas, Quito, Ecuador. Recuperado de: <http://dspace.udla.edu.ec/handle/33000/8679>
- Pulido, L. 2014. *Trenes de Tratamiento para Agua de la Industria Petrolera*. Editorial Kuxulkab, 17(33). Tabasco, México.
- Ramos, K. 2018. *Evaluación de procesos de oxidación avanzados: foto-fenton con luz solar para la degradación de sustancias y desechos líquidos tóxicos*. (Tesis Doctoral), Universidad de Carabobo. Valencia, Venezuela. Recuperado de: <http://mriuc.bc.uc.edu.ve/handle/123456789/7203>
- 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. *SaberUDO*, 28(3), 574-582.
- Rivas-Mijares, G. 1978. *Tratamiento de aguas residuales* (No. 628.3 R5 1978) Publicaciones Universidad Central de Venezuela, Caracas. Venezuela.
- Rivera, A. 2008. *Estudio y simulación de una unidad de endulzamiento de gases ácidos y de tratamiento de aguas agrias de una refinería nacional para la evaluación y propuestas de mejoras*. Facultad de ingeniería. Universidad Central de Venezuela. Recuperado de: <http://saber.ucv.ve/handle/123456789/16520>
- Rizzo, A., Ocanto, O., Luis, M.Á. (2012). Reacciones de hidrotreamiento catalítico en asfaltenos: una alternativa para su estudio estructural. *Revista Digital de Investigación y Postgrado*, 2(3), 154-167.

Salas, C., Alé, B. 2008. Tratamiento de aguas residuales de una refinería de petróleo por oxidación avanzada (AOX), usando el reactivo fenton (H_2O_2/Fe^{2+}). Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos. *Revista Per. Quím. Ing. Quím.*, 11(2), 12-18.

Sánchez-Proañó, R.G., García-Gualoto, K.J. 2018. Tratamiento de aguas residuales de cargas industriales con oxidación avanzada en sistemas convencionales. *La Granja. Revista de Ciencias de la Vida*, 27(1), 103-111. <https://doi.org/10.17163/lgr.n27.2018.08>

Sanchís, S., Polo, A., Tobajas, M., Rodríguez, J.J., Mohedano, A.F. 2012. *Eliminación de compuestos emergentes mediante sistemas biológicos y su acoplamiento con procesos de oxidación avanzada* (Doctoral dissertation, Disertación Doctoral). Universidad Autónoma de Madrid. Madrid, España. Recuperado de: <http://hdl.handle.net/10486/11349>

U.S. EPA Method 8015B. (2000). *Total petroleum hydrocarbons (TPH) analysis gasoline and diesel fuel*. Washington, USA.

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. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.309>