



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA
DIRECCIÓN DE POSTGRADO
DOCTORADO EN QUÍMICA TECNOLÓGICA



**APLICACIÓN DE LODOS ROJOS COMO CATALIZADOR EN PROCESOS DE
OXIDACIÓN AVANZADA UTILIZANDO RADIACIÓN SOLAR**

Autor: MSc. Guillermo Centeno Bordones

Trabajo de Grado presentado
para optar al título de Doctor

Tutor: Dr. Henry Labrador Sánchez

Valencia, Enero 2021

Dr. Henry Labrador Sánchez

Profesor Titular del Departamento de Química
Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología
Universidad de Carabobo

Certifica:

Que el ciudadano MSc. Guillermo Centeno Bordonas, ha desarrollado bajo mi dirección, el trabajo que lleva por título: **APLICACIÓN DE LODOS ROJOS COMO CATALIZADOR EN PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA UTILIZANDO RADIACIÓN SOLAR**, expuesto en la presente memoria, para optar al grado de Doctor en Química Tecnológica, **línea de Investigación: Catálisis, Petróleo y Petroquímica**, y considero que dicha tesis reúne los requisitos y méritos suficientes para ser sometida a la presentación pública y evaluación por parte del jurado examinador que se designe.

Henry Labrador Sánchez

En la ciudad de Valencia, a los 18 del mes de Enero de 2021.

Carta de aprobación del proyecto



Universidad de Carabobo
Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología
Dirección de Postgrado
Doctorado en Química Tecnológica



ACTA DE APROBACIÓN DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

Quienes suscriben:

Dra. Ygnat JIMÉNEZ (Coordinadora)

Dr. Carlos F. LINARES (Miembro Principal)

Dra. Evelyn YAMAL (Miembro Principal)

En nuestra condición de miembros del Jurado Evaluador del proyecto de Trabajo de Grado o de Tesis Titulado (s): **Aplicación de Todos Rojos como Catalizador en Procesos de Oxidación Avanzada usando Radiación Solar**

De la Especialización en: Maestría en: Doctorado en:

Química Tecnológica

Cuyo Autor es: Guillermo José Centeno Bordones C.I. 15.528.884

Certificamos que hemos evaluado el referido Proyecto con el siguiente resultado:

APROBADO NO APROBADO

Firmas y Cédulas de identidad de los miembros del Jurado Evaluador:

(Coordinador) Dra. Ygnat Jimenez C.I. N° 7.122.452

Miembro Principal Dra. Evelyn Yamal T. C.I. N° 11.506.616

Miembro Principal Dr. Carlos F. Linares C.I. N° 9485975

En Valencia - Venezuela a los 7 del mes Mayo del año 2018.



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA
DIRECCIÓN DE POSTGRADO
DOCTORADO EN QUÍMICA TECNOLÓGICA



VEREDICTO

Quienes suscriben, miembros del jurado designado por el Consejo de Postgrado de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, para examinar la **TESIS DOCTORAL** presentada por el MSc. GUILLERMO CENTENO BORDONES, CI: 15.528.884 bajo el título “**APLICACIÓN DE LODOS ROJOS COMO CATALIZADOR EN PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA UTILIZANDO RADIACIÓN SOLAR**”, a fin de cumplir con el requisito legal para optar al grado académico de **DOCTOR EN QUÍMICA TECNOLÓGICA**, dejan constancia de lo siguiente:

1.- Leído, como fue dicho trabajo por cada uno de los miembros del jurado, se fijó el día 26 de abril del 2021 a las 9:00 a.m., para que el autor defendiera en forma pública, lo que éste hizo en el salón de reuniones del Decanato de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, en el Campus Bárbula de Valencia, mediante un resumen oral de su contenido en las modalidades presencial y online, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado, todo ello conforme a lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado de la Universidad de Carabobo.

2.- Finalizada la defensa doctoral, el jurado decidió **APROBAR** el trabajo, por considerar, sin hacerse solidario con las ideas expuestas por el autor, que la información generada contribuye de manera relevante **a sentar las bases para el aprovechamiento y tratamiento del lodo rojo que constituye un pasivo ambiental de la industria de la alúmina, con aplicaciones fotocatalíticas para tratar efluentes acuosos de la industria petrolera.**

3.- El jurado por **UNANIMIDAD** decidió otorgar la calificación de **MENCIÓN HONORÍFICA** al presente trabajo por considerarlo de excepcional calidad debido a que no sólo cumplió con los objetivos previsto para el estudio, sino que generó aportes adicionales al **proponer un catalizador fotosensible a partir de un residuo ambiental de alta peligrosidad, con aplicaciones en procesos de oxidación avanzada para el tratamiento de efluentes acuosos petroleros de matriz compleja, verificando su eficiencia con pruebas fisicoquímicas, ecotoxicológicas y evaluaciones de impacto ambiental.**

En fe de lo cual se levanta el ACTA, a los veintiséis días de abril del año 2021, conforme a lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo. Actuó como Tutor y Coordinador del jurado Dr. Henry Labrador Sánchez.



Dra. Diana Luna
C.I. 6.512.965
Universidad Central de Venezuela



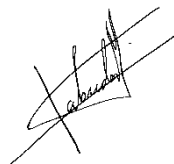
Dr. Paulino Betancourt
C.I. 6.508.770
Universidad Central de Venezuela



Dra. Evelyn Yamal
C.I. 11.506.616
Universidad de Carabobo



Dr. Carlos Felipe Linares
C.I. 9.435.975
Universidad de Carabobo



Dr. Henry Labrador Sánchez
C.I. 6.728.079
Universidad de Carabobo
Tutor

DEDICATORIA

A la memoria de la

Dra. Ygmar Jiménez de Moreno[†]

AGRADECIMIENTO

A Dios por el don de la vida, por darme la salud necesaria para culminar estos estudios, gracias por poner las personas necesarias en mi camino que han sido de soporte para este logro.

A mi familia, especialmente a Fany mi madre, la persona más importante de mi vida, porque le debo a ella todo lo que soy. A Guillermo mi papa, mis hermanos: Ana, Faviana y Manuel, y sobrinos porque en los momentos difíciles que atravesamos en el país me ayudaron con su apoyo, ánimo y confianza para poder culminar este proyecto, sin su apoyo no hubiese hecho posible.

A la Universidad de Carabobo mi casa de formación que a pesar de las dificultades se mantiene de pie día a día. Especialmente quiero agradecer por sus enseñanzas a mi tutora honoraria la Dra. Ygmar Jiménez de Moreno (QEPD), muchas gracias por su dedicación y orientación para llevar a feliz término esta investigación, siempre estaré agradecido y en mis oraciones tendrá una mención especial para el descanso de su alma. A los profesores del Doctorado, personas admirables que aportan su granito de arena en la formación académica de los estudiantes de postgrado, siendo su forma de construir país, principalmente a mi tutor Dr. Henry Labrador y al Dr. Juan Carlos Pereira. Especial agradecimiento dentro de la FACYT a Nexi Peraza por su incansable trabajo dentro del área de postgrado y a la amiga que me dio el doctorado Ruth Dessire Monroy, gracias por tu apoyo.

A PDVSA-Intevp, por el financiamiento, fundamental para la culminación de este proyecto. A la Gerencia Funcional de Ambiente y especialmente a la Sra. Exmirna Castillo, Sr. Gabriel Yannotta y a mi tutor industrial Dr. José Vicente García por la confianza y el apoyo para la realización de esta investigación en los laboratorios de la Gerencia. A la MSc. Leidy Pernía, por toda su ayuda en el procedimiento experimental, una gran compañera que se mantuvo brindando su apoyo, motivación, y sus conocimientos. Al personal de la pericia de tratabilidad de efluentes, al personal de la pericia de tratabilidad de desechos sólidos, al personal de la pericia de calidad de aire, y al personal de la pericia de ecotoxicología y bioprocesos por su enseñanza y ayuda en el procedimiento biológico experimental, especialmente a María Fernanda González, Marjorie Arias. Al Ing. Guillermo Lara, por su apoyo y enseñanza en el área de las evaluaciones de impacto ambiental. **Muchas gracias a TODOS los miembros de la Gerencia de Ambiente**, porque aportaron con sus conocimientos y recomendaciones su granito de arena para llevar a feliz término esta tesis, gracias por su hospitalidad y amistad.

A los incondicionales; gracias por su apoyo y por creer en mí, gracias por estar pendiente en cada momento, gracias por las risas y el constante ánimo, gracias hermanos del alma Nicolás Martínez, Andy Roso, Víctor Rondón, Manuel Gil, Nelson Flores gracias por llegar y su apoyo constante y sincero Luis Sánchez, Héctor Rojas, Waskaily Verenzuela, Brailys Alcalá, Edgard Rivas, Rosa Cartaya y la Sra. Águeda Almao y su buena familia.

Mil gracias a TODOS.



**APLICACIÓN DE LODOS ROJOS COMO CATALIZADOR EN PROCESOS DE
OXIDACIÓN AVANZADA UTILIZANDO RADIACIÓN SOLAR**

Autor: MSc. Guillermo Centeno Bordones

Tutor: Dr. Henry Labrador Sánchez

Fecha: Enero 2021

RESUMEN

El objetivo de esta investigación fue evaluar el uso de los lodos rojos (LR) como catalizador en los procesos de oxidación avanzada (POA), utilizando radiación solar sobre efluentes provenientes del tratamiento de mejoramiento de crudos pesados y extrapesados, y para ello se caracterizó las propiedades fisicoquímicas de los LR mediante técnicas analíticas como fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos x (DRX), microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de energía de rayos x (SEM-EDX), espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR) e Isotermas de absorción de desorción de N₂ con el método BET, con el fin de conocer su posible aplicación en el tratamiento de aguas por POA. Se estudió la evaluación de la degradación de una molécula modelo mediante POA, utilizando radiación solar y LR como catalizador. El seguimiento de la reacción se realizó mediante técnicas analíticas como demanda química de oxígeno (DQO), pH y concentración de fenol, además se identificaron los productos de la oxidación de fenol a través de cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC). También se estudió el potencial catalítico de los LR y la radiación solar en la degradación de aguas agrias, mediante POA no fotoquímico y fotoquímico. La muestra del efluente se caracterizó midiendo el pH, la conductividad, la turbidez y la DQO; la concentración de hidrocarburos totales de petróleo TPH y la concentración de cloruros. 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. Se aplicó un diseño de experimento tipo factorial 2² con una réplica (DDEAA3), y un diseño de experimento del tipo factorial 2² con dos puntos al centro (DDEAA4). Al agua tratada se le determinó pH, conductividad, DQO, TPH y la concentración remanente de peróxido de hidrógeno (H₂O₂). La identificación de los iones generados se realizó mediante un Cromatógrafo Iónico (IC). Los sólidos se analizaron mediante DRX, FTIR, y LECO carbono/azufre. Se realizaron pruebas

ecotoxicológicos estáticas bajo la norma USEPA OPPTS 850. 1075(1996), con la especie *Poecilia reticulata* como bioindicador y se realizó la simulación de biorreactor de oxidación con lodo activado en el laboratorio.

Como resultados se tiene que el LR tratado mediante neutralización y calcinación a 400 °C, permitió obtener fases cristalinas fotoactivas en la superficie del lodo rojo tratado como hematita, anatasa, entre otros, típicas de POA fotoquímicos como Fe^{+3} y fotocatalíticos como Ti y Mn, la superficie específica del lodo rojo se elevó en un 290%. El catalizador altamente activo para la degradación de fenol, fue el LRS400, obteniendo una remoción de DQO y fenol del 94,16 y 99,71 % respectivamente. La identificación por HPLC de los productos de la oxidación de fenol fueron: ácido oxálico, fórmico, acético e hidroquinona. En cuanto a la oxidación de las aguas agrias el DDEAA3 se aplicó POA no fotoquímico y luego fotoquímico solar, obteniéndose una reducción de la DQO en un 91,7% y en el TPH de 100%. Para el DDEAA4 se aplicó solo POA fotoquímico solar y se obtuvo una reducción del 88,95% de DQO y 100% para TPH. En la evaluación ecotoxicológica de los efluentes petroleros primero se simuló experimentalmente el biorreactor de la PTAR en combinación con el agua agria fototratada obteniendo un resultado combinado de 98,77% de reducción de la DQO. En las pruebas ecotoxicológicas con el agua agria fototratada el modelo Probit de mortalidad arrojó un LC_{50} de 0,26% y cuando se combina POA solar y oxidación biológica el efluente no tiene efecto negativo sobre los bioindicadores. En el estudio de impacto ambiental resultó que la reacción POA con lodo rojo como catalizador es capaz de reducir los niveles de riesgo ambiental de 5 a 2 de las aguas agrias.



APPLICATION OF RED MUD AS A CATALYST IN ADVANCED OXIDATION
PROCESSES USING SOLAR RADIATION

Autor: MSc. Guillermo Centeno Bordonos

Tutor: Dr. Henry Labrador Sánchez

Fecha: Enero 2021

ABSTRACT

The objective of this research was to evaluate the use of red mud (RM) as a catalyst in advanced oxidation processes (AOP), using solar radiation on effluents from the upgrading treatment of heavy and extra-heavy crude oils, and for this the Physicochemical properties of RMs using analytical techniques such as X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy and X-ray energy dispersion spectroscopy (SEM-EDX), Fourier transform spectroscopy (FTIR) and absorption isotherms of desorption of N₂ with the BET method, in order to know their possible application in AOP water treatment. The evaluation of the degradation of a model molecule by AOP was studied, using solar radiation and RM as a catalyst. The monitoring of the reaction was carried out using analytical techniques such as chemical oxygen demand (COD), pH and phenol concentration, in addition the products of phenol oxidation were identified through high performance liquid chromatography (HPLC). The catalytic potential of RM and solar radiation in sour water degradation was also studied, using non-photochemical and photochemical AOP. The effluent sample was characterized by measuring pH, conductivity, turbidity, and COD; the total petroleum hydrocarbons (TPH) concentration and the chloride concentration. It was applied for the determination of metals Induced Mass Coupled Plasma Spectroscopy (ICP-MS) and the concentration of sulfides by means of the ASTM D4658-03 standard. A factorial type experiment design 2² with a replica (DDEAA3), and a factorial type experiment design 2² with two points in the center (DDEAA4) was applied. The treated water was determined pH, conductivity, COD, TPH and the remaining concentration of hydrogen peroxide (H₂O₂). The identification of the ions generated was carried out by means of an Ion Chromatograph (IC). The solids were analyzed by XRD, FTIR, and LECO carbon / sulfur. Static ecotoxicological tests were carried out under the USEPA OPPTS 850. 1075 (1996) standard, with the species *Poecilia reticulata* as a bioindicator and the simulation of an oxidation bioreactor with activated sludge was carried out in the laboratory.

As a result, the RM treated by neutralization and calcination at 400 °C, allowed to obtain photoactive crystalline phases on the surface of the red mud treated as hematite, anatase, among others, typical of photochemical AOPs such as Fe⁺³ and photocatalytic as Ti and Mn, the specific surface area of the red mud was raised by 290%. The highly active catalyst for the degradation of phenol was LRS400, obtaining a removal of COD and phenol of 94.16 and 99.71% respectively. Identification by HPLC of the phenol oxidation products were: oxalic, formic, acetic acids and hydroquinone. Regarding the oxidation of sour water, the DDEAA3 was applied non-photochemical and then solar photochemical AOP, obtaining a reduction of the COD in 91.7% and in the TPH of 100%. For DDEAA4, only solar photochemical AOP was applied and a reduction of 88.95% of COD and 100% for TPH were obtained. It was concluded that the reaction is carried out via heterogeneous catalysis and that the carbon sorption in the catalyst is less than 0.2%. In the ecotoxicological evaluation of the oil effluents, the WWTP bioreactor was first experimentally simulated in combination with the phototreated sour water, obtaining a combined result of 98.77% reduction in COD. In the ecotoxicological tests with the phototreated sour water, the Probit mortality model yielded an LC₅₀ of 0.26% and when solar AOP and biological oxidation are combined, the effluent has no negative effect on the bioindicators. In the environmental impact study it was found that the AOP reaction with red mud as a catalyst is capable of reducing the levels of environmental risk from 5 to 2 of sour waters.

Contenido

DEDICATORIA	6
AGRADECIMIENTO.....	7
RESUMEN.....	8
ABSTRACT	10
ÍNDICE DE FIGURAS.....	15
ÍNDICE DE TABLAS	17
INTRODUCCIÓN GENERAL	19
CAPÍTULO I: EL PROBLEMA	22
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	23
JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	27
OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	29
<i>Objetivo general</i>	29
<i>Objetivos específicos</i>	29
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	30
CAPÍTULO II: ESTADO DEL ARTE DEL LODOS ROJOS Y SU USO EN PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.	34
<i>Los lodos rojos</i>	35
<i>Características fisicoquímicas de los lodos rojos</i>	36
<i>Catalizador másico de óxidos metálicos</i>	40
<i>Técnicas de caracterización de catalizadores</i>	40
<i>Fluorescencia de rayos X (FRX)</i>	42
<i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	42
<i>Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)</i>	43
<i>Área específica por adsorción- desorción de N₂, método BET (Brunauer – Emmett – Teller)</i>	44
<i>Tratamientos de aguas residuales</i>	46
<i>Tratamientos primarios</i>	47
<i>Procesos de oxidación avanzada</i>	48
<i>Métodos de oxidación avanzada tipo no fotoquímico</i>	49
<i>Fenton homogéneo.</i>	49
<i>Métodos de oxidación avanzada de tipo fotoquímico</i>	54
<i>Fotólisis del agua y de contaminantes en el agua mediante UV</i>	54
<i>UV/ Peróxido de hidrógeno</i>	57
<i>FotoFenton y sus variaciones</i>	59
<i>FotoFenton heterogéneo</i>	60
<i>Fotoreducción del Fe⁺³, fotoFenton- like o tipo fotoFenton</i>	60
<i>Fotocatalizadores</i>	62
<i>Lodo rojo como catalizador en los procesos de oxidación avanzada</i>	62
<i>Diseño de experimentos</i>	67
<i>La ecotoxicología</i>	69
<i>Ensayos de ecotoxicidad</i>	70
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
CAPÍTULO III: LODO ROJO TRATADO Y SU CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA	88
PREÁMBULO DE LA INVESTIGACIÓN	89
MATERIALES Y MÉTODOS	90

<i>Tratamiento de la muestra de lodo rojo</i>	90
<i>Neutralización de los lodos rojos</i>	90
<i>Secado y calcinación de los lodos rojos</i>	92
<i>Caracterización del lodo rojo neutralizado y activado</i>	92
<i>Factores influyentes en la superficie específica del lodo rojo</i>	93
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	94
<i>Efecto del tratamiento de neutralización y calcinación del lodo rojo en su superficie específica</i>	94
<i>Fluorescencia de rayos X (XRF)</i>	98
<i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	100
<i>Espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)</i>	105
<i>Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X por microscopía electrónica de barrido (EDX-SEM)</i>	108
<i>Tamaño de dominio cristalino mediante la fórmula de Scherrer para el lodo rojo neutralizado y calcinado a 200 y 400 °C</i>	112
CONCLUSIONES.....	113
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115
CAPÍTULO IV: DEGRADACIÓN DE FENOL COMO MOLÉCULA MODELO MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA SOLAR Y LODO ROJO COMO CATALIZADOR.... 123	
PREÁMBULO DE LA INVESTIGACIÓN.....	124
MATERIALES Y MÉTODOS	127
<i>Caracterización de la disolución de fenol antes del tratamiento</i>	127
<i>Análisis estadístico</i>	127
<i>Procesos de oxidación avanzada</i>	129
<i>Identificación de productos de degradación</i>	132
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	133
<i>Caracterización de la disolución de fenol antes del tratamiento</i>	133
<i>Diseño de experimento factorial fraccionado de niveles mixtos 3x2⁴⁻¹ para la fotodegradación de fenol</i>	134
<i>Diseño de experimento factorial 2³ con dos puntos al centro para la fotooxidación de fenol</i>	138
<i>Identificación de los productos de la degradación de fenol por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)</i>	145
CONCLUSIONES.....	147
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	148
CAPÍTULO V: TRATAMIENTO DE AGUAS AGRIAS DEL PROCESO DE MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS Y EXTRAPESADOS MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA SOLAR EMPLEANDO LODOS ROJOS COMO CATALIZADOR..... 155	
PREÁMBULO DE LA INVESTIGACIÓN.....	156
MATERIALES Y MÉTODOS	159
<i>Técnicas de caracterización aplicadas a la muestra de aguas agrias</i>	159
<i>Análisis estadístico</i>	161
<i>Reacción de oxidación avanzada</i>	162
<i>Caracterización del catalizador gastado y sólidos generados</i>	163
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	164
<i>Caracterización del agua agria</i>	164
<i>Oxidación avanzada del agua agria</i>	169
<i>Compuestos generados en el proceso de oxidación avanzada aplicado a las aguas agrias petroleras</i>	181
<i>Metales y especies de azufre presentes en el agua agria fototratada</i>	183
<i>El lodo rojo activado como catalizador heterogéneo en los POA</i>	185
<i>Sorción de carbono elemental del lodo rojo activado</i>	187
<i>Caracterización del catalizador original, gastado y sólidos generados durante la fotorreacción</i>	189

CONCLUSIONES.....	195
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	197
CAPÍTULO VI: EVALUACIÓN ECOTOXICOLÓGICA CON <i>Poecilia reticulata</i> DE AGUAS AGRIAS PETROLERAS TRATADAS MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA SOLAR.....	206
PREÁMBULO DE LA INVESTIGACIÓN.....	207
MATERIALES Y MÉTODOS.....	209
<i>Simulación en laboratorio de un reactor biológico PTAR.....</i>	<i>209</i>
<i>Ensayos ecotoxicológicos.....</i>	<i>209</i>
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	212
<i>Simulación en el laboratorio del reactor biológico de la PTAR.....</i>	<i>212</i>
<i>Evaluación ecotoxicológica.....</i>	<i>214</i>
CONCLUSIONES.....	219
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	220
CAPÍTULO VII: EVALUACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL GENERADO POR LAS AGUAS AGRIAS PETROLERAS Y SU MITIGACIÓN MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA SOLAR.....	224
PREÁMBULO DE LA INVESTIGACIÓN.....	225
MATERIALES Y MÉTODOS.....	227
<i>Evaluación del impacto ambiental mediante matriz causa y efecto (Matriz de Leopold).....</i>	<i>227</i>
<i>Cálculo de la magnitud e importancia de una actividad en un EIA.....</i>	<i>229</i>
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	231
<i>FASE I: EVALUACIÓN DE IMPACTO AMBIENTAL DE LA PRODUCCIÓN Y ALMACENAMIENTO DEL AGUA AGRIA EN PDVSA-INTEVEP.....</i>	<i>231</i>
<i>FASE II: EVALUACIÓN DE IMPACTO AMBIENTAL PARA EL TRATAMIENTO DE MITIGACIÓN DE LAS AGUAS AGRIAS MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA SOLAR.....</i>	<i>251</i>
CONCLUSIONES.....	271
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	273
CONCLUSIONES GENERALES.....	280
RECOMENDACIONES.....	282
APÉNDICES DE DIVULGACIÓN DE RESULTADOS.....	283
APÉNDICE DE DIVULGACIÓN DE RESULTADOS 1.....	284
APÉNDICE DE DIVULGACIÓN DE RESULTADOS 2.....	299
APÉNDICE DE DIVULGACIÓN DE RESULTADOS 3.....	317
APÉNDICE DE DIVULGACIÓN DE RESULTADOS 4.....	331
APÉNDICE DE DIVULGACIÓN DE RESULTADOS 5.....	354
APÉNDICE DE DIVULGACIÓN DE RESULTADOS 6.....	356
ANEXOS.....	357
ANEXO 1.....	358
<i>Datos de radiación solar en la región de los Altos Mirandinos.....</i>	<i>358</i>
ANEXO 2.....	362
<i>Determinación de la coincidencia espectral de los patrones secundarios para los productos de degradación por Cromatografía de Gases Acoplada a Espectroscopia de Masa.....</i>	<i>362</i>
ANEXO 3.....	364
<i>Cromatograma de HPLC de los patrones secundarios para identificar los productos de la degradación de fenol.....</i>	<i>364</i>
ANEXO 4.....	365
<i>Diagrama de flujo del proceso de oxidación avanzada solar utilizando lodo rojo como catalizador.....</i>	<i>365</i>

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Vista aérea de los estanques de la empresa CVG-Bauxilum Venezuela.	35
Figura 2.2 Triángulo de caracterización de catalizadores sólidos (Rodríguez-Gregorich y Ramos-Sánchez, 2011).	41
Figura 2.3 Esquema de las reacción Fenton, mostrando la formación del radical orgánico (Malato et al., 2009; Coutiño-Bach, 2017).	52
Figura 2.4 Espectro electromagnético solar.	55
Figura 2.5 Esquema del ciclo catalítico del proceso FotoFenton (Herrera-López, 2015)...	60
Figura 3.1 Tratamiento de neutralización del lodo rojo.	91
Figura 3.2 Difractograma del lodo rojo original de CVG-Bauxilum.	100
Figura 3.3 Difractogramas del lodo rojo tratado a 200 °C. LRA200 (Difractograma verde), LRP200 (Difractograma rojo), LRS200 (Difractograma azul).	101
Figura 3.4 Difractogramas del lodo rojo tratado a 400°. Donde LRA400 (Difractograma verde); LRP400 (Difractograma rojo) y LRS400 (Difractograma azul).	103
Figura 3.5 FTIR del lodo rojo CVG-Bauxilum.	105
Figura 3.6 FTIR para los lodos tratados y calcinados a 200 °C. El espectro superior corresponde al LRP200; el espectro central es para el LRA200 y el espectro inferior para el LRS200.	106
Figura 3.7 FTIR para los lodos tratados y calcinados a 400 °C. El espectro superior corresponde al LRP400, el espectro central es el espectro para el LRA400 y el espectro inferior para el LRS400.	107
Figura 3.8 Micrografías y espectros EDS para lodos rojos tratados con neutralización y calcinación a 200 °C y 400 °C. Donde en el lado izquierdo a y a.1.- corresponde al LRA200 lodo, b y b.1.- LRP200, c y c.1.- el LRS200; El d y d.1; e y e.1.- LRP400, f y f.1.- LRS400.	111
Figura 4.1 Esquema de reacciones del proceso de fotocatalisis con TiO ₂ en medio acuoso en presencia de peróxido de hidrógeno (Belloso et al., 2008).	126
Figura 4.2 Montaje experimental para la degradación de fenol utilizando lodo rojo-CVG-Bauxilum.	129
Figura 4.3 Método HACH DR2010 para la determinación de la DQO.	131
Figura 4.4 Concentración de fenol por el método colorimétrico con 4-aminoantipirina de acuerdo al Standard Methods 5530D.	132
Figura 4.5 Diagrama de Pareto para el Análisis de varianza para DQO del diseño de experimento factorial fraccionado de niveles mixto 3x2 ⁴⁻¹ . Los factores individuales son A: tipo de lavado, B: temperatura de calcinación, C: cantidad de peróxido, D: cantidad de catalizador y E: tiempo de reacción, y los efectos dobles son la combinacion de ellos, caracterizados por dos letras.	135
Figura 4.6 Reacción entre el fenol y radicales fenoxi para formar compuestos poliméricos.	137

Figura 4.7 Diagrama de Pareto para el análisis de varianza para DQO para el diseño de experimento factorial 2^3 con dos puntos. Los factores fueron codificados con A: cantidad de catalizador, B: cantidad de H_2O_2 y C: Ajuste del pH	139
Figura 5.1 Montaje experimental para la fotodegradación de aguas agrias petroleras utilizando lodo rojo CVG-Bauxilum neutralizado y calcinado.....	163
Figura 5.2 Muestra de agua agria del procesamiento de crudos pesados y extrapesados.	165
Figura 5.3 Diagrama de Pareto para la ANOVA del DDEAA3 para la DQO	170
Figura 5.4 Superficie de respuesta estimada para la variable de respuesta DQO en el DDEAA3.	171
Figura 5.5 Diagrama de Pareto estandarizado para DQO para el DDEAA4.....	175
Figura 5.6 Superficie de respuesta estimada DQO para el DDEAA4.....	176
Figura 5.7 Agua agria tratada con procesos de oxidación avanzada utilizando radiación solar y lodo rojo como catalizador	178
Figura 5.8 Composición mineralógica mediante difracción de rayos X del catalizador LRS400 (difractograma rojo); Fenton-like, (difractograma azul) se refiere al catalizador lodo rojo gastado mediante la técnica no fotoquímica (tipo Fenton 4); oxidación fotoquímica (difractograma verde) catalizador gastado en el proceso de oxidación avanzada (FQ4).	190
Figura 5.9 Los FTIR para los sólidos intervinientes en el proceso de oxidación avanzada	193
Figura 6.1 Montaje del ensayo ecotoxicológico del agua agria tratada.	211
Figura 7.1 Agua agria del mejoramiento de crudos pesados y extrapesado.....	233
Figura 7.2 Propuesta de mitigación para el tratamiento de aguas agrias mediante procesos de oxidación avanzada utilizando radiación solar y lodo rojo como catalizador.	252
Figura 7.3 Agua agria tratada por el proceso de oxidación avanzada utilizando radiación solar y lodo rojo como catalizador.	260

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Composición química mayoritaria de los Lodos Rojos CVG Bauxilum, (Arteaga, 2015; Folgoso, 2015; López-Uzategui, 2016; Rubinos, 2007).....	37
Tabla 2.2 Superficie específica de lodos rojos de la Coruña, España con diferentes pretratamientos (Rubinos, 2007).	38
Tabla 2.3 Composición Mineralógica de lodos rojos CVG-Bauxilum (Arteaga, 2015; López-Uzategui (2016).	39
Tabla 3.1 Codificación del diseño de experimento factorial mixto aplicado al tratamiento de neutralización y calcinación del lodo rojo	94
Tabla 3.2 Superficie específica (SE), área y volumen de microporos para las muestras de lodo rojo tratadas con diferentes condiciones.....	95
Tabla 3.3 Diseño de experimento factorial mixto aplicado al tratamiento de neutralización y calcinación del lodo rojo y su efecto en la superficie específica y el incremento porcentual de la superficie específica.	96
Tabla 3.4 Análisis de varianza para la superficie específica	97
Tabla 3.5 Análisis de varianza para el porcentaje de incremento de superficie específica. 97	
Tabla 3.6 Caracterización de los lodos rojos tratados mediante fluorescencia de rayos X (XRF).....	99
Tabla 3.7 Composición semicuantitativa elemental mediante espectroscopia por dispersión de energía de rayos x (EDS-SEM) para el lodo rojo y los tratados a 200 y 400 °C	109
Tabla 3.8 Tamaños de dominio cristalino del lodo rojo tratados con neutralización y calcinación mediante la fórmula de Scherrer.	112
Tabla 4.1 Factores, niveles y codificación del diseño de experimento factorial fraccionado de niveles mixtos $3 \times 2^{4-1}$ para la fotodegradación de fenol.....	128
Tabla 4.2 Factores, niveles y codificación del diseño de experimento factorial 2^3 con dos puntos al centro.....	129
Tabla 4.3 Caracterización de la disolución de fenol y los valores permisibles por la Norma Venezolana Decreto 883.....	133
Tabla 4.4 DDE factorial fraccionado de niveles mixtos $3 \times 2^{4-1}$ y resultados de DQO usando POA y LR como catalizador.	136
Tabla 4.5 Condiciones del diseño de experimento factorial 2^3 con dos puntos al centro y resultados de DQO para la oxidación avanzada de fenol utilizando LR como catalizador.	142
Tabla 4.6 Corridas del DDE factorial 2^3 con dos puntos al centro y las variables de respuesta DQO y concentración de fenol	144
Tabla 4.7 Identificación de subproductos de la degradación de fenol con POA solar y lodo rojo como catalizador.	146
Tabla 5.1 Factores, niveles y codificación del diseño de experimento factorial 2^2 con una réplica (DDEAA3) para la fotodegradación de agua agria.....	161
Tabla 5.2 Factores, niveles y codificación del diseño de experimento factorial 2^2 con dos	

puntos al centro (DDEAA4) para la fotodegradación de agua agria.....	162
Tabla 5.3 Caracterización del agua agria mediante diferentes técnicas.	165
Tabla 5.4 Determinación de compuestos orgánicos en el agua agria por GC/MS	167
Tabla 5.5 Diseño de experimento factorial 2 ² con una réplica (DDEAA3) para la degradación del agua agria en proceso no fotoquímico (a) y proceso fotoquímico (b) con lodo rojo como catalizador, utilizando radiación solar.....	172
Tabla 5.6 Diseño de experimento factorial 2 ² con dos puntos al centro (DDEAA4), para la degradación del agua agria en POA con lodo rojo como catalizador utilizando radiación solar.	177
Tabla 5.7 Cromatografía iónica para los mejores resultados del DDEAA3 y DDEAA4..	180
Tabla 5.8 Determinación de compuestos orgánicos en mezclas complejas por GC/MS para muestras de los DDEAA3 y DDEAA4.	182
Tabla 5.9 Metales y compuestos de azufre presentes en las aguas agrias tratadas.....	184
Tabla 5.10 Valores para el mejor resultado del diseño de experimento aplicado con lixiviado de hierro, replica y Fenton-like.	186
Tabla 5.11 Concentración de carbono elemental determinados en el catalizador LRS 400 antes de la reacción y gastado en proceso de oxidación.....	188
Tabla 6.1 Proporción de las aguas agrias y lodos para el tratamiento en el reactor biológico.	213
Tabla 6.2 Modelo Probit para los ensayos ecotoxicológicos con <i>Poecilia reticulata</i> del agua agria tratada con y sin simulación del reactor biológico.....	215
Tabla 7.1 Calificación de la magnitud e importancia del impacto ambiental en la matriz de Leopold (tomado de Peralta y Barrios, 2012).	229
Tabla 7.2 Cruce de actividades de producción y almacenamiento del agua agria y los elementos característicos del ambiente en estudio	232
Tabla 7.3 Caracterización del agua agria mediante diferentes técnicas analíticas.	233
Tabla 7.4 Estudio causa- efecto mediante matriz de Leopold del impacto ambiental del agua agria del mejoramiento de crudos pesados y extrapesados en PDVSA-Intevep.....	248
Tabla 7.5 Cruce entre las actividades causantes de posibles impactos ambientales del POA solar aplicado a las aguas agrias petroleras y los elementos y características ambientales	253
Tabla 7.6 Características fisicoquímicas del agua agria tratada mediante procesos de oxidación avanzada solar.....	261
Tabla 7.7 Análisis causa- efecto mediante matriz de Leopold del estudio de impacto ambiental del tratamiento de mitigación de las aguas agrias mediante procesos de oxidación avanzada solar	268

INTRODUCCIÓN GENERAL

En la industria petrolera venezolana se aplican tecnologías maduras como la coquificación retardada y experimentales para aprovechar las reservas de crudo pesado, siendo esto uno de los principales objetivos de la industria con la puesta en marcha de tecnologías propias de conversión profunda. Estas tecnologías incrementan la producción y la refinación de petróleo, trayendo consigo una serie de problemas ambientales como: contaminación de efluentes, la generación de aguas de producción contaminadas, emisión de gases y otros. Según Matos-Lalé (2014) por cada barril de petróleo producido, se generan entre 8 y 12 barriles de agua contaminada en la industria petrolera. Cada vez son más rigurosas las legislaciones ambientales para minimizar la contaminación, forzando a cambios dramáticos en las especificaciones o normativas regulatorias.

Una alternativa al tratamiento de los efluentes provenientes de la industria petrolera son los lodos rojos, esto debido a su composición de óxidos metálicos como: aluminio (Al), hierro (Fe), titanio (Ti), manganeso (Mn), entre otros, que tienen la capacidad de degradar compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el agua. Los lodos rojos son un desecho tóxico y corrosivo de la industria del aluminio, que impacta el suelo en las riveras del río Orinoco, por lo tanto la reutilización de este desecho reduciría la huella que genera en la zona por su elevado pH y a su alto contenido de metales.

Actualmente, los procesos de oxidación avanzada (POA) representan el tratamiento más atractivo, para la adecuación de las aguas contaminadas en la industria petrolera a las exigencias ambientales. En específico las reacciones fotoquímicas como las fotoFenton y la fotocatalisis, son una alternativa real, debido a que las reacciones fotoFenton comprende un conjunto de reacciones, donde se remueven los contaminantes contenidos en el agua, mediante la acción catalítica del Fe, la acción de un agente oxidante y la radiación ultravioleta (UV). Estas reacciones involucran la generación de radicales $\text{OH}\cdot$, que tienen la

capacidad de mineralizar una serie de compuestos contaminantes de manera no selectiva. La fotocatalisis, que hace referencia a la aceleración de una reacción por la absorción de luz por un catalizador de tipo semiconductor como el óxido de titanio, en este catalizador se genera una reacción de óxido-reducción, que genera radicales como $\text{OH}\cdot$ y $\text{O}_2\cdot$, con alto poder oxidante de materia orgánica.

Los catalizadores empleados con mayor frecuencia en los POA de tipo fotoquímico son el sulfato ferroso o férrico, el óxido férrico y de titanio, promoviendo reacciones de óxido-reducción, debido a que poseen una alta actividad catalítica aunada a una buena superficie específica. Sin embargo, la problemática asociada con el contenido de contaminantes en los efluentes petroleros, ha originado un gran esfuerzo en el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos capaces de presentar mayores actividades en reacciones de oxidación avanzada. En este contexto, la presente investigación busca dar utilidad a un desecho generado por la industria del aluminio como es el lodo rojo, el cual representa un potencial para las catálisis fotosensibilizada por su contenido en Fe, Ti y Mn, a fin de emplearlos en los tratamientos de efluentes provenientes del mejorador de petróleo pesado y extrapesado.

A continuación, se presenta estructura del trabajo de investigación de la siguiente manera:

El capítulo I se refiere al objeto de estudio, donde se plantea el problema, se justifica y se establecen los objetivos, que permitieron guiar la investigación. En el capítulo II se desarrolla el tratamiento de los lodos rojos y su caracterización fisicoquímica como catalizador. En el capítulo III se estudia la degradación de fenol, como molécula modelo para el proceso de oxidación avanzada (POA) utilizando radiación solar y lodo rojo como catalizador. En el capítulo IV, se estudian las condiciones de tratamiento de aguas agrias provenientes del mejoramiento de crudos pesados y extrapesados, mediante POA utilizando radiación solar y lodos rojos como catalizador. El capítulo V, se aborda la evaluación ecotoxicológica con *Poecilia reticulata* de las aguas agrias tratadas mediante POA solar. Finalmente, se presenta el capítulo VI donde se realiza la evaluación del impacto ambiental,

generado por las aguas agrias y por la técnica de mitigación mediante procesos de oxidación avanzada solar.

Una parte de los resultados obtenidos en esta investigación fueron publicados en artículos científicos:

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., & García, J. V. (2020). Caracterización fisicoquímica de los lodos rojos neutralizados y calcinados con posible actividad catalítica en procesos de oxidación avanzada. *Tekhné*, 23(1).

Centeno-Bordones, G; Pernía, L; Jiménez, Y & García, J.V(2020). Degradación de fenol e identificación por HPLC de los productos generados utilizando lodo rojo como catalizador en procesos de oxidación avanzada solar. *Revista Ingeniería UC*, 27 (2). 150 – 164.

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>.

Centeno-Bordones, G., Labrador, H., Arias, M., González, M & Lara, G (2021). Evaluación ecotoxicológica con *Poecilia reticulata* de aguas agrias petroleras tratadas mediante procesos de oxidación avanzada solar. *TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*. Trabajo aceptado para el próximo número.

Centeno-Bordones, G., Labrador & Lara, G (2021). Aguas Agrias en el procesamiento de crudos pesados: caracterización fisicoquímica y pronosis de su impacto ambiental. *Revista NovaSinergia*. Vol 4, no 1, que se publicará el 1 de junio del 2021.

CAPÍTULO I: EL PROBLEMA

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las actividades industriales, agrícolas, domésticas y petroleras, han ocasionado la generación de una gran variedad de compuestos tóxicos, que son la causa principal de la contaminación de las aguas a escala global. Algunos de los contaminantes más comunes en los efluentes son los iones metálicos, colorantes, fenoles, insecticidas, pesticidas, detergentes y un amplio espectro de compuestos aromáticos como lo afirma Bhatnagar *et al.*, (2011). En el caso de los contaminantes orgánicos, se tienen algunos compuestos orgánicos volátiles (COV), otros no volátiles y los metales pesados tienden acumularse en los organismos vivos (Fu & Wang, 2011); los compuestos orgánicos persistentes son conocidos por ser tóxicos o cancerígenos y la presencia de los mismos dificulta el procesamiento de las aguas para la obtención de agua potable (Bhatnagar *et al.*, 2011), convirtiéndose estos en un problema de salud pública y ambiental.

Entre los contaminantes de mayor preocupación por su impacto en la salud pública tenemos a los contaminantes emergentes (CE) según Barceló y López (2007), generalmente se aplica a compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el ambiente no se considera significativa en términos de distribución y/o concentración, por lo que pasan inadvertidos; no obstante, ahora están siendo ampliamente detectados y tienen el potencial de acarrear un impacto ecológico, así como efectos adversos sobre la salud humana y los organismos vivos.

Gil *et al.*, (2012) hace referencia a una amplia gama de contaminantes emergentes que están siendo estudiados en el medio acuoso alrededor del mundo, entre los que se incluyen los pesticidas, los productos farmacéuticos, las drogas ilícitas, los compuestos de cuidado personal, los surfactantes, los aditivos industriales y los subproductos, los retardantes de llama, los aditivos alimentarios, los compuestos orgánicos de distintos tipos entre muchos, los cuales, por sus concentraciones, no son eliminados eficazmente con los tratamientos de aguas convencionales; estos pueden ser acumulados y causar un gran impacto en la salud humana y el ambiente.

En Venezuela, existe un problema de contaminación ambiental en los cuerpos de agua principalmente en las zonas urbanas, debido a la utilización de agua en los procesos industriales, en especial 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, la inmovilización, la degradación y la mineralización de estos compuestos contaminantes en los tratamientos de aguas.

En el caso particular los efluentes de refinación petrolera como las aguas agrias, que se producen en las diferentes etapas del mejoramiento de crudos pesados y extrapesados, pueden ser divididas en fenólicas y no fenólicas (Naranjo, 2010). Estas aguas generan un problema de envergadura para las plantas de tratamientos de aguas, debido a que contienen compuestos que hacen que la muestra sea una matriz compleja de azufrados orgánicos, nitrogenados, cetonas, aromáticos y otros compuestos orgánicos, esto según un informe de identificación de compuestos en aguas de una planta piloto de la filial de Investigación y Desarrollo de Petróleos de Venezuela, S.A (PDVSA- INTEVEP) (Noguera y Lara, 2013).

Es importante resaltar que los mejoradores experimentales de crudo generan una gran cantidad de aguas agrias, la cual no cumple con los parámetros nacionales para ser vertidas en los efluentes de la empresa y ser tratadas en las plantas de tratamiento convencionales, ya que estas aguas deben ser almacenadas en barriles metálicos y plásticos, como disposición logística temporal. Este subproducto del mejoramiento de crudo se ha convertido en un problema ambiental para PDVSA debido a su alto contenido de H_2S disuelto que la convierte en un efluente altamente tóxico, con capacidad de afectar la biota que este en contacto con ella. Las aguas agrias presentan una dificultad en su manipulación debido a la constante liberación de H_2S poniendo en riesgo al personal técnico de la empresa y al entorno. Este tipo de aguas por su alto contenido de sulfuro, materia orgánica y metales pesados no puede ser tratado en plantas de aguas convencionales sin un proceso previo que minimice su toxicidad, para que no afecte la microbiota de las plantas de tratamientos de aguas.

Otro desecho de la industria venezolana del aluminio es el lodo rojo. Este 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, entre 1983 y Julio del 2000, CVG-Bauxilum tenía una producción de 14 millones de toneladas de lodo rojo (Galarraga, 2002). Actualmente, se estima que más de 35 millones de toneladas de lodo rojo se encuentran almacenadas en los sistemas lagunares de CVG-Bauxilum. Según datos proporcionados por el Centro Nacional de Tecnología Química (2012), estos residuos terminan depositados en las lagunas a 70 metros de las riberas del río Orinoco, en una proporción anual de un millón de toneladas de lodo rojo, un cuarto de millón de toneladas de arena roja y dos millones de metros cúbicos de líquidos cáusticos (denominado licor cáustico).

Los lodos rojos (LR) producidos en Venezuela tienen alta concentración de óxidos de hierro, aluminio, silicio, titanio y calcio (Arteaga, 2015), algunos de estos óxidos son utilizados como catalizadores en los procesos de oxidación avanzada. Bhatnagar et al (2011) reportaron que los lodos rojos pueden ser utilizados en la catálisis durante la oxidación de compuestos orgánicos contaminantes, siendo una alternativa sustentable, económica y favorable para el ambiente. Tratar las aguas residuales con lodo rojo, es una tecnología prometedora para la adsorción y la degradación de compuestos contaminantes, como lo expresa Li (2011). Esto daría valor agregado al LR que afecta a ecosistemas completos del río Orinoco.

De acuerdo a lo antes expuesto y a las propiedades fisicoquímicas del material, los LR podrían aplicarse en el tratamiento de aguas mediante los procesos de oxidación avanzada (POA), Clemente (2010) menciona que los POA están basados en la oxidación química o fotoquímica de contaminantes recalcitrantes e involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, fundamentalmente como el radical hidroxilo $\text{OH}\bullet$, de gran poder oxidante debido a su elevado potencial oxido-reductor (2,80 V), superado solo por el flúor.

En los POA de tipo fotoquímico, dentro de los que se encuentran fotoFenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$), tipo fotoFenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$) y la fotocatalisis con óxido de titanio (TiO_2), la radiación UV se puede realizar mediante exposición a la luz solar, aprovechando todas las longitudes de onda que emite el espectro solar, disminuyendo de esta manera costos de equipamiento y energéticos.

Este factor energético es muy importante debido a las potencialidades en energía solar que posee Venezuela. Posso *et al* (2014), afirman que en términos generales y según la información analizada en Venezuela, existe un potencial a escala regional y local, que puede hacer factible para el aprovechamiento de la radiación solar como fuente de energía alternativa en el 80% del país, siendo este potencial en promedio de 5,1 kWh/m²día, que según la clasificación de La Cruz (2005) se considera excelente y en la región norte costera con más de 6 kWh/M²día, lo que se ubica en la categoría Premium.

En síntesis, esta investigación estudió el potencial catalítico de los LR en la degradación de efluentes petroleros (aguas agrias) provenientes del proceso de mejoramiento de crudo pesado y extrapesado, mediante POA utilizando radiación solar, esto en concordancia con las excelentes potencialidades en energía solar que posee el país, que en combinación con el poder de degradación y mineralización no selectivo que poseen los POA, se convirtieron en una alternativa para el tratamiento de aguas industriales petroleras.

JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Esta investigación, se fundamenta en el área de los POA, que de acuerdo a Clemente (2010), promueven la generación de los radicales HO• y la utilización de agentes reactivos adicionales, para la disminución de contaminantes en medio acuoso. Centrándose en los POA de tipo fotoquímico como los tratamientos tipo fotoFenton y fotocatalisis solar, aprovechando un desecho sólido de la industria del aluminio como catalizador fotosensible para el tratamiento de efluentes petroleros de matriz compleja, usando la radiación solar como fuente de energía alternativa en los POA.

Los POA han sido efectivos en la degradación de compuestos alifáticos (Moraes *et al.*, 2004) y aromáticos clorados (Poulopoulos *et al.*, 2008; Kavitha y Palanivelu, 2003; Ghaly *et al.*, 2001), nitroaromáticos (Ramos *et al.*, 2014; Ramos *et al.*, 2015; Kavitha y Palanivelu, 2005; Meletzky y Bauer, 1998) y colorantes azo (Herrera, 2015). Es un buen oxidante de herbicidas, disolventes, colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su demanda química de oxígeno (DQO) (Palaniandy *et al.*, 2016; Maha *et al.*, 2012) y demanda bioquímica de oxígeno (DBO) de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados (Noya *et al.*, 2011). Lo que permite suponer su efectividad en la mineralización de efluentes petroleros provenientes del mejoramiento de crudos.

Algunos autores como Ramos *et al.*, (2014); García-Herrera, (2014) y De Leona *et al.*, (2016) se han planteado el catalizador soportado en los procesos FotoFenton, lo que facilita su recuperación y su reutilización del catalizador, minimizando la disposición final de este como pasivo ambiental. Es así que han surgido los procesos fotoFenton heterogéneos en los que se ha estudiado el uso de distintos materiales sólidos (arcillas, silicas y zeolitas, resinas, entre otros) como soporte de compuestos de hierro.

En este sentido, los LR CVG-Bauxilum, son un desecho de la industria del aluminio tóxico y corrosivo que se almacenan en grandes volúmenes en las riberas del río Orinoco. Los LR se presentan como una alternativa catalítica, tomando en cuenta su composición química

cuantitativa determinada por Arteaga (2015) mediante Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X, donde los componentes mayoritarios del LR son: Al, Fe, Si y Ti (~97%, en conjunto). El contenido de ión de Fe^{+3} le proporcionan al LR una elevada reactividad superficial y resistencia química, que aunada a la cantidad de Ti (anatasa) le confieren al sólido actividad catalítica según estudios de Moronta (2014). Estas características proporcionan gran actividad fotoquímica a los lodos rojos (Pereira y Oliveira, 2012), para la degradación de compuestos orgánicos refractarios en el agua de refinación, permitiendo verter estos efluentes en las plantas de tratamientos de aguas residuales.

En la investigación se aplicaron métodos quimiométricos, para estudiar la aplicación de los LR como catalizador en los POA, con el fin de obtener los mejores resultados en la degradación de los compuestos contaminantes del efluente petrolero, alcanzando datos de optimización que permitieron arrojar valores significativos, para la confiabilidad de los resultados obtenidos y la validez de sus conclusiones.

La propuesta de esta investigación tuvo como fin dar solución al problema de las aguas agrias del proceso de mejoramiento del crudo en PDVSA, donde se generan grandes cantidades de los mencionados efluentes en áreas operacionales de la industria y al mismo tiempo darle utilidad a los LR en su aplicación como fotocatalizador, así como también logrando de esta manera utilizar pasivos ambientales de la industria del aluminio y de la industria petrolera, que en acción sinérgica permitirán solventar problemas ambientales del país mediante química verde. Problemas ambientales que afectan ecosistemas enteros que se ven en peligro por el impacto de los altos niveles de contaminación de suelos y aguas de las industrias fundamentales del país (PROVEA, 2014)

Este aporte tecnológico busca disminuir los costos de reactivo, para el desarrollo de la reacción de oxidación avanzada, permitiendo también hacer uso del recurso energético por excelencia del planeta como es el sol, y de esta forma reducir los costos instrumentales y energéticos de las reacciones fotoquímicas. Se buscó realizar un aporte original, que buscó el desarrollo de una tecnología propia para el tratamiento de aguas industriales petroleras.

OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

Objetivo general

Evaluar la aplicación de los lodos rojos como catalizador en los procesos de oxidación avanzada utilizando radiación solar en efluentes del proceso de mejoramiento de crudos pesados y extrapesados.

Objetivos específicos

- ✓ Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los lodos rojos preparados con el fin de conocer sus posibles propiedades catalíticas en tratamiento de aguas por procesos de oxidación avanzada.
- ✓ Evaluar la degradación de una molécula modelo mediante el proceso de oxidación avanzada utilizando radiación solar y lodos rojos como catalizador.
- ✓ Evaluar la degradación de un efluente real del proceso de mejoramiento de crudos pesados y extrapesados mediante procesos de oxidación avanzada empleando radiación solar y lodos rojos como catalizador.
- ✓ Determinar la ecotoxicidad del efluente real tratado mediante procesos de oxidación avanzada utilizando radiación solar y lodos rojos como catalizador.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arteaga (2015) Evaluación de catalizadores Mo/lodos rojos modificado empleando diseño de experimento para el hidrotreamiento de corrientes LCO. Trabajo especial de grado. Universidad de Carabobo.
- Barceló, D & López, M. (2007). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. En: Panel Científico- Técnico de seguimiento de la política de aguas. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC. Barcelona, España. Recuperado de: https://fnca.eu/phocadownload/P.CIENTIFICO/inf_contaminacion.pdf
- 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.
- Centro Nacional de Tecnología Química (2012). Informe de prensa de gestión 2012. Disponible en línea: www.cienciasguayana.com/2012/01/fonacit-destina-recursos-para.html.
- Clemente, C (2010). Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamientos y reutilización de efluentes textiles. Tesis doctoral, universidad politécnica de valencia, España.
- Fu, Y & Wang, W. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewater, a review. *Journal of environmental Management*, 92, 407-418.
- Galarraga, A (2002). CVG-Bauxilum red mud neutralization. *Journal the materials, metals & metal society*, 23, 110-134
- García-Herrera, J. C. (2014). Procesos Fenton y fotoFenton para el tratamiento de aguas residuales de laboratorio microbiológico empleando Fe₂O₃ soportado en nanotubos de carbono (Bachelor's thesis). Pontificia Universidad Javeriana. Bogotá, Colombia.
- Ghaly, M. Y., Härtel, G., Mayer, R., & Haseneder, R. (2001). Photochemical oxidation of p-

chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. *Waste Management*, 21(1), 41-47.

Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Revista Producción+ limpia*, 7(2).

Herrera López, K. L. (2015). Degradación de materia orgánica por medio del proceso fotoFenton utilizando concentraciones bajas de hierro y un pH cercano a la neutralidad: efecto de la matriz de diferentes fuentes naturales de agua [recurso electrónico] (Doctoral dissertation), Universidad de Almería, España. Recuperado de: https://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/Tesis_Herrera Lopez.pdf

Kavitha, V., & Palanivelu, K. (2003). Degradation of 2-chlorophenol by Fenton and photo-Fenton processes—a comparative study. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38(7), 1215-1231.

Kavitha, V., & Palanivelu, K. (2005). Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170(1), 83-95.

La Cruz, E. (2005). Desarrollo en Venezuela de las Fuentes Alternas Renovables de Energía. Primeras Jornadas sobre las FARE en Venezuela. Puerto Ordaz-Venezuela.

Li (2011) preparation and performance of Bayer progress red mud dry mixed masonry mortar. Chongqing University. China.
Recuperado de: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5448896/>

Maha.A., 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.

Maletzky, P., & Bauer, R. (1998). The photo-Fenton method—degradation of nitrogen containing organic compounds. *Chemosphere*, 37(5), 899-909.

Muñoz, N.; Parra, L & Pantin B (Productores) (2014, Noviembre, 14). Entrevista al Dr. Juan Matos-

Lalé: Energía y Ambiente. [Programa de tv], Maracaibo, Venezuela. Recuperado de: [Vimeo.com/111847133](https://vimeo.com/111847133).

Moraes, J. E. F., Quina, F. H., Nascimento, C. A. O., Silva, D. N., & Chiavone-Filho, O. (2004). Treatment of saline wastewater contaminated with hydrocarbons by the photo-Fenton process. *Environmental science & technology*, 38(4), 1183-1187.

Moronta, A (2014). Estudio comparativo de la actividad catalítica de nanopartículas de óxido de hierro y lodos rojos como posibles catalizadores en la liberación de hidrogeno de tipo boranos. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.

Muruganandham, M., Suri, R. P. S., Jafari, S., Sillanpää, M., Lee, G. J., Wu, J. J., & Swaminathan, M. (2014). Recent developments in homogeneous advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *International Journal of Photoenergy*, 2014.

Naranjo, C (2010). Balance de agua, vapor y condensado del mejorador de petróleo extrapesado de PDVSA- Petropiar. Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela. Recuperado de: <https://studylib.es/doc/5879073/balance-de-agua--vapor-y-condensado-del-mejorador-de-crudo>

Noya, C., De León, A., Sergio, M., & Bussi, J. (2011). Influencia del pH en procesos foto-Fenton utilizando Fe-PILCs como catalizador. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 2(4), 35-45.

Palaniandy, P., Aziz, H. B. A., & Feroz, S. (2016). Evaluation of the solar photo-Fenton process to treat the petroleum wastewater by response surface methodology (RSM). *Environmental Earth Sciences*, 75(4), 1-12.

Pereira & Oliveira (2012). Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions: a review, *Clay Minerals* 47, 285-302.

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.

Poulopoulos, S. G., Nikolaki, M., Karampetsos, D., & Philippopoulos, C. J. (2008). Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-Fenton reaction. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1), 582-587.

Provea (2014) Informe situacional ambiental petrolero venezolano. Recuperado de: <https://derechos.org.ve/web/wp-content/uploads/Ana%CC%81lisis-de-la-Situacio%CC%81n-Ambiental-Petrolera-Venezolana.-Caso-estudio-Estados-Anzoa%CC%81tegui-Monagas-2012-%E2%80%932014.pdf>

Ramos, K., Jiménez, Y., Colmenares, M. C., Manganiello, L., & Mendoza, N. (2014). Nota técnica: Identificación rápida de productos generados de la degradación por foto-Fenton solar mediante HPLC con detección UV. *Revista INGENIERÍA UC*, 21(1), 87-92.

Ramos, K., Sarrin, B., & Jiménez, Y. (2015). Degradación de una mezcla de orto y para-nitrofenol mediante foto-Fenton heterogéneo usando un oxido mixto de MgF eAl como catalizador. *Revista INGENIERÍA UC*, 22(2).

**CAPÍTULO II: ESTADO DEL ARTE
DEL LODOS ROJOS Y SU USO EN
PROCESOS DE OXIDACIÓN
AVANZADA.**

Los lodos rojos

Los lodos rojos son el residuo insoluble de la extracción de alúmina a partir de la bauxita por el proceso Bayer. Este desecho industrial, está mayormente constituido por una mezcla de óxidos e hidróxidos de hierro, aluminio, titanio, cuarzo, con cantidades menores de arcillas, y otros minerales (Moronta, 2014; Folgoso, 2015). Por su parte, los lodos rojos pueden definirse como un fango rojo de herrumbre brillante, altamente alcalino, con un pH superior a 11 y con alta concentración de sodio, que resulta del procesamiento de la bauxita por el método Bayer (Moronta, 2014; Chacón, 2008). Según el decreto 2635 de la legislación venezolana, publicado en gaceta oficial extraordinaria número 5245 (Gaceta Oficial, 1998), los lodos rojos son considerados un desecho peligroso, tóxico y corrosivo.

Este material es dispuesto y almacenado en grandes estanques diseñados para el depósito temporal bajo condiciones controladas y ambientalmente seguras, mientras aguardan por su disposición final y eventual aprovechamiento. En la Figura 2.1, se puede observar una fotografía del sistema de estanques de almacenamiento de lodos rojos en Venezuela.



Figura 2.1 Vista aérea de los estanques de la empresa CVG-Bauxilum Venezuela.

La Corporación Venezolana de Guayana-Bauxilum (CVG-Bauxilum) uno de los mayores productores de aluminio de Suramérica, cuenta con tres lagunas para estos fines (López-Uzcategui, 2016). Una de ellas para depósito de arenas y dos lagunas rebalseras del Río Orinoco para disposición de lodos. Estas fueron diseñadas para una vida útil de 20 años (CAVSA, 2001), a una tasa de producción de 1 millón de toneladas métricas anuales (MTMA). Debido a los procesos de expansión que ha desarrollado la empresa, la producción se ha incrementado a 1,7 MTMA (Caraballo, 2011), por tanto, existe un mayor volumen de deposición, lo cual ha acortado el tiempo de servicio originalmente concebido para estos depósitos.

Los elevados volúmenes de residuos generados como los lodos rojos, procedentes del proceso de obtención de la alúmina a partir de la bauxita, suponen un grave problema medioambiental, ya que estos desechos son una de las fuentes de contaminación de aguas subterráneas y superficiales (Moronta, 2014), que aquejan los ecosistemas frágiles de las riveras del río Orinoco, impactando negativamente en el suelo, los recursos hídricos, en la flora y en la fauna de la región oriental de Venezuela

Características fisicoquímicas de los lodos rojos

Se presenta en la Tabla 2.1 la composición química cuantitativa para el lodo rojo CVG-Bauxilum, generados en la región de Guayana determinado por Arteaga (2015) mediante un estudio de Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X. Donde los componentes mayoritarios del lodo rojo son Al, Fe, Si y Ti (~97, en conjunto), conteniendo además cantidades considerables de calcio y de compuestos de sodio (Rivas et al., 2009). En general, la composición química determinada para estos lodos se encuentra en cantidades de aluminio por encima de la media mundial que según Rubinos (2007) está alrededor de 20-30% en peso.

Tabla 2.1 Composición química mayoritaria de los Lodos Rojos CVG Bauxilum, (Arteaga, 2015; Folgoso, 2015; López-Uzategui, 2016; Rubinos, 2007).

Elementos	Composición (% en peso)
Al	43,944
Fe	36,432
Si	13,111
Ti	3,315
Ca	2,489
Zr	0,281

Por otra parte, es de destacar que el elevado contenido de Fe, le proporcionan al lodo rojo una elevada reactividad superficial y resistencia química, reforzada por la cantidad de Al y Ti, principalmente en forma de anatasa (Moronta, 2014). Proporcionando gran actividad para aplicaciones de los lodos rojos en catálisis. De modo general se ha estimado en estudios de Rubinos (2007) y Sutar *et al.*, (2014) que el lodo rojo contiene aproximadamente un 3 a 4% de óxido de sodio, este porcentaje aporta aproximadamente el 70% de la alcalinidad en disolución del material, proporcionando así un pH alrededor de 10-13 (Hernández et al., 2010; López-Uzategui, 2016). En relación a la superficie específica de los lodos rojos es muy importante porque es una propiedad física de los sólidos que ha sido utilizada como indicador de su potencial reactividad.

Para Rubinos (2007) la actividad catalítica se relaciona en gran medida con la superficie específica de los óxidos, particularmente para los óxidos de Al, Fe, Si y Ti la caracterización de la porosidad interna afecta sustancialmente al valor final de la superficie específica y en consecuencia afecta a la capacidad para entender y evaluar correctamente la reactividad de esos productos (Li *et al.*, 2011). Es necesario acotar que los lodos rojos CVG-Bauxilum (Arteaga, 2015), tienen una superficie específica de 16,0 m²/g, propiedad que le proporciona gran potencial para incrementar su área superficial con tratamientos con neutralización y calcinación. En la Tabla 2.2 se muestra la superficie específica de los lodos rojos españoles tratados, donde es de gran interés para este estudio la activación del lodo

rojo con calor y ácido, para el incremento de la superficie específica (Arteaga, 2015; Li *et al.*, 2011).

Tabla 2.2 Superficie específica de lodos rojos de la Coruña, España con diferentes pretratamientos (Rubinos, 2007).

Material	SE(m ² /g)
Lodo rojo (lavado con agua)	14,2
Lodo rojo (activado con ácido)	20,7
Lodo rojo (activado con calor y ácido)	28,0
Lodo rojo activado (tratado con H ₂ O ₂)	108
Lodo rojo neutralizado (Bauxsol)	30

La composición mineralógica del lodo rojo es compleja, esto debido a los diversos óxidos que lo componen. Por lo que la caracterización de las fases cristalinas presentes en la muestra de lodo rojo aporta información sobre sus propiedades, reactividad y estabilidad química. Entre los componentes mayoritarios, destaca la hematita (Fe₂O₃) (Tabla 2.3), tal y como lo expresan los trabajos realizados por Arteaga (2015), Rubinos (2007) y Li (2011). En general los óxidos de hierro, responsables del color rojo del material, se presentan como cristales muy pequeños, lo cual supone una gran superficie reactiva, óptima para aplicaciones catalíticas, sin embargo, a pesar de su pequeño tamaño de partícula presenta una solubilidad muy baja en medio ácido (Sutar *et al.*, 2014).

Tabla 2.3 Composición Mineralógica de lodos rojos CVG-Bauxilum (Arteaga, 2015; López-Uzcategui (2016).

Fase Cristalina	Composición %
Cuarzo (SiO ₂)	37,3
Coquimbita (Fe ₂ (SO ₄) ₃ · 9H ₂ O)	26,4
Hematita (Fe ₂ O ₃)	19,8
Óxido de calcio (CaO)	5,6
Manganosita (MnO)	5,6
Anortita (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	5,3
Cancrinita (Na ₄ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ Cl)	Trazas

En estudios desarrollados por Rubinos y Arteaga se demostró que el contenido de zeolitas tipo cancrinita fue calculado para el lodo rojo de España en 10,7%, coincidiendo con el valor de 10,6% obtenido por Sutar *et al.*, (2014). Un análisis importante que se extrae de los resultados obtenidos por las investigaciones citadas, es que esta cantidad de zeolita va presentar sitios de intercambio catiónico del lodo rojo, y por tanto no son sitios accesibles a los iones de los metales ni a las moléculas orgánicas de gran tamaño (Martínez, 2016).

También se han realizado estudios en lodos rojos logrando determinar la distribución de tamaños de poro mediante el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) (Moronta, 2014; Caraballo, 2011) los parámetros de porosidad calculados mediante este método resultaron de 15,9 nm (159 Å). Rubinos (2007) afirma que aunque los mesoporos se definen como poros con diámetro entre 2 y 50 nm, es posible que existan poros inter-partícula (20-100 nm) para partículas con un diámetro de aproximadamente 100 nm y mayores, sobre todo si el material presenta tendencia a la agregación. Para realizar una estimación del porcentaje de porosidad estructural, el autor define los poros intra-partícula como aquellos poros con diámetro comprendido entre 2 y 20 nm, tal como afirman Li (2011) y González, (2013). De acuerdo con Rubinos (2007), la gran mayoría de la superficie específica (~76%) en el lodo rojo se localiza en poros estructurales. Lo que se traduce en un aumento de los sitios activos del material, resultando así muy ventajosa la utilización de este material para aplicaciones catalíticas, (Moronta, 2014; Folgoso, 2015).

Catalizador másico de óxidos metálicos

Los catalizadores de óxidos metálicos soportados y sin soporte se preparan depositando la fase de óxido metálico activo sobre un óxido soporte con un alto área superficial como por ejemplo Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO , SiO_2 , y otros (Jatib-Khatib, 2007). Los catalizadores de óxidos metálicos muestran numerosas aplicaciones en reacciones de oxidación parcial y total (Jatib-Khatib, 2007). Se ha propuesto que los principales factores que controlan la actividad y selectividad de los óxidos metálicos son: las estructuras moleculares, los estados de oxidación y la estabilidad de la fase superficial del óxido metálico, y la interacción óxido metálico superficial-soporte (Wachs y Weckhuysen, 1997). La presencia de aditivos afecta la estructura y reactividad de los catalizadores de óxidos metálicos mediante la alteración de sus propiedades redox y ácido-base (Jatib-Khatib, S 2007; Wachs y Weckhuysen, 1997; Blasco y Nieto, 1997).

La influencia de los aditivos en la estructura de catalizadores de óxidos metálicos y soportados existen dos tipos de aditivos para catalizadores: a.- aditivos no interactuantes, se coordinan preferiblemente con el óxido soporte antes que con las especies superficiales y b.- aditivos interactuantes se definen como aquellos que preferiblemente se coordinan con las especies superficiales de los óxidos metálicos superficiales en el catalizador (Wachs y Weckhuysen, 1997). Funcionalmente los aditivos a los catalizadores másicos pueden afectar a la reactividad, acidez o reducibilidad del sistema superficial (Jatib-Khatib, 2007).

Técnicas de caracterización de catalizadores

La caracterización de un sólido, tiene como finalidad conocer cualitativa y cuantitativamente cómo está constituido el catalizador y qué transformaciones sufre como consecuencia de un tratamiento físico y/o químico, como por ejemplo una reacción química o la aplicación de calor. Básicamente la caracterización de un catalizador proporciona tres tipos de información que según Rodríguez-Gregorich y Ramos-Sánchez, (2011) son las siguientes (Figura 2.1):



Figura 2.2 Triángulo de caracterización de catalizadores sólidos (Rodríguez-Gregorich y Ramos-Sánchez, 2011).

Composición química y estructural: Se refiere al estudio de la composición, estructura cristalina y proporciones de las fases presentes, la composición elemental en la superficie; la naturaleza y proporciones de los grupos funcionales que pueden estar en el catalizador.

Propiedades físicas: Se refiere la forma y tamaño de las unidades del catalizador, estructura de poro, área específica total, densidad, volumen de poros y la disposición de las fases individuales entre sí. El estudio de las propiedades mecánicas se refiere a aquellas que son de importancia a nivel industrial, tales como: resistencia a la abrasión, dureza, resistencia al choque térmico, entre otros.

Actividad catalítica: Es una medida cuantitativa de la habilidad de un catalizador de acelerar una reacción química bajo condiciones específicas. Se habla entonces de velocidad de reacción, o alguna cantidad relacionada con la velocidad de reacción por unidad de cantidad de catalizador. Entre las técnicas analíticas de caracterización de catalizadores más usadas se encuentran:

Fluorescencia de rayos X (FRX)

La espectrometría de fluorescencia de rayos X, es una técnica basada en las transiciones electrónicas de los átomos que se producen cuando una radiación electromagnética de cierta energía incide con el material en estudio, produciendo una excitación del átomo, el cual pasa de un estado basal (estable) a otro de mayor energía (inestable); originando transiciones en diferentes estados energéticos en el átomo, los cuales son únicos para cada átomo en particular (Martínez *et al.*, 2006).

Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una de las técnicas más usadas en la caracterización de sólidos. Según Turbay (2009), Consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se incide en varias direcciones, debido a la simetría de la agrupación de átomos y por difracción da lugar a un patrón de reflexiones, que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la Ley de Bragg. Esta ley proporciona una representación muy simple del proceso, considerando el fenómeno desde el punto de vista de una reflexión pura en los planos reticulares paralelos de un cristal perfecto, la cual viene dada por la siguiente ecuación (2.1):

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (2.1)$$

Donde:

λ = Longitud de la onda de los rayos X.

θ = Ángulo de difracción.

n = Orden de reflexión.

d = Distancia entre los planos.

Cada compuesto contiene una serie única de ángulos de difracción de rayos X, que los diferencia de los demás. El registro obtenido en el patrón de difracción contiene toda la información estructural del material en estudio, en forma de distancias interplanares, las cuales son características de cada cristal y vienen dada por la posición y el tamaño de los átomos. También, se puede obtener información de fases cristalinas, para diferenciar

distintas fases dentro de una misma muestra y para estimar el tamaño de las partículas (Turbay, 2009).

Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

El principio de esta espectroscopia se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Según Skoog, (2005) cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada. Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

Para interactuar radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de radiación.

Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados, y para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio. En el espectro infrarrojo de un sólido la rotación está muy restringida y las líneas discretas vibracionales/rotacionales desaparecen, quedando sólo los picos vibracionales algo ensanchados.

Área específica por adsorción- desorción de N₂, método BET (Brunauer – Emmett – Teller)

El área específica de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, cuán rápido se quema un sólido, cuán pronto se disuelve un polvo dentro de un disolvente, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o cuán efectivamente elimina un contaminante.

La técnica de fisisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de sólidos. Esta técnica se basa en la adsorción de nitrógeno a 77 K. Según Turbay (2009), las isotermas obtenidas (representación del volumen de nitrógeno fisisorbido en el sólido respecto a la presión relativa de nitrógeno) corresponden al proceso de adsorción y desorción del gas en el sólido, produciéndose histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de desorción. Para la determinación de áreas superficiales, el método BET es ampliamente utilizado, aunque presenta importantes limitaciones principalmente en los sólidos microporosos. Esta teoría permite estimar el área de la superficie de la muestra a partir del volumen de la monocapa. Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa (V_m) se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones parciales de adsorbato (N₂ en una mezcla N₂/He) comprendidas entre 5 y 20 %.

Una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene el área específica (S) de la muestra a partir de la ecuación (2.2):

$$S = V_m \cdot A \cdot N \cdot M \quad (2.2)$$

Donde:

A: es el número de Avogadro, M: es el volumen molar del gas y N: es el área ocupada por cada molécula de N₂ adsorbida (0,162 nm²).

Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La MEB posibilita conocer la morfología superficial. En el microscopio electrónico de barrido (MEB), el haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto (Urbina de Navarro, C 2011). De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores específicos para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en una pantalla de tubo de rayos catódicos (CRT). El barrido del haz está sincronizado con el barrido presentado en la pantalla y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el CRT.

La interacción haz incidente-muestra produce una variedad de señales, las cuales brindan distinta información sobre la superficie de la muestra. Dichas señales pueden ser captadas por sus correspondientes detectores.

Cuando un haz de electrones choca contra una muestra, los electrones incidentes penetran en el material una distancia que es directamente dependiente de la energía del haz e inversamente dependiente del número atómico de los átomos que componen la muestra. La región en la cual los electrones penetran la muestra se conoce como volumen de excitación primaria. La profundidad de penetración y el volumen de excitación aumentan con el incremento de la energía del haz incidente y decrece con el incremento del número atómico. Esta es una de las razones por las cuales el voltaje de aceleración es uno de los elementos limitantes de la resolución en el MEB (Krumeick, F. 2011), donde la naturaleza de la interacción en el volumen de excitación primaria, van a ocurrir interacciones que generan señales tales como: electrones secundarios, electrones retrodifundidos, rayos x característicos, electrones Auger, catodoluminiscencia. Los detectores acoplados de principal interés:

Detector de electrones secundarios tipo E-T (Everhart-Thornley)

La señal producida se forma a partir de una delgada capa superficial de la muestra (cientos

de nanómetros) y con una energía inferior a 50 eV. Debido a la baja energía de estos electrones, en su trayectoria hacia el exterior de la muestra van perdiendo energía por diferentes interacciones, por tal razón, sólo los que están muy próximos a la superficie tienen cierta probabilidad de salir del material y llegar al detector, dando una imagen en relieve tridimensional (Kuo, Briceño y Ozkaya, 2014).

Detector de espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS)

Cuando el haz de electrones incide sobre la superficie de la muestra, se produce la ionización (pérdida de electrones internos) de los átomos presentes. En este estado un electrón de una capa más externa salta a ocupar el hueco originado. Este salto produce una liberación de energía, equivalente a la diferencia entre las energías que tenía cada electrón en su orbital correspondiente. Esta energía de rayos X es única para cada elemento. Al representar la intensidad de esta radiación electromagnética frente a su energía, se adquiere un espectro de rayos X, compuesto por una serie de picos, denominados líneas de intensidad variable, que se conocen como rayos X característicos (Boothroyd, C 2010).

Tratamientos de aguas residuales

Las aguas residuales industriales, presentan distintas características según el tipo de industria que las generan, es decir pueden variar su composición química, dependiendo del proceso donde fue utilizada. El tratamiento de las aguas residuales industriales es un problema complejo y va depender de la composición cuantitativa y cualitativa de las especies contaminantes, a la variedad de partículas suspendidas en ellas (Doumic, 2015 y Alcántara, 2001). El objetivo del tratamiento de aguas residuales, sean domesticas o industriales, es la eliminación o reducción de los compuestos contaminantes, de tal manera que una vez tratado cumpla las especificaciones de vertido a efluentes naturales asegurando la protección de los seres vivos con los que esté en contacto (Alcántara, S 2001).

Los procesos que se disponen actualmente para el tratamiento de contaminantes en aguas

residuales son muy variados. Las tecnologías de tratamiento de agua que se usan con más frecuencia en la actualidad se pueden dividir generalmente en tres: tratamientos físicos, químicos y biológicos. Ahora bien, los tratamientos de aguas residuales se dividen en tres tipos de tratamientos, según Ramos, (2017) y Alcántara, (2001):

Tratamientos primarios

Basándose en las características y propiedades físicas y químicas de los contaminantes, se consigue su eliminación parcial o total del medio. Se incluyen aquellos procesos o conjunto de procesos que tienen como objetivo la separación de partículas en suspensión que existan en el agua a tratar. Tales procesos son: sedimentación, adsorción, la decantación, homogeneización, filtrado, coagulación – floculación y precipitación, entre otros.

Tratamientos secundarios

Fundamentalmente consisten en procesos biológicos o bioquímicos que permita realizar un cambio químico en las propiedades del agente contaminante, especialmente para degradar la materia orgánica, basado en la utilización de microorganismos. Pueden agruparse en dos grandes grupos: los procesos aerobios y anaerobios, siendo los más ampliamente utilizados los procesos de oxidación aerobios.

Tratamientos terciarios

Tradicionalmente se han considerado los tratamientos terciarios como procesos para eliminar los contaminantes persistentes que no han podido ser eliminados en las fases de tratamiento anteriores. Los tratamientos terciarios se han extendido, en los casos de aguas con contaminantes persistentes, y recientemente para la eliminación y reducción contaminantes emergentes, muchas veces es el único proceso que se puede realizar para tratar de eliminar contaminantes con alta eficiencia y poca selectividad. Se suelen incluir procesos como: adsorción, intercambio iónico, ultrafiltración, ósmosis inversa, desinfección, procesos de oxidación convencionales y procesos de oxidación avanzada. La tendencia es hacia utilizar cada vez más los tratamientos terciarios, por su eficiencia y poca selectividad y también para cumplir las normativas ambientales regulatorias en efluentes (Doumic, 2015), así como para lograr un reaprovechamiento cada vez mayor del recurso agua.

Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POA) están basados en la oxidación química o fotoquímica de contaminantes recalcitrantes e involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, fundamentalmente el radical hidroxilo OH• (Clemente, 2010; Ameta *et al.*, 2018). Los radicales OH• generados en disolución son los responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos (RH en la ecuación 2.3) por captura de hidrógeno y formación de un radical orgánico (ecuación 2.3), que puede reaccionar con el oxígeno atmosférico formando peroxirradicales (ecuación 2.4) que dan lugar a una serie de reacciones de degradación oxidativa, alcanzando en algunos casos la degradación completa de la materia orgánica (Malato *et al.*, 2009; Sutar *et al.*, 2014). Apoyado en este principio Clemente (2010), afirma que los radicales OH• generados en disolución son los responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos, mediante el siguiente mecanismo:



En función del mecanismo de generación de los radicales HO• y de la utilización de agentes reactivos adicionales los procesos de oxidación avanzada por sus siglas en ingles AOPs, se clasifican en dos grupos principales:

No Fotoquímicos

El radical hidroxilo es generado por cualquier vía que implique el uso de especies químicas o de energía que no sea radiación luminosa. A este grupo pertenecen los procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) (Lucas *et al.*, 2007; Bautista *et al.*, 2007).

Fotoquímicos

La luz puede desempeñar un doble papel, causando la destrucción directa de los contaminantes (fotólisis), o como activador de los procesos de generación de radicales HO• y otras especies reactivas como el proceso tipo fotoFenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$), fotoFenton-

Like ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), peroxidaciones ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), Fotocatálisis. (Lucas *et al.*, 2007; Bautista *et al.*, 2007).

Métodos de oxidación avanzada tipo no fotoquímico

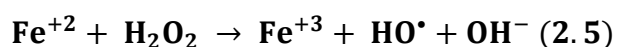
Fenton homogéneo.

Entre los POAs, el proceso Fenton es muy atractivo debido a su simplicidad, sus condiciones de operación suaves o moderadas y el bajo costo, disponibilidad y poca toxicidad de sus reactivos (Quiroga, 2014). Los radicales hidroxilos en las reacciones Fenton son generados a partir de la descomposición del peróxido de hidrógeno en medio ácido, catalizada por iones ferrosos en medio acuoso. Cuando la reacción de activación del H_2O_2 se lleva a cabo por otros cationes, tales como Fe^{+3} , Co^{+2} , Mn^{+2} y Cu^{+2} en lugar de Fe^{+2} , el proceso es llamado “tipo-Fenton” (Quiroga, 2014; Pereira y Oliveira, 2012). En comparación con otros oxidantes, el peróxido de hidrógeno es relativamente barato, seguro, fácil de manejar, y no es persistente en el medio ambiente, ya que se descompone en agua y oxígeno (Quiroga, 2014). Del mismo modo, el hierro es comparativamente barato, seguro, abundante e inocuo. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y las limitaciones de transferencia de masa entre fases no constituyen un problema por tratarse de un sistema homogéneo (García *et al.*, 2012).

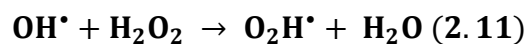
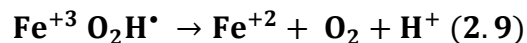
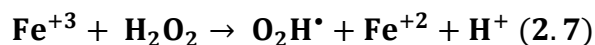
Los tratamientos Fenton y tipo-Fenton, llevados a cabo en las condiciones apropiadas de operación (temperatura, pH, concentración, estrategia de agregado del catalizador y oxidante, etc.) representan una técnica útil capaz de degradar contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales en forma significativa (García, 2012). Según el caso, su aplicación puede oxidar la materia orgánica hasta un cierto nivel de toxicidad que permita la aplicación posterior de métodos convencionales (Lucas *et al.*, 2007; Bautista *et al.*, 2007), o incluso lograr la oxidación total a sustancias inocuas posibilitando su descarga segura sin requerir de un tratamiento posterior. Entre las aplicaciones del proceso Fenton se incluyen el tratamiento de efluentes textiles, de la industria cosmética, de la industria

farmacéutica, de la industria alimentaria, de plantas de celulosa, de la degradación del fenol, refinerías etc (De leona *et al.*, 2016; García-Herrera, 2014; Ameta *et al.*, 2018).

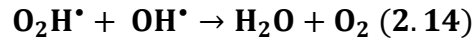
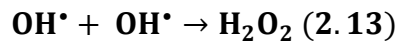
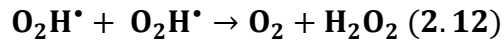
El complejo mecanismo del proceso Fenton ha sido presentado por varios autores. Se expone a continuación una representación del mismo basada en Malato *et al.*, (2009), Pignatello *et al.*, (2007), Neyens y Baeyens (2003). En primer lugar, se muestran las reacciones que ocurren en ausencia de sustancias orgánicas. Luego se analizan las reacciones con compuestos orgánicos y por último, algunos posibles caminos de reacción que pueden tener lugar en presencia de oxígeno. El ion ferroso (Fe^{2+}) inicia y cataliza la descomposición del H_2O_2 , dando como resultado la producción de radicales hidroxilo, $\text{HO}\cdot$, reacciones 2.5 y 2.6. La generación de estos radicales implica una compleja secuencia de reacciones en solución acuosa (Salas, 2010).



A su vez, los iones férricos formados pueden ser reducidos por peróxido de hidrógeno en exceso para formar nuevamente el ión ferroso, y más radicales, de acuerdo con la reacción (2.7 y 2.8). Esta reacción es llamada “Tipo-Fenton” y es la etapa limitante de la velocidad global (Coutiño-Bach, 2017). La reacción Tipo-Fenton permite la regeneración del Fe^{+2} , y además produce radicales hidroperoxil ($\text{HO}_2\cdot$), capaces de degradar moléculas orgánicas con un menor poder oxidante que los $\text{HO}\cdot$.



Este mecanismo de reacción en cadena se termina por la recombinación de radicales



El estado de oxidación del hierro varía cíclicamente entre Fe^{+2} y Fe^{+3} y, en ausencia de cualquier otra sustancia oxidable la reacción neta es la conversión catalítica de H_2O_2 a oxígeno molecular y agua, según:



La ecuación (2.15) ocurre en cierto grado incluso en presencia de contaminantes orgánicos, representando una utilización ineficiente del oxidante (Coutiño-Bach, 2017). Las ecuaciones desde la (2.5) a (2.14) presentadas demuestran que el proceso Fenton sigue un complejo mecanismo de reacción. La producción de radicales hidroxilo ocurre a partir de la reacción de iniciación (2.5). Sin embargo, las especies necesarias para la formación de HO^\bullet , actúan como secuestrantes de los Fe^{+2} mediante la ecuación (2.6) y el H_2O_2 según la ecuación (2.11). Además, los radicales HO_2^\bullet generados también pueden ser inhibidores de los radicales hidroxilo (ecuación 2.14), y hasta puede tener lugar el efecto auto-secuestrante del propio HO^\bullet (2.13).

El radical hidroxilo es un oxidante fuerte con baja selectividad que puede oxidar rápidamente muchos compuestos orgánicos (RH) para producir radicales orgánicos (R^\bullet) (Du *et al.*, 2007; Sun *et al.*, 2007). Se puede observar en la Figura 2.2 el ataque inicial de los HO^\bullet por adición electrófila a enlaces $\text{C}=\text{C}$ o a anillos aromáticos, por transferencia electrónica.

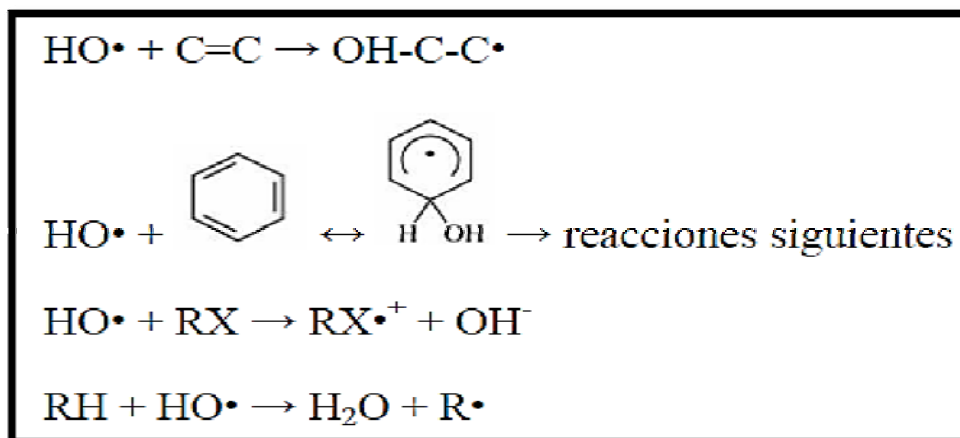
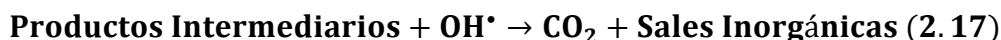


Figura 2.3 Esquema de la reacción Fenton, mostrando la formación del radical orgánico (Malato et al., 2009; Coutiño-Bach, 2017).

Los radicales orgánicos formados son altamente reactivos y pueden seguir oxidándose hasta alcanzar, bajo condiciones de operación adecuadas, altas conversiones a CO₂, agua y sales inorgánicas (Ecuaciones 2.16 y 2.17)].



En fase homogénea, el proceso Fenton sólo depende de la naturaleza de las interacciones entre las especies reactivas, de la concentración de las mismas, y de los compuestos orgánicos que son degradados (Coutiño-Bach, 2017).

Fenton heterogéneo

Si bien los procesos homogéneos descritos presentan importantes ventajas para el tratamiento de contaminantes orgánicos en solución acuosa, su aplicación puede traer aparejados ciertos inconvenientes (Gualato y Jess, 2017). Algunos de ellos son: i) un limitado rango de pH dentro del cual son eficientes; ii) la formación de complejos entre iones de hierro y materia orgánica, productos de reacción e/o iones inorgánicos, que conlleva a una disminución de la velocidad de reacción y de la eficiencia en el consumo de

H₂O₂; iii) la generación de lodos que deben ser correctamente eliminados o tratados; iv) un elevado consumo de H₂O₂; v) la necesidad de remoción del catalizador del sistema antes de ser descargado, agregando etapas adicionales al tratamiento (Escalante-Pozos y Bandala, 2014). Estas desventajas generan limitaciones en la aplicación de los procesos Fenton homogéneos e incrementan notablemente sus costos (García et al., 2012; Mahamuni y Adewuyi, 2010; Soon y Hameed, 2011). El desarrollo de catalizadores sólidos para llevar a cabo los denominados procesos “tipo-Fenton” heterogéneos surge como una interesante alternativa. Los sistemas catalíticos sólidos suelen ser eficientes en un rango de pH más amplio; los catalizadores heterogéneos son fáciles de separar de los productos líquidos, son reutilizables, no son corrosivos, suelen ser materiales “amigables” para el medio ambiente; y la liberación de fase activa a solución es limitada, al encontrarse inmovilizada sobre un soporte (García et al., 2012; Soon y Hameed, 2011).

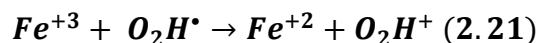
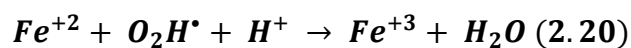
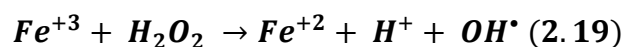
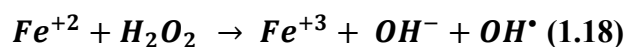
En fase heterogénea, debe considerarse que, para que la reacción ocurra sobre los sitios activos del catalizador, es necesario que los reactivos alcancen dichos sitios. Por esto, la velocidad de degradación puede estar limitada por resistencias a la transferencia de masa relacionadas con el transporte hacia la superficie del catalizador, difusión dentro de la matriz que contiene los sitios activos, adsorción de las moléculas reactivas sobre la superficie del sólido, y la posterior desorción de los productos formados, liberando los sitios activos que ocupaban (Soon y Hameed, 2011).

Los requerimientos generalmente deseados para los catalizadores heterogéneos en el proceso Fenton son: alta actividad y eficiencia en la remoción de contaminantes y descomposición de H₂O₂, lixiviado mínimo de la fase activa, estabilidad durante largos períodos de aplicación y efectividad en amplios rangos de pH y temperatura (Navalon *et al.*, 2010). Por lo tanto debe tenerse en cuenta, no sólo la masa de catalizador, las concentraciones de oxidante, de compuestos orgánicos e inorgánicos y las condiciones de operación (pH, temperatura, etc.), sino también las características de la fase sólida heterogénea (Arroyave-Rojas *et al.*, 2009). La porosidad, densidad, volumen de poros, distribución de tamaño de poros y el área superficial constituyen factores fundamentales

que deben ser tomados en consideración ya que pueden afectar significativamente la cinética de degradación, la eficiencia y la estabilidad en las reacciones tipo-Fenton (Navalon *et al.*, 2010).

Reducción de Fe^{3+} , tipo Fenton o Fenton-like

La combinación de sales ferrosas solubles y peróxido de hidrógeno en proporciones adecuadas se denomina reactivo de Fenton (Ecuación 2.18); si el ion ferroso se sustituye por el hierro (III) se denomina reactivo Fenton-like (Ramírez *et al.*, 2007). La regeneración de hierro ferroso ocurre en reacciones del fierro (III) con los radicales intermedios del proceso de degradación de los radicales hidroxilo, las cuales están representadas por las ecuaciones 2.19 a la 2.21, (Gamarra *et al.*, 2014; Xu y Wang, 2011).



Métodos de oxidación avanzada de tipo fotoquímico

Las tecnologías no fotoquímicas proveen una amplia batería de métodos, cada uno de los cuales tiene una serie de capacidades y de limitaciones. La excelente capacidad de los radicales hidroxilo de oxidar compuestos orgánicos sugiere también la utilidad de explorar su generación fotoquímica. Este apartado se muestra que el uso de luz proporciona ciertas ventajas en el tratamiento de aguas (Rodríguez-Gregorich y Ramos-Sánchez, 2011; Riga *et al.*, 2007), que no se limitan al aprovechamiento del HO^{\bullet} como potente oxidante. Entre los más utilizados tenemos:

Fotólisis del agua y de contaminantes en el agua mediante UV

Para Jiménez (2014) la radiación ultravioleta (UV) es usada en los métodos fotolíticos para

la degradación de contaminantes disueltos en agua y se basan en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de radiación, la cual es absorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados excitados en el tiempo necesario para experimentar reacciones. La radiación ultravioleta es el componente del espectro electromagnético situado entre los rayos X y la luz visible, con una longitud de onda entre 100 y 400 nm (Figura 2.3). Se divide en cuatro bandas: UV-A (315 – 400 nm); UV-B (280 – 315 nm), UV-C (180 – 280 nm) y UV-vacío (100 – 180 nm). Las más utilizadas con fines ambientales son UV-A y UV-C. En el espectro solar la luz ultravioleta es solo del 7% del total de la radiación del espectro electromagnético ubicándose este en el UV-A y el visible hasta aproximadamente 800 nm.

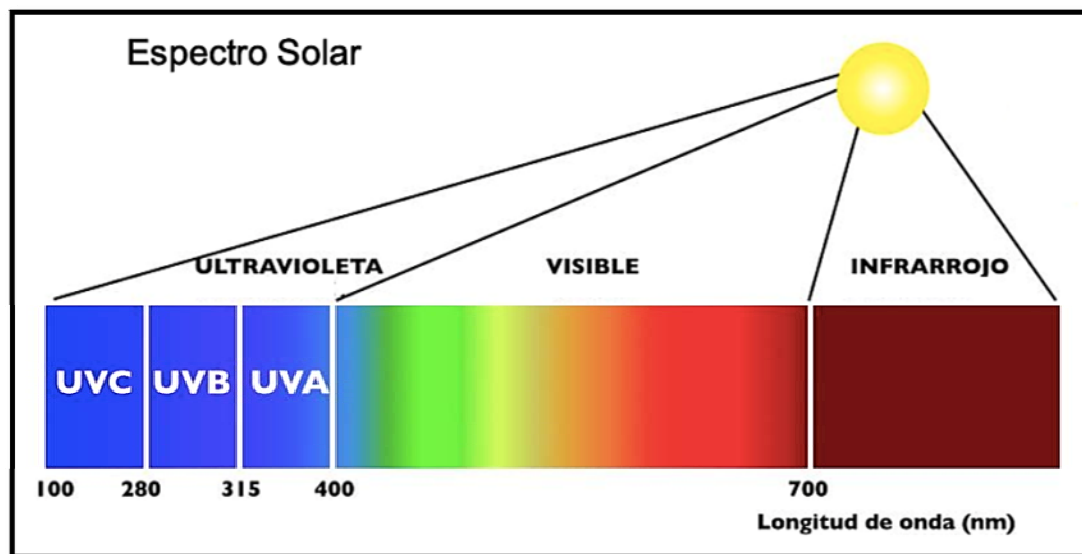


Figura 2.4 Espectro electromagnético solar.

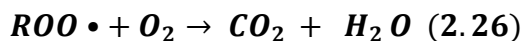
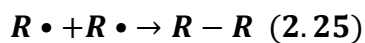
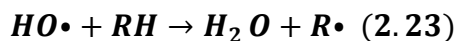
Afirma Jiménez, A (2014) que los parámetros más importantes de la radiación UV relacionados con el tratamiento de aguas son:

- **Longitud de onda:** en el intervalo 240 - 280 nm (UV-C) se obtiene la máxima eficiencia en el proceso fotocatalítico.
- **Calidad del agua:** la temperatura del agua tiene poca influencia en la eficacia de la luz UV, pero afecta al rendimiento operativo de la lámpara cuando la misma está inmersa en el agua. La radiación UV es absorbida por el agua, pero en mucho

mayor grado es absorbida por los sólidos en suspensión o disueltos, turbidez y color.

- **Intensidad de la radiación:** a menor distancia del agua respecto al punto de emisión de los rayos, mayor será la intensidad de los mismos y por tanto más eficiente el proceso fotocatalítico.
- **Tiempo de exposición:** como cualquier otro agente oxidante, el tiempo de exposición es vital para asegurar un buen desempeño del proceso.

La autora antes mencionada afirma que la radiación UV es capaz de romper moléculas complejas, por lo que puede utilizarse en el tratamiento de diferentes efluentes. Actúa mediante la interacción con las moléculas presentes en el medio líquido provocando en la mayoría de los casos, una ruptura de los enlaces químicos, mediante la generación de radicales oxidrilo. Tal como se muestra en las siguientes reacciones (Ecuaciones 2.22 al 2.27) propuestas por Jiménez (2014) para la generación de radicales oxidrilo a partir de agua en presencia de UV:



La radiación UV procedente del sol u otro foco radiante como las lámparas artificiales UV, también puede causar la fotólisis directa de la molécula contaminante en subproductos. Según Rama, E (2013) mediante fotólisis UV se han tratado aguas residuales que contienen compuestos aromáticos clorados y nitrogenados, fenoles, compuestos alifáticos halogenados, aceites, colorantes, pesticidas y efluentes de la industria de acero. Sin embargo, la aplicación de radiación UV de forma individual presenta baja eficacia en la degradación de compuestos orgánicos disueltos en agua.

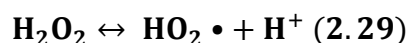
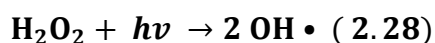
Ventajas y Desventajas

Entre las ventajas de esta técnica tenemos que al no introducirse reactivo ni materia extraña en la disolución, el carácter físico-químico no se ve modificado. Durante este proceso no se producen olores ni sabores desagradables, y tampoco se generan lodos. Esta metodología se puede considerar económica si se utiliza energía solar. Las desventajas más resaltantes se enfocan en su baja eficiencia y el proceso se califica relativamente lento. La eficiencia de las lámparas disminuye con el tiempo por lo que es necesario un mantenimiento adecuado y continuo de las mismas, generando un gasto extra. Entre sus máximas limitantes esta la necesidad de usar capas finas de agua a tratar. Otra limitante es que cuando se aplica con energía solar se ve reducida su eficiencia por factores climatológicos.

UV/ Peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno es un reactivo químico seguro, abundante y de sencillo manejo, ampliamente usado para la prevención de la contaminación. Sin embargo, según Primo, M (2008) el peróxido de hidrógeno por sí mismo no posee unas buenas propiedades oxidantes, sino que debe ser combinado con otras sustancias o catalizadores para incrementar su eficacia. En este grupo de procesos de oxidación avanzada que utilizan peróxido de hidrógeno se encuentran el proceso Fenton y todas sus variaciones (Fenton-like, foto-Fenton, electro-Fenton) y el proceso UV/H₂O₂. Este POA se basa en la formación de radicales hidroxilo a partir de la fotólisis del peróxido de hidrógeno y las reacciones de propagación asociadas a este fenómeno. Para Wu, Q; Hu, X y Yue P (2006) y Primo, M (2008) las principales reacciones de la fotólisis del peróxido de hidrógeno siguen el siguiente mecanismo donde se distinguen tres etapas, expresadas en las ecuaciones del 2.28 a la 2.33:

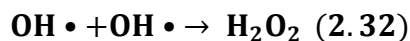
Iniciación:



Propagación:

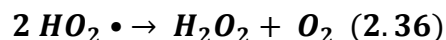


Terminación:



El valor de la absorptividad del peróxido de hidrógeno a 253,7 nm (Figura 2.4) es aproximadamente igual a $20 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y la formación de los radicales tiene lugar a causa de los fotones incidentes absorbidos, según estudio realizado por García y Molina (2006). Se pueden utilizar dos tipos diferentes de lámparas UV: policromáticas, con un rango de emisión comprendido entre 180 y 400 nm, o monocromáticas (254 nm), más específicas para obtener un mayor rendimiento en la fotólisis del peróxido. Esta radiación también puede ser proporcionada por la luz solar, debido a su amplitud de longitud de onda, con un rango de emisión bastante amplio desde los 300 nm hasta los 780 nm (Figura 2.4), capaz de obtener un mejor rendimiento en la fotólisis del peróxido de hidrógeno; minimizando al mismo tiempo los costos por equipamiento.

Es de suma importancia determinar la dosis adecuada de peróxido de hidrógeno tanto para alcanzar la máxima eficacia del proceso como desde un punto de vista económico. Para Tuhkanen (2004) la eficacia tiende a aumentar con la concentración de H_2O_2 . Sin embargo, existe una concentración, a partir de la cual un incremento de la dosis no se corresponde con un aumento de la eficacia. Esto se debe a la aparición de reacciones secundarias donde el peróxido actúa como inhibidor del radical hidroxilo (Ecuaciones de la 2.34 a la 2.37) formando radicales $\text{HO}_2\cdot$ mucho menos reactivos, al mismo tiempo se forman reacciones competitivas como se muestra a continuación:



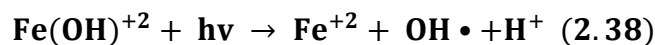
Ventajas y Desventajas

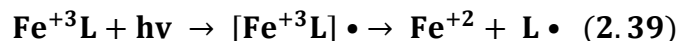
El método UV/H₂O₂ es uno de los POAs más antiguos, y ha sido usado con éxito en la remoción de contaminantes presentes en aguas. Su principal ventaja es que el oxidante es comercialmente muy accesible. El peróxido de hidrógeno es muy inestable y se descompone lentamente en oxígeno y agua con liberación de gran cantidad de calor, por lo que su almacenamiento in situ necesita ciertas condiciones. Es una fuente efectiva de HO•, produciendo 2 HO• por cada H₂O₂, comparativamente mucho más que el resto de los métodos antes descritos. La inversión de capital es mínima y la operación es simple. Entre sus desventajas están que dada la baja sección eficaz de absorción de H₂O₂ a 254 nm, se necesitan altas concentraciones del oxidante. En exceso de peróxido y con altas concentraciones de HO•, tienen lugar reacciones competitivas e inhibitorias, que hacen menos eficiente el proceso de oxidación.

FotoFenton y sus variaciones

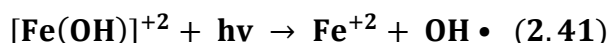
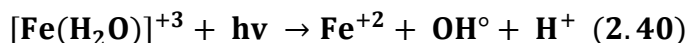
El tratamiento FotoFenton (FF) consiste básicamente en la adición de radiación UV/visible al proceso Fenton. La presencia de radiación promueve nuevos caminos de reacción que, principalmente tienen que ver con el aumento de la velocidad de producción de radicales HO• (Malato *et al.*, 2009; Mugurunandham *et al.*, 2014; Bahnemann, 2004). Este proceso permite aumentar la velocidad de degradación de contaminantes orgánicos, alcanzar un mayor grado de mineralización y reducir el consumo de reactivos, comparado con la reacción térmica ("en oscuridad").

La principal ventaja del proceso foto-Fenton es la absorción de luz con una longitud de onda de hasta 580 nm que comprende el 35% del espectro solar (Herrera-López, 2015). A continuación se explican en detalle la reacción FF (ecuación 2.38) y un esquema (Figura 2.4) involucradas:





Por ejemplo, cuando el ligando reactivo es el agua, el producto es un radical hidroxilo, según se muestra en las ecuaciones (2.40) y (2.41) (Malato *et al.*, 2009).



Para los procesos oxidativos tipo fotoFenton el pH es un parámetro que juega un papel fundamental en la eficiencia de la reacción, ya que influye significativamente en la formación de los diferentes complejos y en la especie del hierro (Rivera y Oliveira, 2012; Doumic, 2015).

En general, el proceso fotoFenton opera de manera eficiente a un pH de 2.8 - 5, debido a que la especie de hierro predominante en solución acuosa es el complejo más fotoactivo (FeOH^{2+}), y la precipitación de hierro aún no tiene lugar (Domic, 2015; Rivero *et al.*, 2015). En estas condiciones, la reacción (2.40) contribuye directamente a la producción de radicales $\text{HO}\bullet$ y favorece la velocidad de regeneración del Fe^{2+} (etapa limitante del proceso Fenton), el cual en presencia de H_2O_2 , también genera $\text{HO}\bullet$.

La Figura 2.5 resume esquemáticamente el mecanismo del proceso, comenzando con la foto-reducción de los complejos disueltos de Fe^{3+} a Fe^{2+} , seguida por la reacción Fenton y la subsecuente oxidación de los compuestos orgánicos (Malato *et al.*, 2009). Los $\text{HO}\bullet$ adicionales generados en la fotólisis de los complejos férricos también participan en la reacción de oxidación. Al igual que en otros procesos de oxidación avanzada, tienen lugar las reacciones de terminación por recombinación de radicales, y el efecto scavenger del H_2O_2 en exceso (Vedrenne *et al.*, 2012).

Ventajas y Desventajas

Una desventaja es el control del pH siendo un parámetro que juega un papel fundamental en la eficiencia de la reacción FotoFenton, ya que influye significativamente en la formación de los diferentes complejos del hierro. Los requerimientos energéticos hacen que su costo al usar luz artificial sea demasiado elevado para aplicaciones prácticas. Sin embargo, el proceso fotoFenton puede ser promovido por fotones de baja energía en la región UV-Visible del espectro. Es decir, es posible llevarlo a cabo aprovechando la radiación solar, convirtiéndolo en un proceso potencialmente de bajo costo.

La reacción fotoFenton es intrínsecamente más eficiente, en algunos casos permite utilizar un intervalo más amplio de pHs, es inducida por un rango amplio de longitudes de onda, que resulta en la mineralización de compuestos orgánicos (Pignatello *et al.*, 2007; García-Montaña, 2007; Gogate y Pandit, 2004; Vogelpohl y Kim, 2004). Necesitan un mayor control de las condiciones de reacción, cantidad de catalizador, relación de peróxido e hidrogeno, condiciones de radiación, y tiempo de exposición a la fuente de energía.

Fotocatalizadores

Lodo rojo como catalizador en los procesos de oxidación avanzada

Una de las aplicaciones más novedosas de los lodos rojos es en los procesos catalíticos, porque permite el aprovechamiento de su composición química y su alta reactividad (Sushil y Batra, 2008). Esta aplicación se considera como una alternativa viable para la valorización y la disposición de este tipo de desecho; en países europeos y asiáticos se han llevado a cabo estudios relacionado con este tema, utilizando estos lodos con fines catalíticos (Bhatnagar *et al.*, 2011; Rubinos, 2007; Sutar *et al.*, 2014), y en Latinoamérica tímidamente se han realizado también investigaciones especialmente para la aplicación en la industria petrolera (Arteaga, 2015).

Entre las aplicaciones en los proceso de oxidación se tiene a la técnica conocida como oxidación húmeda catalítica, la cual consiste en introducir aire burbujeado en las aguas

residuales que contienen contaminantes y realizar la oxidación, descomposición y purificación a menor temperatura y presión, en presencia de un catalizador (Ovejero *et al.*, 2011; Domínguez *et al.*, 2014). En estos estudios los lodos rojos con pretratamientos como el lavado, secado y calcinación, ponen de manifiesto características catalíticas óptimas para la aplicación en procesos de oxidación húmeda catalítica. Según un estudio realizado por Sushil y Batra (2008), el lodo rojo como catalizador fue preparado con diferentes composiciones de 0,4% en peso de Ag_2O , 21,2% de NiO y 4,4% en peso de CeO_2 y probado para el tratamiento de ciertos compuestos orgánicos residuales que contienen corrientes líquidas.

Para el tratamiento del efluente de la planta de celulosa y pudo alcanzar el 84% reducción de color; para los residuos de blanqueador de la fábrica de pasta y papel, 84% de reducción en el color y 50% de reducción en clorados contenido de hidrocarburo pudo ser obtenido; para el tratamiento efluentes generales de la industria textil y de curtumbre se comprobó la reducción en la DQO entre 72% y 85% (Klavarioti *et al.*, 2009; Sun *et al.*, 2009). El constituyente principal del lodo rojo tratado (75%) del catalizador fue $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) mientras que otros componentes incluyen porcentajes más pequeños de K_2O , Al_2O_3 , Na_2O , y V_2O_5 etc. La destrucción y eliminación eficiente de tres compuestos clorados, a saber, clorobenceno, 2,4-diclorofenol y triclorofluoroetano (Sushil y Batra, 2008). Los mecanismos de oxidación se describen por la presencia y descarga del oxígeno del reticulado en Fe_2O_3 . El óxido férrico es un material semiconductor de tipo n (Candal *et al.*, 2001), que significa que tiene una carga neta negativa debido al exceso de electrones (Chan *et al.*, 2011). Los ejemplos de algunos otros óxidos de tipo n incluyen TiO_2 , V_2O_5 , CoO y Cr_2O_3 especies catalíticas de gran valor oxidante y que se encuentran presente en los lodos rojos (Sushil y Batra, 2008; Candal *et al.*, 2001; Chan *et al.*, 2011).

Algunos investigadores tienen como propósito mejorar las potencialidades catalíticas del lodo rojo, con el fin de reducir controladamente los residuos de lodo rojo, para producir sistemas activos con aplicaciones ambientales Li (2011) y Costas *et al.*, (2010), estos investigadores lograron producir sistemas activos para dos aplicaciones ambientales

diferentes, como son, la reacción de Fenton heterogénea y la reducción de Cr (VI) en medio acuoso. La caracterización del catalizador mostró que a diferentes temperaturas de calcinación entre 300 y 600° C, el H₂ reduce el lodo rojo a diferentes fases, principalmente Fe₃O₄, FeO / Fe₃O₄ y FeO, siendo estas fases activas catalíticamente (Xu *et al.*, 2012). La reducción con H₂ a 400°C mostró los mejores resultados para la oxidación del colorante azul de metileno como molécula modelo con condiciones de reacción con un H₂O₂ a pH neutro debido a la presencia del compuesto Fe⁰ / Fe⁺³ o ⁺⁴. Logrando por último regenerar el catalizador, para cerrar el ciclo ambiental.

Como se describió en el párrafo anterior, los lodos rojos van a presentar condiciones catalíticas favorables en intervalos de temperaturas de calcinación alrededor de 400°C, tal como también lo demuestra Kang *et al.*, (2013) y Qi *et al.*, (2014), quienes a partir del lodo rojo desarrollaron un catalizador efectivo para mejorar la oxidación de nitrobenceno (NB) de una solución acuosa por ozonización. El resultado mostró que el desarrollo de la activación catalítica de lodo se obtuvo mediante la activación por calentamiento a 400 °C durante 4 h. Según el patrón difracción de rayos X realizado al catalizador calcinado, el cambio de contenido mineral fue la razón clave para el desarrollo de la actividad catalítica, especialmente para la hematita, la magnetita y las otras especies de compuestos metálico que componen el lodo rojo (Bokare y Choi, 2014).

En estas condiciones de calcinación se ha realizado la activación del lodo para su aplicación en otros procesos catalíticos como la hidrodeshalquilación con etilbenceno. En un estudio realizado por Juzsakova *et al.*, (2014), demostraron que el tratamiento ácido del lodo rojo seguido de calcinación a 400 ° C aumentó la conversión de etil-benceno hasta el 58%, con respecto al lodo rojo no tratado, comprobando alta reactividad que le proporciona este tratamiento al lodo.

Algunos investigadores han mejorado la actividad catalítica del lodo rojo dopándolo con especies químicas (Sushil y Batra, 2008). En relación a esto, el dopaje de lodo rojo con cerio desarrollada por Xu *et al.*, (2016) lograron mediante esta técnica de tratamiento la degradación de bezafibrato (BZF) en aguas residuales, obteniendo la mineralización total

del compuesto recalcitrante en el medio acuoso.

El resultado, fue también comprobado por Kim, Nahm y Park (2015) empleando platino como dopante del lodo rojo, en este trabajo se evaluaron las condiciones de neutralización y calcinación del lodo rojo dopado al emplearlo para la oxidación completa de compuestos orgánicos volátiles (COV) (Pignatello *et al.*, 2007). Los investigadores demostraron que el aumento de la carga de platino (Pt) en el lodo rojo con tratamiento ácido (HRM) a 400 °C condujo a un aumento en la conversión de tolueno, lo que se atribuyó a las mejoras de las propiedades redox del material. Las actividades catalíticas de los catalizadores Pt / HRM (400°C) fueron superiores a las de los catalizadores Pt / Al. El benceno, el tolueno, el o-xileno y el hexano se oxidaron completamente sobre el catalizador de 1% en peso de Pt / HRM (400°C). El dopaje metálico y la adición de otros compuestos a los lodos, pudiesen influir en su comportamiento catalítico (Saputra *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2011). La mezcla de lodo rojo y la ceniza soportada con Cobalto para usarlo como catalizador, resultó en una promoción catalítica realmente potencial, pudiendo degradar el fenol en su totalidad (Tor *et al.*, 2006), resultando esto de gran interés, puesto que demuestra la versatilidad y el poder oxidante que posee este desecho de la industria.

Estos resultados ponen de manifiesto que la temperatura de calcinación que mejor aporta rendimiento catalítico es 400°C, independientemente del proceso al que haya sido sometido el desecho. Y es que los rangos de temperatura de calcinación de los lodos rojos, van a tener una vital importancia para la especiación de sus componentes y estos van a influir de forma directamente proporcional en su actividad catalítica, tal como lo demuestra Liu *et al.*, (2013), donde mediante un barrido de calcinación del lodo entre 100 y 1000°C, comprobaron que las temperaturas de calcinación que obtuvieron mejor desempeño catalítico fueron las condiciones de 200 (Pirkaniemi y Sallanpaa, 2002) y 400 °C para la producción de biodiesel, en el trabajo el lodo rojo se utilizó como catalizador básico en la trans-esterificación de triglicéridos, evidenciando su poder catalítico.

En este orden de ideas es importante señalar que los lodos rojos, también han tenido aplicaciones como catalizadores heterogéneos en los procesos de oxidación avanzada tipo fotoFenton utilizando lámpara UV de mercurio de 400w como fuente de radiación. Según la investigación desarrollada por Galvickova et al., (2014), convirtiéndose éste en un eficiente catalizador para la eliminación de fenol en agua obteniendo resultados altamente eficientes. De igual manera se utilizó el lodo rojo activado por calcinación para la degradación fotocatalítica de Bisfenol A, obteniendo resultados de degradación entre 88 y 100% utilizando una lámpara UV de 16W (Bustos *et al.*, 2016; Poyatos *et al.*, 2010). Los estudios demuestran como mediante la activación del lodo rojo mediante la calcinación y la neutralización con ácido, éste puede mejorar sus propiedades fisicoquímicas y también potenciar sus propiedades fotocatalítica con el fin de potenciar su actividad en la fotodegradación de especies químicas contaminantes tal como lo demuestra Ma et al., (2015), quienes evidencian en su estudio un incremento del área específica en un factor de 30 mediante la adición de HCl y un secado a 110°C (Genc-Fuhrman *et al.*, 2004; Cengeloglu *et al.*, 2002). Logrando una descomposición del naranja de metilo mediante una lámpara UV en un 92,4%. Evidenciando el uso reciente del lodo rojo como fotocatalizador heterogéneo de bajo costo en los procesos de oxidación avanzada, pudiendo esto deberse a procesos sinérgicos presentes entre las especies de hierro y titanio presentes en el catalizador.

Otros investigadores desarrollaron una investigación utilizando lodo rojo tratado con ácido oxálico mediante asistencia de irradiación UV, con el fin de obtener un catalizador que permita llevar a cabo reacciones de tipo fotoquímicas como el proceso fotoFenton homogéneo y para ellos se siguieron una serie de pasos descritos por Yu *et al.*, (2012), los minerales de hierro presentes en los lodo rojo fueron extraídos con una solución de ácido oxálico, donde el contenido de óxido férrico (Fe_2O_3) en lodo rojo se redujo de 17,6% a menos de 1% después de ser tratado con 1 mol de solución de ácido oxálico a 75 ° C durante 2 h. La solución de oxalato de Fe (III) obtenida se irradió a continuación con luz UV, dando como resultado la precipitación de oxalato de Fe (II). Bajo la luz UV fue activado un proceso fotocatalítico, donde más del 90% de oxalato de Fe (III) en la solución

extraída se transformó en la precipitación de oxalato de Fe (II) cristalina ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). El filtrado del precipitado de oxalato de Fe (II) podría reutilizarse en el siguiente ciclo. El mecanismo de precipitación de fotocatalisis UV también se discutió. El catalizador obtenido permite realizar reacciones de tipo fotoquímica homogénea, como el fotoFenton.

En un estudio realizado por Atharizade y Miranzadeh (2015), se evidencia la ventaja de los procesos de oxidación fotoquímica (fotoFenton) con respecto a los químicos (Fenton). Esta ventaja sustancial reflejada en su eficiencia para la eliminación de fenol a una concentración de 100 ppm con una exposición de 60 min (Acosta-García, 2009). Donde estos investigadores obtuvieron que el proceso de fotoFenton homogéneo con lámpara UV, obteniendo una eficiencia de remoción de 97.5%, siendo más eficiente que los procesos de Fenton y Fenton-like con eficiencia de remoción (78,7% y 82,5% respectivamente) (Bokare y Choi, 2014; Wei *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2000).

Una aplicación metodológica en los procesos de oxidación avanzada es la introducción de los diseños de experimentos (Ramos y Jiménez, 2016). Esta propuesta metodológica se aplicó en el tratamiento de aguas residuales industriales simuladas mediante proceso de oxidación fotoquímica, obteniendo la optimización de los parámetros del proceso mediante el diseño de experimentos. Por otra parte Dopar *et al.*, (2011) investigaron la eficiencia del proceso que depende de varios parámetros importantes del proceso tales como el pH inicial, el catalizador de hierro (lodo rojo) y la concentración de oxidante, y el tipo de irradiación UV (Chan *et al.*, 2011). Para ello se aplicó el diseño experimental Box-Behnken de tres niveles combinado con el modelado de superficie de respuesta. En este mismo orden de ideas, Rozas *et al.*, (2010), aplicaron los diseños de experimentos en la mineralización de contaminantes emergentes mediante la técnicas de procesos de oxidación avanzada ampliando de esta manera su rango de aplicación, logrando reducir tiempo y costos en la investigación.

Diseño de experimentos

El diseño de experimentos es una técnica estadística que permite identificar los factores o

variables afectan el comportamiento de un proceso o sistema. Dicho de otra manera, es una prueba o una serie de pruebas en las cuales se inducen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso, de manera que sea posible observar e identificar las causas de los cambios en la variable de respuesta o salida.

Para Miller y Miller, (2002) los diseños de experimentos se definen como el proceso de planear, ejecutar y analizar el experimento de manera que los datos apropiados sean recolectados, y que estos tengan validez estadística para obtener conclusiones válidas y útiles. La validez estadística, se refiere a que los resultados se puedan repetir consistentemente sobre todo en la operación a gran escala.

El propósito del diseño experimental, es la obtención del máximo de información con el mínimo de costo y el máximo de eficiencia (Montgomery 2015). En muchas ocasiones, estas condiciones se cumplen al seleccionar diseños simples, sencillos de aplicar y fáciles de analizar. Ahora bien, un diseño es eficiente cuando proporciona más conocimientos y mayor precisión con un número menor de datos. Es decir, un experimento eficiente debe ser lo más simple y económico posible pero efectivo. Las técnicas del diseño de experimentos pretenden que los experimentos sean eficientes.

La planificación de un experimento depende de la determinación previa de las condiciones en que se puede provocar el surgimiento o la presencia del proceso, de los medios para mantener el control de esas condiciones, de los procedimientos para observar y medir el comportamiento del proceso, del conocimiento teórico disponible, de la clase de datos que se esperan y de la exactitud que se requiera (Gutiérrez y De la Vara, 2005; Montgomery, 2015). La planificación de un experimento se lleva a cabo siguiendo una serie de etapas que se describen a continuación:

- **Reconocimiento y formulación del problema:** Para establecer el objetivo general de una investigación y evaluar su importancia, es usual iniciar con una

revisión del tema en la literatura. La mejor guía para formular hipótesis se encuentra en los trabajos publicados por otros investigadores.

- **Selección de los factores y sus niveles:** Consiste en la selección de las variables independientes que se desean estudiar, de acuerdo con el conocimiento del fenómeno y la posibilidad de controlarlos. Se deben especificar los factores cualitativos y cuantitativos y escoger sus niveles, de modo que puedan combinarse y diferenciarse.
- **Selección de las variables de respuesta:** La variable dependiente o de respuesta, debe ser aquella que proporcione información real acerca del problema de estudio. Es necesario indicar cómo va a medirse esa variable y que precisión tendrán las mediciones.
- **Selección del diseño experimental:** Una vez que se han especificado los niveles de los factores, las variables respuesta e identificado las unidades experimentales se procede a seleccionar el tipo de diseño, el cual depende del tamaño apropiado de la muestra y de cuál es la mejor manera de asignar los tratamientos a las unidades experimentales, es decir, qué tipo de diseño conduce a resultados óptimos en cuanto a información válida, precisa y económica.
- **Realización del experimento:** Es el proceso de recolección de datos, incluye el control del plan trazado inicialmente y debe prestarse atención al mecanismo de aleatorización, al manejo de los instrumentos de medida, al reconocimiento de las unidades experimentales y fundamentalmente, al mantenimiento en la forma más uniforme posible de las condiciones ambientales del experimento.
- **Análisis de los datos:** Se realiza siguiendo un procedimiento estadístico acorde al tipo de diseño empleado. Actualmente, existen diferentes programas que realizan los cálculos y gráficos necesarios.

La ecotoxicología

Para Castillo, (2014) la ecotoxicología es una rama multidisciplinaria de la ciencia que

estudia y analiza los efectos de agentes químicos y físicos sobre organismos vivos, con particular atención a poblaciones y comunidades de ecosistemas definidos. Esta misma autora afirma también que la ecotoxicología tiene como objetivo el desarrollo de protocolos de ensayo para ser utilizados como herramientas de predicción tempranas que permitan definir límites permisibles de toxicidad, con niveles de incertidumbre aceptables, y sirvan de guía a las entidades reguladores para la toma de decisiones de carácter ambiental.

Ensayos de ecotoxicidad

Dada la importancia del agua para la vida, la creciente contaminación de los ambientes acuáticos como consecuencia de la industrialización, el uso intensivo de pesticidas en la agricultura, y el elevado consumo de fármacos constituyen una importante amenaza para la vida en nuestro planeta. Debido a que tanto la cantidad como la calidad del agua afectan a la salud y el bienestar de las poblaciones de los organismos vivos, en los últimos tiempos ha crecido el interés por la monitorización de los potenciales riesgos, tanto biológicos como químicos, del agua, y en este marco de ideas se circunscriben los ensayos ecotoxicológicos.

Los ensayos ecotoxicológicos son ideales para el monitoreo ambiental, y es en estos donde se utilizan según Cid, A (2012) microorganismos, micro algas, semillas, lombrices y peces como indicadores biológicos de la contaminación en estudios toxicológicos, en los que se pretende determinar la relación entre la cantidad de compuesto químico a la que el organismo está expuesto y la naturaleza y grado de sus efectos perjudiciales. La relación dosis-respuesta proporciona la herramienta necesaria para el análisis de los potenciales peligros que presentan los productos químicos para el medio ambiente. Para cuantificar la toxicidad de un compuesto se puede recurrir a diferentes parámetros, y el más utilizado es la mortalidad o el crecimiento, pero también es frecuente utilizar efectos fisiológicos, bioquímicos, a nivel de población o comunidad.

Durante el desarrollo de numerosos proyectos que se han estudiado mediante análisis citómico la interacción xenobiótico-bioindicador que ha permitido la caracterización mecanística de los efectos de algunos contaminantes sobre las células vivas. Los resultados

obtenidos justifican la utilización de diferentes especies como modelos biológicos sensibles en estudios ecotoxicológicos ya que, permiten evaluar parámetros globales como la biodisponibilidad de los contaminantes, cuestión íntimamente asociada a la toxicidad de los mismos.

Para Cid, A (2012) Los bioensayos realizados en laboratorio pueden contribuir a dar una información muy valiosa sobre los efectos de estos contaminantes (a concentraciones ambientalmente relevantes) y la dirección o asesoramiento ambiental, que tendrían en estos organismos un temprano y adecuado sistema de alarma para que se pudieran tomar decisiones que permitieran prevenir tales efectos. A largo plazo, el avance en el conocimiento de cómo afectan diferentes contaminantes que llegan a los ecosistemas acuáticos puede contribuir a desarrollar mejores procesos de producción, o permitir el surgimiento de normativas ambiental más acordes a los problemas actuales de contaminación de estos ecosistemas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Acosta García, L. (2009). Proceso fotoFenton de oxidación química para el tratamiento de aguas industriales (Master's thesis). Universidad Carlos III de Madrid, España. Recuperado de: <https://e-archivo.uc3m.es/handle/10016/8256>

Alcántara, S (2001) Manual de aseguramiento de la calidad del agua. Industrias Añños de Venezuela SA. Valencia, Venezuela.

Ameta R, Chohadia A, Jain A & Punjabi P (2018) Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment. *Emerging Green Chemical Technology*, pages 49–87.

Amigó J., (2008). Tesis doctoral. Caracterización de la degradación de Sulfametazina mediante Foto-Fenton (POA's). Departamento de Ingeniería Química. Universidad Politécnica de Catalunya, España. Recuperado de:

https://www.researchgate.net/publication/41545831_Caracterizacion_de_la_degradacion_de_sulfa_metazina_mediante_foto-fenton_POA's

Arroyave-Rojas, J. A., Garcés-Giraldo, L. F., & Mejía-Trujillo, J. (2009). Empleo del reactivo de Fenton para la degradación del colorante Tartrazina. *Revista Lasallista de investigación*, 6(1), 27-34.

Arteaga (2015) Evaluación de catalizadores Mo/lodos rojos modificado empleando diseño de experimento para el hidrotreamiento de corrientes LCO. (Trabajo especial de grado). Universidad de Carabobo, Venezuela.

Atharizade, M., & Miranzadeh, M. B. (2015). Evaluation of efficacy of advanced oxidation processes Fenton, Fenton-like and photo-Fenton for removal of phenol from aqueous solutions. *J. Chem. Soc. Pak*, 37(02), 266.

Bahnemann, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy* 77 (2004) 445-459.

Bautista P.; Mohedano A.F.; Gilarranz M.A.; Casas J.A.; Rodríguez J.J (2007). Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials* 143 128-134

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.

Blasco, T., & Nieto, J. L. (1997). Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 157(1-2), 117-142.

Blesa M.A.; Sánchez B (2004). Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Editorial CIEMAT. ISBN:84-7834-489-6.

Boothroyd, C (2010) X-ray analysis advanced SEM course, Technical University Denmark. Recuperado de:

<http://phyweb.physics.nus.edu.sg/~phybcb/teaching/DTU%20Adv%20EM%20EDX%202.pdf>.

Bokare, A. D., & Choi, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 275, 121-135.

Busto, R. V., Gonçalves, M., & Coelho, L. H. G. (2016). Assessment of the use of red mud as a catalyst for photodegradation of bisphenol A in wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 74(6), 1283-1295.

Candal, R., Bilmes, S. A., & Blesa, M. A. (2001). Semiconductores con actividad fotocatalítica. Red CYTED VIII-G.

Caraballo, M. (2011). Caracterización del desecho en el canal 5 del sistema de deposición de lodos rojos de la empresa CVG Bauxilum y su influencia en la laguna de Cambalache. Tesis de grado. IUTIRLA. Venezuela.

Castillo, G (2014), Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas estandarización, intercalibración, resultados y aplicacionesd.r. Centro internacional de investigaciones para el desarrollo box 8500, Ottawa, Canadá.

CAVSA. (2001). Bauxilum ejecuta proyectos en lagunas de relaves. Corporación Aluminios de Venezuela Sociedad Anónima. Recuperado de: <http://www.cvg.gob.ve/?q=node/14>

Çengelöglu, Y., Kır, E., & Ersöz, M. (2002). Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud. *Separation and Purification Technology*, 28(1), 81-86.

Chacón A., María. (2008). Propuesta de procedimiento físico para el tratamiento de hidróxido de sodio en desechos industriales. Caso: CVG Bauxilum. (Tesis de maestría). Inédito. Universidad Nacional Experimental de Guayana. Ciudad Guayana, Venezuela. Recuperado de: <https://docplayer.es/42952374-Propuesta-de-procedimiento-fisico-para-el-tratamiento-del-hidroxido-de-sodio-en-desechos-industriales-caso-cvg-bauxilum.html>

Chan, S, Yeong W, Juan, J & Teh, C (2011). Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(9), 1130-1158.

Chen, C., Xie, B., Ren, Y., & Wei, C. (2000). The mechanisms of affecting factors in treating wastewater by Fenton reagent. *Chinese Journal of Environmental Science*, 21(3), 93-96.

Cid, A(2012) Aplicabilidad de las microalgas en estudios de contaminación de sistemas acuáticos. Departamento de Biología Celular y Molecular, Facultad de Ciencias. Universidad de A Coruña. Campus de A Zapateira s/n. 15071 A Coruña, España. Recuperado de: <http://protistologia.sem microbiologia.org/files/SEM%20Microalgae.pdf>

Clemente, A (2010) aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamientos y reutilización de efluentes textiles. Tesis doctoral, universidad politécnica de Valencia, España. Recuperado de: <https://riunet.upv.es/handle/10251/2241>

Costa, R. C., Moura, F. C., Oliveira, P. E., Magalhães, F., Ardisson, J. D., & Lago, R. M. (2010).

Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr (VI). *Chemosphere*, 78(9), 1116-1120.

Coutiño-Bach, A. L. (2017). Remoción de la demanda química de oxígeno en aguas residuales con presencia de pesticidas a través del proceso fenton (Doctoral dissertation), Facultad de Ingeniería-Ingeniería Ambiental-UNICACH), Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas, México. Recuperado de: <https://repositorio.unicach.mx/handle/20.500.12114/1308>

De la Cruz, E. (2005). Desarrollo en Venezuela de las Fuentes Alternas Renovables de Energía. Primeras Jornadas sobre las FARE en Venezuela. Puerto Ordaz-Venezuela.

De Leóna, A., Pérezb, A., Besilc, N., Sergioa, M., Bussia, J., & Heinzenb, H. (2016) Degradación de un herbicida mediante el proceso tipo foto-Fenton heterogéneo empleando Fe-PILCs. XXV Congreso de Catálisis, Montevideo, Uruguay. Recuperado de: http://opc.cicat2016.org/tl/645_andrea_de_leon.pdf

Domínguez, C. M., Quintanilla, A., Casas, J. A., & Rodríguez, J. J. (2014). Treatment of real winery wastewater by wet oxidation at mild temperature. Separation and Purification Technology, 129, 121-128.

Dopar M, Kusic H & Koprivanac H (2011), Treatment of simulated industrial design of experiments (DOE), *Chemical Engineering Journal* 173. 267e279.

Doumic, L. I. (2015). Nuevas estrategias para la oxidación catalítica de compuestos orgánicos en medio acuoso (Doctoral dissertation) Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina. Recuperado de: https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/collection/tesis/document/tesis_n5859_Doumic

Du, Y., Zhou, M., & Lei, L. (2007). Kinetic model of 4-CP degradation by Fenton/O₂ system. *Water research*, 41(5), 1121-1133.

Escalante-Pozos, V., & Bandala, E. R. (2014). Calidad del agua y su relación con alimentos: aplicación de procesos Fenton y tipo Fenton en la eliminación de contaminantes en agua. *Temas*

Selectos de Ingeniería de Alimentos, 8(1), 34-47.

Folgozo (2015) Utilización de lodos rojos como absorbentes. (Tesis doctoral). Universidade da Coruña. España. Recuperado de: <https://ruc.udc.es/dspace/handle/2183/14828>

Fox M. A. & Dulay M. T. 1993, Heterogeneous Photocatalysis, *Chemical Reviews*, Vol. 93, 341-357.

Fujishima, A.; Hashimoto, K. y Watanabe, T. (1999). *TiO₂ Photocatalysis: fundamentals and applications*, Bkc, Inc. Koyo printing Co., Ltd, Japan.

Gaceta oficial de la República Bolivariana de Venezuela numero 5245 (1998) Decreto 2635: Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos. Caracas, Venezuela.

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.

Gamarra C., Guere, R & Gómez, L. R. T. (2014). Decoloración del anaranjado de metilo empleando el sistema fenton. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 80(1), 24-34.

Garcés Giraldo, L. F. (2011). Uso de dos fotosensibilizadores para el tratamiento de aguas residuales coloreadas: un análisis desde el modelo factorial. In *Perspectivas y Avances de Investigación de la serie Lasallista Investigación y Ciencia*. Corporación Universitaria Lasallista, Colombia.

García C., Castellanos, M, Uscátegui, Á., Fernández, J., Pedroza, A, & Daza, C (2012). Remoción de colorantes sintéticos mediante el proceso Fenton heterogéneo usando Fe₂O₃ soportado en carbón activado obtenido a partir de residuos de rosas. *Universitas Scientiarum*, 17(3).

García, M. M. (2012). Desarrollo y combinación de procesos catalíticos de oxidación e hidrodecoloración para el tratamiento de aguas contaminadas con clorofenoles (Doctoral dissertation)

Universidad Autónoma de Madrid, España. Recuperado de:
<https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=35618>

García-Herrera, J. C. (2014). Procesos fenton y foto-fenton para el tratamiento de aguas residuales de laboratorio microbiológico empleando Fe₂O₃ soportado en nanotubos de carbono (Bachelor's thesis). Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá, Colombia. Recuperado de:
<https://repository.javeriana.edu.co/handle/10554/11853>

García-Molina J. (2007). Tesis doctoral. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal. Departamento de Química. Universidad Autónoma de Barcelona, España. Recuperado de:
<https://www.tdx.cat/handle/10803/3252;jsessionid=FF47756D15BFDE33958AEC1AC7370B1E>

Genç-Fuhrman, H., Tjell, J. C., & McConchie, D. (2004). Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud. *Environmental Science & Technology*, 38(8), 2428-2434.

Ghaly, M. Y., Härtel, G., Mayer, R., & Haseneder, R. (2001). Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. *Waste Management*, 21(1), 41-47.

Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8(3-4), 501-551.

González (2013) Estudio de equilibrio de absorción en la remoción de trazas metálicas en agua empleando lodos rojos y su determinación por espectroscopia de la absorción atómica. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela. Recuperado de:
<http://saber.ucv.ve/handle/123456789/5344>

Gualoto, G., & Jess, K. (2017). Estimación experimental en condiciones de laboratorio de las concentraciones óptimas de Fenton (Bachelor's thesis). Universidad Politécnica Salesiana, Ecuador.

Guinea, E., Centellas, F., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Arias, C., Cabot, P. L., & Brillas, E.

(2009). Solar photoassisted anodic oxidation of carboxylic acids in presence of Fe³⁺ using a boron-doped diamond electrode. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(3-4), 459-468.

Gutierrez y De la Vara (2008) Analisis y diseño de experimentos, Segunda edicion. Editorial Mc Graw Hill. México.

Herrera-López, K. L. (2015). Degradación de materia orgánica por medio del progreso foto-fenton utilizando concentraciones bajas de hierro y un pH cercano a la neutralidad: efecto de la matriz de diferentes fuentes naturales de agua (Doctoral dissertation). Plataforma Solar de Almería, Almería, España.

Imágenes ©2017 CNES / Airbus, Digital Globe, Datos del mapa ©2017 Google.

Jatib-Khatib, S (2007). Catalizadores de óxidos de metales de transición (Mo, V, Cr) soportados en γ -alúmina para deshidrogenación oxidativa de propano. (Tesis doctoral). Facultad de ciencias, Universidad Autonoma de Madrid, Madrid, España.

Jiménez, A (2014) estudio de la degradación de edulcorantes en agua mediante tratamientos con radiaciónUV. Recuperado de:

http://tauja.ujae.es/bitstream/10953.1/573/1/TFG_Jim%C3%A9nezMoreno,Ana.pdf.

Juzsakova, T., Csavdari, A., Rédey, Á., Fráter, T., Dióssy, L., Popita, G. E., ... & Lauer, J. (2014). Study on the alkylaton mechanism of isobutane with 1-butene using environmental friendly catalysts. *Environmental Engineering and Management Journal*, 13(9), 2343-2347.

Kang Y, Li H, Xu B, Qi F & Zhao L (2013) Catalytic ozonation of nitrobenzene in water by acidification-activated red mud. *J Huan Jing Ke Xue*. 34(5):1790-6.

Kavitha, V., & Palanivelu, K. (2003). Degradation of 2-chlorophenol by Fenton and photo-Fenton processes—a comparative study. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38(7), 1215-1231.

Kavitha, V., & Palanivelu, K. (2005). Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton

processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170(1), 83-95.

Kim, S. C., Nahm, S. W., & Park, Y. K. (2015). Property and performance of red mud-based catalysts for the complete oxidation of volatile organic compounds. *Journal of hazardous materials*, 300, 104-113.

Klavarioti, M., Mantzavinos, D., & Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment international*, 35(2), 402-417.

Krumeick, F. (2011). Properties of electrons, their interactions with matter and applications in electron microscopy. *Laboratory of Inorganic Chemistry, disponível em <http://www.microscopy.ethz.ch/downloads/Interactions.pdf>, consultado em, 3-08.*

Kuo, W. C., Briceno, M., & Ozkaya, D. (2014). Final Analysis: Characterisation of Catalysts Using Secondary and Backscattered Electron In-lens Detectors. *Platinum Metals Review*, 58(2), 106-110.

Lapertot M., Ebrahimi S., Dazio S., Rubinelli A., Pulgarin C. (2007). Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of mixture of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 187, 40-40.

Leal, T., Bandala, E., Sánchez, M., & Chacón, J. M. (2012, January). Decoloración de un colorante azo ácido por el proceso foto-fenton empleando energía solar. In *X Simposio Peruano de Energía Solar. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua*.

Li (2011) preparation and performance of Bayer progress red mud dry mixed masonry mortar. Chongqing University. China.

Liu Y, Naidu R y Ming H, (2011) "Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases". *Geoderma*, 163, 1-12.

Liu, D. Y., & Wu, C. S. (2012). Stockpiling and comprehensive utilization of red mud research progress. *Materials*, 5(7), 1232-1246.

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.

López-Uscategui, D. E. (2016). Síntesis de pigmentos de hierro a partir de los lodos rojos generados por la Industria CVG Bauxilum, CA (Master's thesis). Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela. Recuperado de: <http://mriuc.bc.uc.edu.ve/handle/123456789/4096?show=full>

Lucas M.S.; Díaz A.A.; Sampaio A.; Amaral C.; Peres J.A (2007). Degradation of a textile reactive azo dye by a combined chemicalbiological process: Fenton's reagent-yeast. *Water research* 41 1103-1109.

Ma, M., Wang, G., Yang, Z., Huang, S., Guo, W., & Shen, Y. (2015). Preparation, characterization, and photocatalytic properties of modified red mud. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015.

Maha.A., 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.

Mahamuni & Adewuyi (2010), Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation, *Ultrasonics Sonochemistry* 17, 990-1003.

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.

Maletzky, P., & Bauer, R. (1998). The photo-Fenton method—degradation of nitrogen containing organic compounds. *Chemosphere*, 37(5), 899-909.

Martínez, S. M. (2016) Valorización de lodos rojos residuales de la producción de aluminio para la fabricación de cementos belíticos (Tesis de Maestría) Universidad de la Rioja, España. Recuperado de: <http://www.conama.org/conama/download/files/conama2014/CT%202014/1896711531.pdf>

Martínez, D., Gil Novoa, O. D., & Barón González, A. J. (2006). Espectrometría de fluorescencia de rayos X. *Revista Colombiana de Física*, 38(2).

Melero J.A., Martínez F., Botas J.A., Molina R., Pariente M.I. (2009). Heterogeneous Catalytic Wet Peroxide Oxidation Systems For The Treatment of an Industrial Pharmaceutical Wastewater. *Water Research*, DOI: 10.1016/j.watres.2009.04.012

Miller J y Miller J (2002) Estadística y quimiometría para química analítica. 4ta edición. Editorial Pearson educación, s.a. Madrid.

Montgomery, D (2015) Diseño y análisis de Experimento, 2da edición. Editorial Limusa Wiley. México

Moraes, J. E. F., Quina, F. H., Nascimento, C. A. O., Silva, D. N., & Chiavone-Filho, O. (2004). Treatment of saline wastewater contaminated with hydrocarbons by the photo-Fenton process. *Environmental science & technology*, 38(4), 1183-1187.

Moronta (2014) Estudio comparativo de la actividad catalítica de nanopartículas de óxido de hierro y lodos rojos como posibles catalizadores en la liberación de hidrogeno de tipo boranos. (Trabajo especial de grado) .Universidad Central de Venezuela, Caracas Venezuela. Recuperado de: <http://saber.ucv.ve/handle/123456789/6842>

Muruganandham, M., Suri, R. P. S., Jafari, S., Sillanpää, M., Lee, G. J., Wu, J. J., & Swaminathan, M. (2014). Recent developments in homogeneous advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *International Journal of Photoenergy*, 2014.

Navalon, S., Alvaro, M., & Garcia, H. (2010). Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1-2), 1-26.

Navarro-Abellán M. (2008). Tesis doctoral. Advanced oxidation proceses applied to the elimination of sulfamethoxazole and trimethoprim. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Barcelona, España. Recuperado de: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=254770>

Neyens & Baeyens (2003), A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*. 98, 33-50.

Noya, C., De León, A., Sergio, M., & Bussi, J. (2011). Influencia del PH en procesos foto-fenton utilizando Fe-PILCs como catalizador. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 2(4), 35-45.

Ovejero, G., Sotelo, J. L., Rodríguez, A., Vallet, A., & García, J. (2011). Wet air oxidation and catalytic wet air oxidation for dyes degradation. *Environmental Science and Pollution Research*, 18(9), 1518.

Palaniandy, P., Aziz, H. B. A., & Feroz, S. (2016). Evaluation of the solar photo-Fenton process to treat the petroleum wastewater by response surface methodology (RSM). *Environmental Earth Sciences*, 75(4), 1-12.

Pereira & Oliveira (2012), E. Murad, Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions: a review, *Clay Minerals* 47, 285-302.

Pignatello J. J., Oliveros E., Mackay A. (2007). Advanced Oxidation Processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Environmental Science and Technology*, 35, 1-84.

Pirkanniemi, K., & Sillanpää, M. (2002). Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, 48(10), 1047-1060.

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.

Pouloupoulos, S. G., Nikolaki, M., Karampetsos, D., & Philippopoulos, C. J. (2008). Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-Fenton reaction. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1), 582-587.

Poyatos, J. M., Muño, M. M., Almecija, 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(1-4), 187.

Primo, O (2008) Mejoras en el tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU mediante procesos de oxidación avanzada. Recuperado de:

<http://www.tesisenred.net/bitstream/handle/10803/10692/4de8.OPMcap.4.pdf?sequence=5>.

Qi, F., Li, H., Xu, B., & Sun, D. (2014). Heating activated red mud catalytic ozonation for degradation nitrobenzene from aqueous solution: Performance and influence of preparation factors. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 14(9), 6984-6990.

Quiroga, J. L. O. (2014). Estudio preliminar de microfluídos y microrreactores para la degradación catalítica tipo fenton del “Direct blue 71”. *Números*, 2, 1.

Rama, E (2013) Emergentes la contaminación oculta del agua. Recuperado de: <http://www.iagua.es/blogs/elena-rama/emergentes-la-contaminacion-ocultadel-agua>.

Ramirez, J. H., Maldonado-Hódar, F. J., Pérez-Cadenas, A. F., Moreno-Castilla, C., Costa, C. A., & Madeira, L. M. (2007). Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 75(3-4), 312-323.

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*, 28(3), 574-582.

Ramos, K., Jiménez, Y., Colmenares, M. C., Manganiello, L., & Mendoza, N. (2014). Nota técnica: Identificación rápida de productos generados de la degradación por foto-Fenton solar mediante hplc con detección uv. *Revista INGENIERÍA UC*, 21(1).

Ramos, K., Sarrin, B., & Jiménez, Y. (2015). Degradación de una mezcla de orto y para-nitrofenol mediante foto-Fenton heterogéneo usando un oxido mixto de MgF eAl como catalizador. *Revista INGENIERÍA UC*, 22(2).

Ribeiro, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F., & Silva, A. M. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, 75, 33-51.

Riga A.; Soutsu K.; Ntampeglitis K.; Karayannis V.; Papapolymerou G (2007). Effect of system parameters and of organic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H₂O₂/ UV, Fenton/ UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes. *Desalination* 211.72-86.

Rivas, J, Gomes L., Ernandes-Macedo A., Alves A., & Simões A (2009). Influencia del contenido de lodo rojo (residuo de bauxita) en las propiedades físico-mecánicas de materiales cerámicos conformados por extrusión. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 29(2), 93-100.

Rodrigues,J; Candal, R; Solis,J; Estrada,W; Blesa,M (2006) Fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *Revista Solar Save Water*. pag 135-152.

Rodríguez-Gregorich, A & Ramos-Sánchez, L (2011) Catálisis Heterogénea: Preparación de Catalizadores Sólidos (Parte I) *Tecnología Química*, vol. XXXI, núm. 2, mayo-agosto, 2011, pp. 70-74.

Rozas, O., Contreras, D., Mondaca, M. A., Pérez-Moya, M., & Mansilla, H. D. (2010). Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. *Journal of hazardous materials*, 177(1), 1025-1030.

Rubinos (2007) utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos. (Tesis doctoral). Universidad de Santiago de Compostela. A Coruña, España. Recuperado de: https://minerva.usc.es/xmlui/bitstream/10347/2492/1/9788498871524_content.pdf

Sakata y T. Kawai (1983), Photosynthesis with semiconductor powders, chapter 10 in *Energy resources through photochemistry and Catalysis* ed. Michael Gratzel, Academic Press Inc, USA.

Salas, G. (2010). Tratamiento por oxidación avanzada (reacción fenton) de aguas residuales de la

industria textil. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, 13(1), 30-38.

Saputra, E., Muhammad, S., Sun, H., Ang, H. M., Tadé, M. O., & Wang, S. (2012). Red mud and fly ash supported Co catalysts for phenol oxidation. *Catalysis Today*, 190(1), 68-72.

Skoog, D.A. y West, D.M. (2005). *Análisis Instrumental*. 8va edición. Editorial Mc Graw Hill. Madrid.

Song, W., Ravindran, V., & Pirbazari, M. (2008). Process optimization using a kinetic model for the ultraviolet radiation-hydrogen peroxide decomposition of natural and synthetic organic compounds in groundwater. *Chemical engineering science*, 63(12), 3249-3270.

Soon & Hameed (2011), Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, *Desalination* 269, 1-16.

Sun, J. H., Sun, S. P., Wang, G. L., & Qiao, L. P. (2007). Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. *Dyes and pigments*, 74(3), 647-652.

Sun, J., Li, X., Feng, J., & Tian, X. (2009). Oxone/Co²⁺ oxidation as an advanced oxidation process: comparison with traditional Fenton oxidation for treatment of landfill leachate. *Water research*, 43(17), 4363-4369.

Sushil, S., & Batra, V. S. (2008). Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 81(1-2), 64-77.

Sutar, H., Mishra S, Sahoo S, Chakraverty & Maharana, H (2014) Progress of Red Mud Utilization: An Overview *American Chemical Science Journal* 4(3): 255-279.

Teichner and M. Formenti. 1985. *Photoelectrochemistry: Photocatalysis and Photoreactors*, M. Schiavello Ed. Reidel, Dordrecht, 457-489.

Tor, A., Cengeloglu, Y., Aydin, M. E., & Ersoz, M. (2006). Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud. *Journal of colloid and interface science*, 300(2), 498-503.

Tuhkanen (2004). Treatment of MSW landfill leachate by a thin gap annular UV/H₂O₂ photoreactor with multi-UV lamps. *Journal of Hazardous Materials* 129, 73 – 79.

Turbay, C. (2009). Estudio de catalizadores bimetálicos de Co/Mo modificados con fósforo soportados en tamices moleculares mesoporosos MCM-41 puro de óxido de silicio y su aplicación en reacciones de hidrodesulfuración. (Trabajo de Grado para optar al título de Licenciado en Química). Universidad de Oriente, Núcleo Sucre. Venezuela. Recuperado de:
http://ri.bib.udo.edu.ve/handle/123456789/197/browse?type=title&sort_by=2&order=ASC&rpp=55&etal=30

Urbina de Navarro, C (2011) V Taller de Caracterización de Materiales Mediante Técnicas de Microscopia Electrónica (UCV-SVMM), Caracas, Venezuela.

Vedrenne, M., Vasquez-Medrano, R., Prato-Garcia, D., Frontana-Uribe, B. A., & Ibanez, J. G. (2012). Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation–flocculation/photo Fenton treatment. *Journal of hazardous materials*, 205, 208-215.

Vogelpohl A., & Kim S. M.(2004). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in wastewater treatment. *Journal Industrial Engineering Chemistry*, 10, 33-40.

Wachs, I. E., & Weckhuysen, B. M. (1997). Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports. *Applied Catalysis A: General*, 157, 67-90.

Wei G, Shao L, Mo J, Li Z, Zhang L (2017) Preparation of a new Fenton-like catalyst from red mud using molasses wastewater as partial acidifying agent. *Environmental Science and Pollution Research*. Volume 24, Issue 17, pp 15067–15077.

Wu, Q., Hu, X. J., y Yue, P. L. (2005, November). Mechanistic and kinetic studies of heterogeneous UV/Fenton process for the oxidation of aqueous organic pollutants: Electron transfer at catalyst surface to initiate the redox process. *In AIChE Annual Meeting and Fall Showcase* (pp. 5801-5806). Cincinnati, USA.

Xu, B., Qi, F., Sun, D., Chen, Z., & Robert, D. (2016). Cerium doped red mud catalytic ozonation for bezafibrate degradation in wastewater: Efficiency, intermediates, and toxicity. *Chemosphere*, 146, 22-31.

Xu, L., & Wang, J. (2011). A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol. *Journal of hazardous materials*, 186(1), 256-264.

Xu, P., Zeng, G, Huang, D, Feng, C, Hu, Zhao, M & Liu, Z (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. *Science of the Total Environment*, 424, 1-10.

Yu Z, Shi Z, Chen Y, Niu Y, Wang Y & Wan P (2012) Red-mud treatment using oxalic acid by UV irradiation assistance. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22456_460.

Zapata A., Oller I., Bizani E., Sanchez-Pérez J.A., Maldonado M.I., Malato S. (2009). Evolution of operational parameters involved in solar photo-fenton degradation of a comercial pesticida mixture. *Catalysis Today* 144, 94-99.

**CAPÍTULO III: LODO ROJO
TRATADO Y SU
CARACTERIZACIÓN
FISICOQUÍMICA**

PREÁMBULO DE LA INVESTIGACIÓN

La composición química cuantitativa para los lodos rojos (LR) CVG-Bauxilum es compleja, y tiene como componentes mayoritarios: aluminio (Al), hierro (Fe), silicio (Si) y titanio (Ti) (~97 % m/m, en su conjunto), conteniendo además cantidades considerables de calcio (Ca) y de compuestos de sodio (Na) (Arteaga, 2015., Rivas *et al.*, 2009). La cantidad de Al contenida en los LR está alrededor de 20 y 30% en masa según Arteaga, (2015). El elevado contenido de Fe le proporciona al LR una elevada reactividad superficial y resistencia química, reforzada por la cantidad de óxidos de Al, Ti y Mn (Moronta, 2014), proporcionando gran actividad para aplicaciones en catálisis y reacciones químicas.

Una de las propiedades más importantes a considerar es la superficie específica de los catalizadores la cual es una propiedad física de los sólidos que ha sido utilizada como indicador de su reactividad. Los LR Bauxilum, tienen una superficie específica de 16,0 m²/g, (Arteaga, 2015; Moronta, 2014), con potencial para incrementar su área superficial con tratamientos de neutralización y calcinación (Arteaga, 2015; Li, 2011). El elevado contenido de óxido férrico (Fe₂O₃), le proporcionan una elevada reactividad superficial y resistencia química, la cual es reforzada por la cantidad de óxido de titanio en fase de anatasa (Moronta, 2014).

En esta investigación tiene como objetivo estudiar el efecto de varios tratamientos de neutralización y calcinación para la activación de los LR CVG-Bauxilum, con el fin de modificar sus propiedades fisicoquímicas. Se realizó una caracterización exhaustiva de los productos obtenidos de cada tratamiento mediante diferentes técnicas analíticas, con el fin de seleccionar el tratamiento con el que se adquiriera el mayor potencial catalítico, para su empleo en procesos de oxidación avanzada (POA). Esto permitió dar utilidad a un desecho generado por la industria metalúrgica, y a su vez disminuir los costos asociados a la síntesis de catalizadores.

MATERIALES Y MÉTODOS

Tratamiento de la muestra de lodo rojo

-Las muestras de LR fueron lavadas y pretratadas siguiendo el procedimiento descrito por González (2013), que establece una serie de lavados, que consistieron en colocar una muestra en una cápsula de porcelana, y se adicionan 300 mL de agua destilada por cada 5 g de LR de CVG-Bauxilum, con el fin de desplazar los iones de Na^+ y poder bajar el pH efectivamente. Luego se trituró el material con la finalidad de homogeneizar las partículas sólidas, se filtró utilizando un papel de filtro Whatman N°40 y se midió el pH del LR suspendido en disolución acuosa con un pHmetro digital Orion 330 THERMO.

Neutralización de los lodos rojos

El proceso de neutralización se realizó luego de la aplicación del lavado inicial, y este consistió en tres técnicas: una con salmuera de osmosis inversa mejorada, otra con peróxido de hidrógeno y por último con agua desionizada. Estos tres procesos buscan llevar el pH del material cercano a la neutralidad.

Neutralización con salmuera del concentrado del sistema de osmosis inversa

La salmuera es un desecho obtenido del proceso de osmosis inversa, su contenido de cloruro de magnesio (MgCl_2) es bajo con respecto a una salmuera marina (3,7%), por lo que se procedió a la adición de MgCl_2 de Sigma-Aldrich al 98%, para lograr la concentración estándar de una salmuera marina necesaria para el desplazamiento de los iones Na^+ del LR. Luego se procedió a definir la alícuota de la salmuera mejorada necesaria para obtener un pH neutro, dejando la suspensión en agitación entre 15 y 30 min (Sarmiento *et al.*, 2015).

Neutralización con peróxido de hidrógeno

En otra muestra se adicionó peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a una concentración del 50% de EKA Chemicals en agitación durante 30 min a los LR, hasta alcanzar un pH aproximadamente neutro (Rubinos, 2007).

Neutralización con agua desionizada

El proceso se realizó mediante el lavado y agitación sucesiva del LR con agua desionizada, se dejó reposar y se filtró, dando inicio el proceso nuevamente hasta obtener una disminución del pH en la suspensión del LR. Después de obtener una cantidad de LR suficiente para la fase experimental, se tomó 200 g de lodo neutralizado y se adicionan 500 mL de agua desionizada, se deja reposar la mezcla entre 15 y 30 min (González, 2013). Luego se filtró y se midió el pH del LR suspendido en agua (Figura 3.1).



Figura 3.1 Tratamiento de neutralización del lodo rojo.

Secado y calcinación de los lodos rojos

El material neutralizado se secó en una estufa JP Selecta Digitheat a 100 °C por 24 h. Una vez seco, se procedió a la etapa de calcinación que fueron 200 y 400 °C por 5 h. basados en las investigaciones de Qiang et al., (2012), Costa et al., (2013); Qi et al., (2014) y Kim et al., (2015), quienes sugieren que estas temperaturas favorecen las propiedades catalíticas de los lodos.

Caracterización del lodo rojo neutralizado y activado

Se realizó una caracterización fisicoquímica del lodo sin neutralizar, neutralizado y calcinado, con la finalidad de conocer cualitativa y cuantitativamente cómo está constituido el catalizador y los posibles cambios a consecuencia del tratamiento al cual fue sometido. Las técnicas aplicadas fueron:

- Isotermas de adsorción-desorción de N₂ (BET) con el equipo TriStar 3000,
- Difracción de rayos X (DRX), se realizó con el difractómetro PANalytical modelo X`pert PRO, SEM
- Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X con microscopio de barrido (EDX-SEM) (estudio micrográfico y análisis semicuantitativo superficial), usando un microscopio electrónico de barrido marca FEI Quanta 250 FEG,
- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), mediante un equipo Thermo modelo Nicolet 6700
- Espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF), se obtuvo mediante un equipo Shimadzu EDX-700HS.

Por otra parte, el tamaño del dominio cristalino se determinó mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 3.1) (Aguilar, 2009; Ochoa, 2006; Aparicio-Ceja y Carbajal-Arizaga, 2010):

$$D = \frac{k.\lambda}{\beta.\cos \theta} \quad (3.1)$$

Donde:

D: tamaño promedio del cristal.

k: factor de forma del cristal, su valor es de 0,9.

λ : longitud de onda de la radiación utilizada.

β (FWHM): es el ancho de la altura media de la señal de mayor intensidad.

θ : es el ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal de la señal de mayor intensidad.

Factores influyentes en la superficie específica del lodo rojo

Para establecer las variables que tienen un efecto sobre las propiedades catalíticas del LR se propuso un diseño de experimento Factorial Multinivel 3x2, donde los factores considerados son: A.- la temperatura de calcinación a 200 °C y 400 °C, y B.- el tipo de neutralización aplicado al LR, en este caso particular se realizó tres tipos de neutralizados (H₂O₂ al 50 %, agua desionizada, salmuera). Como variable de respuesta se consideró la superficie específica (SE) y el porcentaje de incremento de la SE. Las corridas o ensayos experimentales se realizaron por duplicado, en la Tabla 3.1, se observa la codificación de las variables de entrada. El análisis de los datos se realizó mediante la aplicación del paquete estadístico Statgraphic Centurion XVI, versión libre para obtener los análisis de varianza (ANOVA) y los supuestos de la ANOVA.

Tabla 3.1 Codificación del diseño de experimento factorial mixto aplicado al tratamiento de neutralización y calcinación del lodo rojo

A: Temperatura de calcinación (°C)	Codificación	B: Tipo de Lavado	Codificación	Variables de Respuesta	
400	1	H ₂ O ₂ al 50%	-1	Superficie Específica (SE)	% de Incremento De la SE
400	1	Salmuera	1		
400	1	Agua	0		
200	-1	H ₂ O ₂ al 50%	-1		
200	-1	Salmuera	1		
200	-1	Agua	0		

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del tratamiento de neutralización y calcinación del lodo rojo en su superficie específica

El valor de área específica determinada mediante la técnica BET para el LR CVG-Bauxilum fue de 16 m²/g, obteniendo resultados semejantes a los reportados por Arteaga (2015), este valor también concuerda con los resultados obtenidos por diversos autores para LR de diferentes orígenes ; LR de Brasil con 13 m²/g, Rivas-Mercury *et al.*,2009; Rivas-Mercury *et al.*,2011, el LR indio (lavado en agua) con 14 m²/g de Apak *et al.*, (1995) y otros (Chvedov *et al.*, 1995; Fillali, 2015; Rubinos *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2008; Tor *et al.*, 2006).

En la Tabla 3.2 se presentan los resultados obtenidos para la superficie específica, área y volumen de microporos a los diferentes tratamientos aplicados. El valor de área específica obtenido para el LR calcinados a 200 °C ronda los 20 m²/g, mostrando mejor resultado los sólidos neutralizados con peróxido de hidrógeno con una SE de 21,74 m²/g representando un incremento de la SE de 36%. Este LRP200 tiene la mayor área de microporos de 6,71 m²/g para esta temperatura de calcinación. El tratamiento aplicado al LR a 200 °C produjo

un incremento del área superficial con una media entre las tres neutralizaciones de 27% con respecto al área obtenida inicialmente para el LR CVG-Bauxilum, este incremento del área podría ser un indicador de la reactividad superficial que presenta el material debido a la mayor disponibilidad de los sitios activos del LR.

Tabla 3.2 Superficie específica (SE), área y volumen de microporos para las muestras de lodo rojo tratadas con diferentes condiciones.

Temperatura de Calcinación (°C)	Tipo de Lavado	Codificación	Superficie específica $\pm 1,92 \text{ m}^2/\text{g}$	% de incremento de SE $\pm 2 \%$	Área de microporos $\pm 0,02 \text{ m}^2/\text{g}$	Volumen de microporos $\pm 0,002 \text{ cm}^3/\text{g}$
400	H ₂ O ₂ al 50%	LRP 400	62,57	291	41,31	0,024
400	Salmuera	LRS 400	63,69	298	42,58	0,024
400	Agua	LRA 400	61,94	287	41,03	0,024
200	H ₂ O ₂ al 50%	LRP 200	21,74	36	6,71	0,001
200	Salmuera	LRS 200	19,09	19	5,87	0,001
200	Agua	LRA 200	20,06	25	6,29	0,001

En el caso de los LR tratados con una calcinación de 400 °C, se observa el incremento de los valores de SE, destacando con esta calcinación la neutralización con salmuera, donde el sólido LRS400 reporta una superficie específica 63,69 m²/g y con un incremento de la SE de 298 % con respecto al valor inicial del lodo, teniendo al mismo tiempo el mayor volumen de poros. Para los sólidos calcinados a 400 °C se promedia un incremento de la SE de 290% con respecto al obtenido inicialmente.

En este caso particular, Rubinos (2007); González, 2013; Wentao (2014), López y Linares (2018), Rubinos *et al.*, (2015) y Rivas-Mercury *et al.*, (2011), reportan un incremento significativo de la SE y en consecuencia en el área y volumen de los microporos del LR tratados, tomando en cuenta principalmente la activación con calor. Dentro de los tres tratamientos realizados el que tuvo un mayor incremento de la SE fue el LRS400, lo que pone de manifiesto la disponibilidad de más sitios activos con respecto a los otros

tratamientos del LR, a la hora de estudiar su actividad catalítica este parámetro influye directamente en la porosidad del mismo (Moronta, 2014; Folgoso, 2015; CAVSA, 2001; Li, 2011), y por ende en la distribución superficial de los sitios activos del material. Es importante destacar que esta es una medida relativa, cuyo valor depende de la escala y de la técnica de medida, lo cual es especialmente importante en el caso de los óxidos, ya que la caracterización de la porosidad interna afecta principalmente al valor final de la SE (Rubinos *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2008; Tor *et al.*, 2006).

En la Tabla 3.3, se presenta la aplicación del diseño de experimento factorial mixto aplicado, se observan como las variables de entrada y las variables de respuestas, que se utilizaron para la aplicación del análisis de varianza correspondiente para el diseño ejecutado.

Tabla 3.3 Diseño de experimento factorial mixto aplicado al tratamiento de neutralización y calcinación del lodo rojo y su efecto en la superficie específica y el incremento porcentual de la superficie específica.

A: Temperatura de calcinación (°C)	B: Tipo de Lavado	SE ± 1,92 m ² /g	% de incremento de SE ± 2 %
400	H ₂ O ₂ al 50%	62,57	291 %
400	Salmuera	63,69	298 %
400	Agua	61,95	287 %
200	H ₂ O ₂ al 50%	21,74	36 %
200	Salmuera	19,09	19 %
200	Agua	20,06	25 %

Luego de la aplicación del análisis estadístico se presentan en las Tablas 3.4 y 3.5, donde se demuestran de manera estandarizada la influencia del factor A y B sobre las variables de respuesta. En ambas, se aprecia la influencia significativa que tiene la temperatura de calcinación sobre la SE y el porcentaje de incremento de la SE. Las Tablas muestran la significancia estadística del efecto temperatura de calcinación para ambos análisis con un valor-p menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%. El efecto de la temperatura sobre la superficie específica está

ampliamente reportada debido a que este factor influye directamente en la activación catalítica del sólido debido a que afecta el tamaño de partícula y en las especies que se encuentran en la superficie del material, esto influye directamente también en el volumen de los poros, tal como lo reportan Rubinos (2007); González, 2013; Wentao (2014), López y Linares (2018), Rubinos et al., (2015) y Rivas-Mercury et al., (2011).

Tabla 3.4 Análisis de varianza para la superficie específica

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Temp de Calcinación	2702,05	1	2702,05	11708,89	0,0059
B:Tipo de Lavado	0,58622	1	0,58622	2,54	0,3567
AB	3,55832	1	3,55832	15,42	0,1587
BB	0,798201	1	0,798201	3,46	0,3141
Error total	0,230769	1	0,230769		
Total (corr.)	2707,22	5			

Tabla 3.5 Análisis de varianza para el porcentaje de incremento de superficie específica

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Temp de Calcinación	105552,8	1	105552,	11755,85	0,0059
B:Tipo de Lavado	22,9441	1	22,9441	2,56	0,3559
AB	139,004	1	139,004	15,48	0,1584
BB	35,7075	1	35,7075	3,98	0,2959
Error total	8,9787	1	8,9787		
Total (corr.)	105759,5	5			

Para éste 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 no 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. Se verificó el ajuste del modelo mediante el análisis estadístico de varianza (R^2 ajustado: 99, 95 %).

Como se observa en las Tablas 3.4 y 3.5, la temperatura de calcinación presenta un comportamiento significativo en el valor alto del factor (400°C), a esta temperatura se genera un incremento de la SE y del porcentaje de incremento de la SE de los sólidos. Esto pudiese deberse a la descomposición y deshidratación de sustancias en la superficie del material a medida que se incrementa la temperatura de calcinación de la muestra (López & Linares, 2020). En el caso del efecto de la neutralización con respecto a las variables de respuesta no tiene un comportamiento significativo.

Fluorescencia de rayos X (XRF)

Los diferentes tratamientos de lavado y calcinación aportaron una diferenciación de los compuestos presentes en los LR tratados, observándose en la Tabla 3.6, que las cantidades de óxido férrico se encuentran muy cercanos entre sí con valores entre los 26 y los 28%, se observa una leve diferencia entre los tratados a 200 °C y los de 400 °C. En los sólidos calcinados a 400 °C se aprecia un mayor porcentaje de óxido de titanio con unos valores que oscilan entre 3,69 a 3,76 % y en la calcinación a 200 °C están los valores alrededor de 3,5 %. Es importante resaltar el incremento del Mn en la neutralización de LR con salmuera y calcinado a 200 y 400 °C (LRS200 y LRS400), para el primero el incremento con respecto al LR es de 720 % y para el segundo de 800 %, esto puede deberse a que la salmuera de osmosis inversa, pudiese contener manganeso que justifique este incremento. También ha sido reportado por López y Linares, 2018 que al incrementar la temperatura de calcinación se incrementa el contenido de manganeso debido a la deshidratación de las especies en el LR.

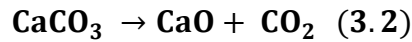
Tabla 3.6 Caracterización de los lodos rojos tratados mediante fluorescencia de rayos X (XRF).

Compuesto	LR ± 0,01%	LRA200 ± 0,01%	LRA400 ± 0,01%	LRP200 ± 0,01%	LRP400 ± 0,01%	LRS200 ± 0,01%	LRS400 ± 0,01%
Al₂O₃	35,73	29,10	31,50	31,50	32,90	30,10	31,30
Fe₂O₃	31,48	26,30	28,60	27,20	28,30	27,40	28,50
SiO₂	16,82	15,20	14,70	14,90	15,10	14,20	14,10
TiO₂	3,83	3,50	3,69	3,50	3,70	3,47	3,76
CaO	6,79	5,50	5,94	5,80	6,18	4,96	5,13
MnO	0,28	0,22	0,23	0,19	0,24	2,01	2,24
NaO	4,01	2,84	3,58	2,76	3,06	3,16	3,20

El óxido de aluminio, es el compuesto con la mayor concentración en los sólidos debido que este se encuentra entre un 30 y 35% del contenido total del lodo. El segundo compuesto de mayor concentración fue el óxido férrico, seguido del óxido de silicio y el óxido de titanio (Arteaga, 2015; Rubinos, 2007; Li, 2011; Martínez, 2012; López y Linares, 2018). Es importante resaltar que la composición del LR es dependiente de la fuente de bauxita usada (Marques *et al.*, 2012), lo que a su vez influye en el comportamiento de este en los tratamientos posteriores. En la Tabla los elementos mayoritarios son Al, Fe, Si y Ti sumando aproximadamente el 70 % de la masa total, lo que le confiere al LR una posible reactividad superficial (Arteaga, 2015; Rivas *et al.*, 2009; Hernández *et al.*, 2010).

Otro aspecto a considerar es la cantidad del óxido de sodio (Na) en el LR de 4,01%, la cual proviene fundamentalmente del proceso Bayer para la extracción de la alúmina, y debería estar entre 1,5 y 4 %, para un lodo sin tratamiento. En la tabla se puede observar como los procesos de neutralización disminuyen el contenido de sodio en el lodo, principalmente en los neutralizados con agua desionizada. El contenido Na es el producto de la separación de sílice o desilicación (DSP) del proceso Bayer. Barrow, (1982) sugirió que se libera Na lentamente como consecuencia de la descomposición por la DSP, lo que puede explicar el resultado obtenido con respecto a la cantidad del elemento en los sólidos (Velásquez, 2008).

Con respecto a la presencia del óxido de calcio, este se debe a la descomposición térmica del carbonato de calcio (vaterita) debido al proceso de calcinación (López y Linares, 2018; Velásquez, 2008; Grossi *et al.*, 1994; Rucks *et al.*, 2004), el cual se expresa de acuerdo a la siguiente reacción (Ecuación 3.2):



Difracción de rayos X (DRX)

La composición mineralógica del LR, se obtuvo de su patrón de difracción (Figura 3.2), donde se distinguen distintas fases como: cancrinita (COD:01-089-9099), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hematita (COD:01-076-4579), $\alpha\text{-FeOOH}$ goethita (COD: 04-013-6665), TiO_2 anatasa (COD: 01-075-2547), ilmenita (COD: 01- 901-0915), SiO_2 (COD:01-087-2096), vaterita (COD: 01-901-3565), boehmita (COD: 01-073-9055), gibbsita (COD:01-080-6432) y albita (COD: 01-900-1634). Los componentes identificados concuerdan con la composición por XRF (Tabla 3.6), destacándose los compuestos que contienen Al, Fe y Ti como óxidos de interés catalítico.

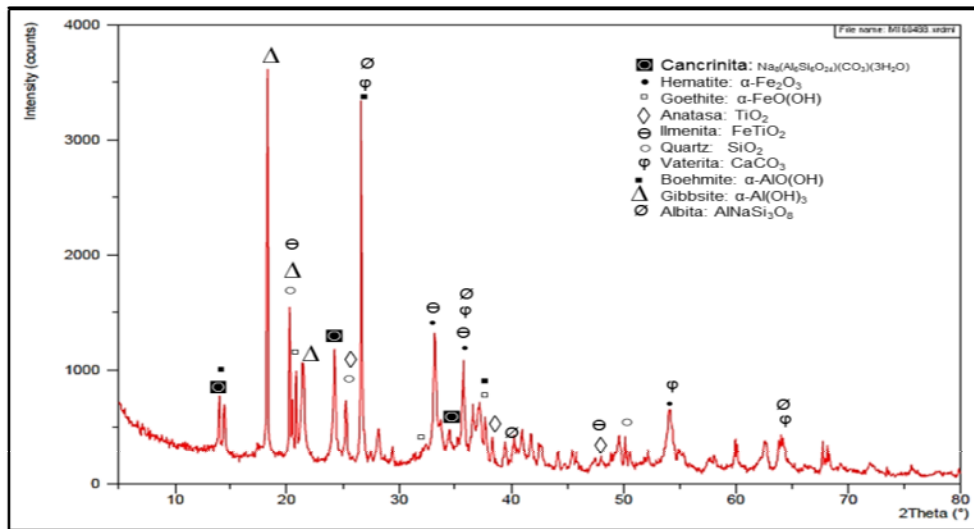


Figura 3.2 Difractograma del lodo rojo original de CVG-Bauxilum.

En los difractogramas, se observa que las estructuras cristalinas predominantes son el cuarzo, hematita, gibbsita, boehmita y la anatasa, también se identificó la presencia de la cancrinita (Arteaga, 2009; Rubinos, 2007; Li, 2011; López y Linares, 2018). La determinación de las fases cristalinas presentes en la muestra de LR aporta información sobre sus propiedades, reactividad y estabilidad química.

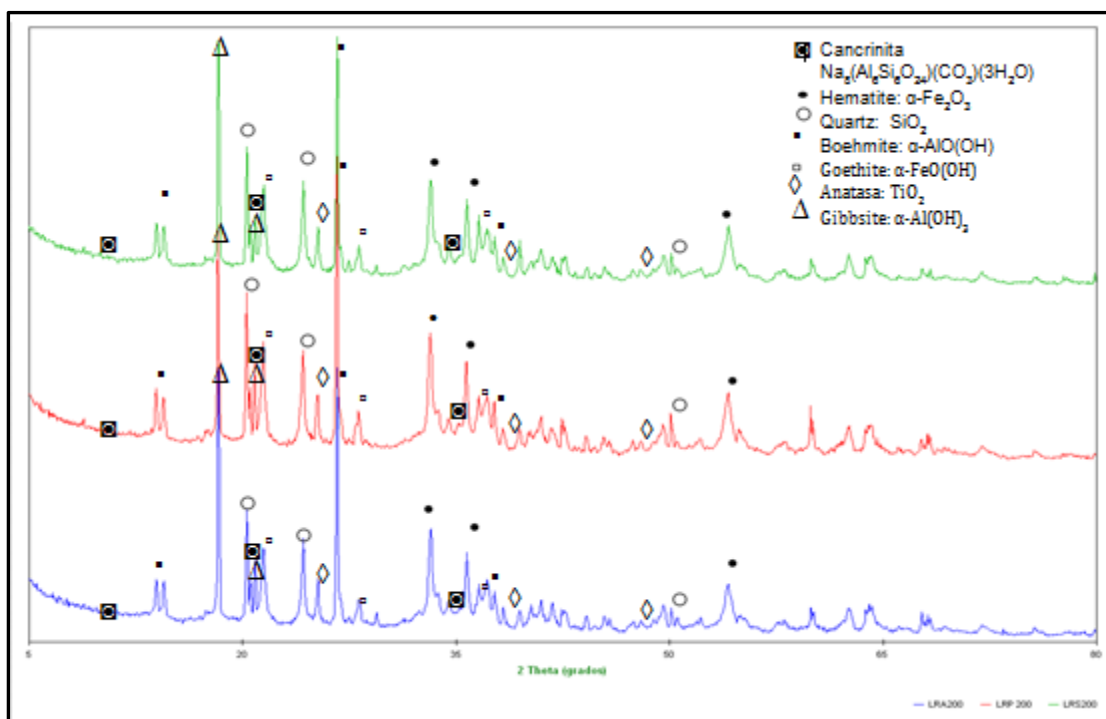


Figura 3.3 Difractogramas del lodo rojo tratado a 200 °C. LRA200 (Difractograma verde), LRP200 (Difractograma rojo), LRS200 (Difractograma azul).

En la Figura 3.3 se observa como el LR con agua (difractograma superior), no se diferencia de los LRP200 (difractograma del medio) y el LRS200 tratado con salmuera (difractograma inferior), poniendo de manifiesto que estos lavados no afectan la composición cristalográfica del LR tratado. Entre las principales fases cristalinas identificadas para un lodo CVG Bauxilum neutralizado y calcinado a 200 °C, se encuentra el cuarzo SiO₂ (COD: 01-087-2096), goethita α-FeO(OH)₃ (COD: 04-013-6665), hematita α-Fe₂O₃ (COD: 01-076-4579), gibbsita α-Al(OH)₃ (COD: 01-080-6432), anatasa TiO₂

(COD: 01-075-2547), cancrinita $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3)(3\text{H}_2\text{O})$ (COD: 01-089-9099) y boehmita $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ (COD: 01-073-9095).

Estas fases cristalinas de hierro, aluminio, silicio, anatasa y aluminosilicato coinciden con las reportadas por Moronta (2014), Arteaga (2015), Rubinos (2007), López y Linares (2018), Costa *et al.*, (2010), Saavedra-López (2012) y Rivas-Mercury *et al.*, (2009) entre otros. Se puede observar que los compuestos que presentaron mayor señal en el difractograma, fueron aquellas que contienen Al en su estructura cristalina: 18,28 para la gibbsita y 28,31 para la boehmita, evidenciando el alto contenido de Al en las muestras estudiadas.

En el análisis cristalográfico realizado a los LR tratados neutralizados y calcinados a 400 °C (Figura 3.4), se observa que las fases cristalinas presentes son las mismas para las tres muestras en estudio, los compuestos presentes en los lodos calcinados a 400°C corresponden a aquellas de mayor deshidratación, que las que se encuentran en la Figura 3.3 de calcinación a 200°C. Evidenciando la influencia de la temperatura en la composición cristalina en el LR. En este sentido se observan que la cancrinita $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3)(3\text{H}_2\text{O})$, hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cuarzo SiO_2 , boehmita $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ y anatasa TiO_2 , son las fases cristalinas que se encuentra presente en el lodo tratado a 200 y 400 °C (CAVSA, 2001; Hernández *et al.*, 2010; Qi *et al.*, 2014; López y Linares, 2018).

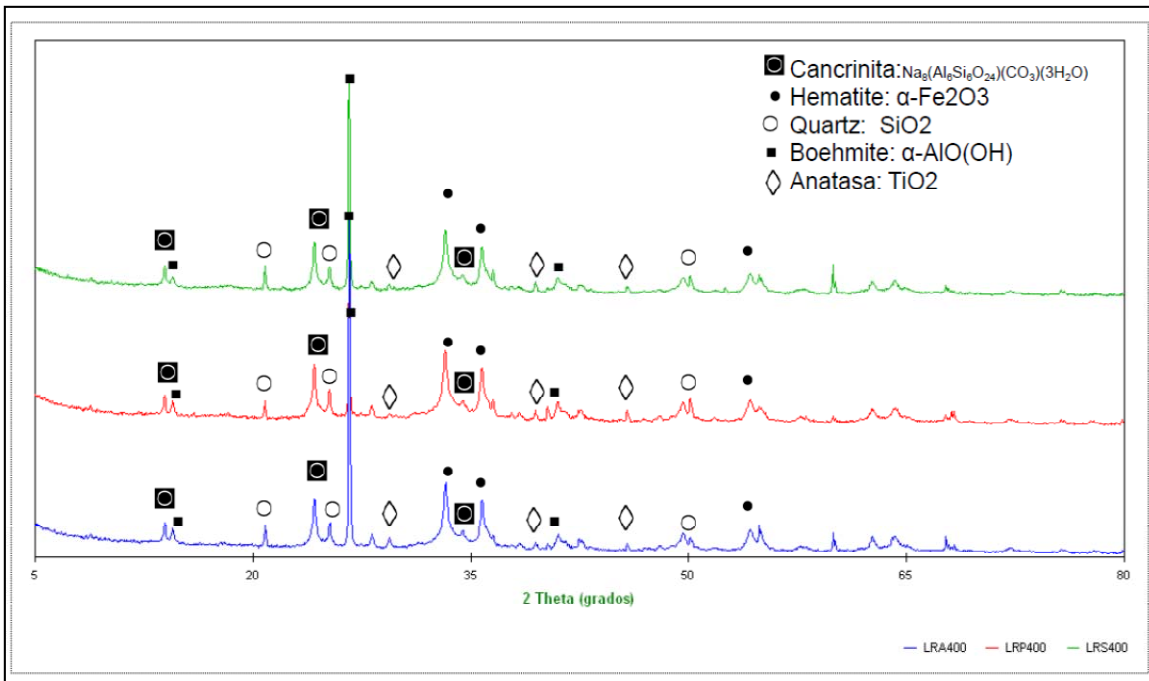


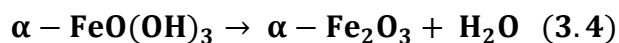
Figura 3.4 Difractogramas del lodo rojo tratado a 400°. Donde LRA400 (Difractograma verde); LRP400 (Difractograma rojo) y LRS400 (Difractograma azul).

La gibbsita, que aparecen en los tratamientos a 200 °C, se descompone en la calcinación a 400 °C, pero se sigue observando fuerte señal de la boehmita con un pico a 28 especie de mayor deshidratación que la gibbsita (Espinoza y Meléndez, 2012; Porto, 2010). Esto se debe a que la gibbsita, corresponde a un ion de Al rodeado de seis OH en disposición atómica octaédrica y formando estructuras polimerizadas, al deshidratarse la gibbsita pasa a formar boehmita $\alpha\text{-AlO(OH)}$ (Rodríguez *et al.*, 1999; Lo Mónaco y López, 2010). El proceso de deshidratación de los óxidos de aluminio, produce un equilibrio dinámico de diferentes óxidos de acuerdo a la siguiente expresión (Ecuación 3.3):



En la reacción de deshidratación se puede observar que este proceso va depender de la relación agua/ óxido de Al, para poder definir la especie deshidratada, debido a que en cada etapa se desprende agua, a valores altos de esta relación más drástica es la reacción.

Las líneas de difracción identificadas a 21,30 y 33,43 asociada a las señales correspondientes a la goethita, observadas en la Figura 3.3 correspondiente al tratamiento a 200 °C; no se observan en los difractogramas a 400 °C (Figura 3.4), esto se debe a que la goethita se deshidrata a hematita, (Capitán *et al.*, 2003; Minervinni *et al.*, 2018), tal como lo expresa la siguiente reacción (Ecuación 3.4):



Entre los componentes mayoritarios de los LR, luego de la calcinación a 400 °C, destaca la hematita (Fe_2O_3), un óxido de hierro con una estructura muy compacta conformada por octaedros, con un empaquetamiento hexagonal; este mineral es responsable del color rojo característico del material (Rodríguez *et al.*, 1999; Minervinni *et al.*, 2018). En general, los óxidos de hierro, se presentan frecuentemente como cristales muy pequeños, lo cual supone una gran superficie reactiva, a pesar de su pequeño tamaño de partícula tienen solubilidades muy bajas, presentan carga eléctrica superficial variable, es decir, dependiendo del pH del medio presentan un predominio de cargas positivas o negativas en su superficie, muestran una reactividad superficial muy alta, son capaces de adsorber aniones, cationes metálicos y ácidos orgánicos, de allí la gran capacidad de adsorción y catalítica que tienen los LR (Rubinos, 2007).

Entre los compuestos identificados en el difractograma, se encuentra un tipo de aluminosilicato como es la cancrinita, la cual presenta una estructura similar a las zeolitas (Rubinos, 2007; Wong & Ho, 1995 y Yan-Na & Zhi-Hua, 2005). Las propiedades del LR se ven influenciadas en gran medida por la presencia de estos compuestos de tipo zeolíticos, los cuales le confieren una mayor porosidad y actúan como tamices moleculares (Arteaga, 2015; Rubinos, 2007; López y Linares, 2018; Velásquez, 2008).

Espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 3.5 se muestra el FTIR del LR inicial, de acuerdo a Cornell y Schwertmann (2003), la hematita presenta bandas entre 345 y 540 cm^{-1} , las que corresponden a las observadas en 470 y 560 cm^{-1} (Arteaga, 2015; López y Linares, 2018; Martínez, 2012; Yan-Na y Zhi-Hua, 2005; Liu *et al.*, 2011). Se puede notar que la banda situada en 550 cm^{-1} y solapada con las anteriores, corresponden a las vibraciones de tensión de Al-O (López y Linares, 2018). La banda ubicada en 802 cm^{-1} , se asocia a las vibraciones de flexión de Fe-O-H en la goethita entre 734 y 796 cm^{-1} (Gotic y Music, 2007).

En la región inferior a 1000 cm^{-1} (995 cm^{-1}), se observan bandas correspondientes a vibraciones de tensión de Si(Al)-O, posiblemente asociados a la cancrinita presente en el lodo rojo (Arteaga, 2015; López y Linares, 2018; Villacís-García *et al.*, 2015). Las bandas observadas entre 1490 y 1410 cm^{-1} se deben a las vibraciones del ion carbonato (CO_3^{2-}) (Liu *et al.*, 2011). La banda mostrada en 1640 cm^{-1} se puede relacionar a las vibraciones de flexión de la molécula de agua (López y Linares, 2018; Gotic y Music, 2007), por último se presenta una banda ancha alrededor de 3096 y 3620 cm^{-1} , que puede atribuirse a los grupos OH solapados, en especial aquellos asociados a metales y el agua (Arteaga, 2015; López y Linares, 2018; Qi *et al.*, 2014; Villacís-García *et al.*, 2015).

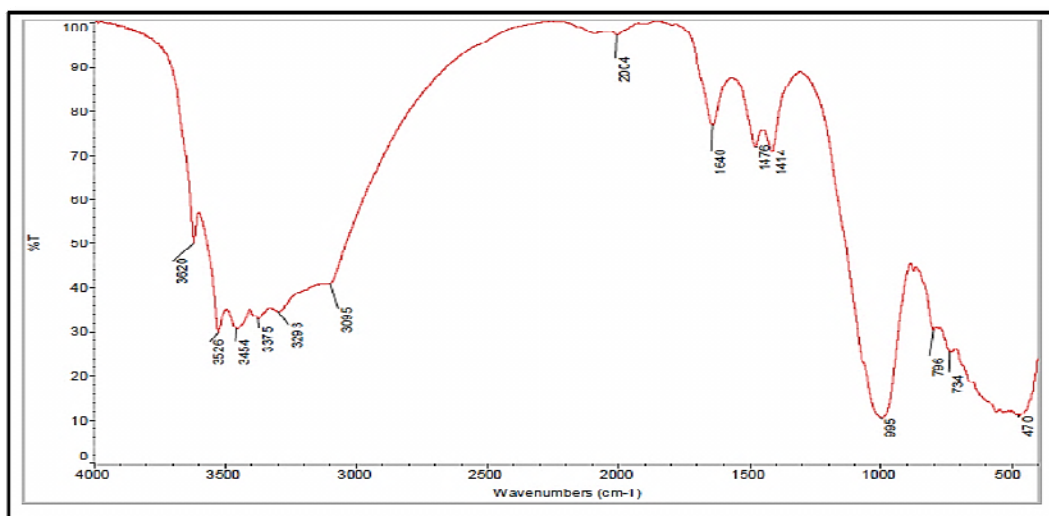


Figura 3.5 FTIR del lodo rojo CVG-Bauxilum

En la Figura 3.6 se muestran los espectros FTIR de las muestras de LR tratadas a 200 °C, en todos ellos se observa que no existe una variación significativa en los espectros FTIR, esto pudiese deberse a que los tipos de lavados realizados no incorporaron grupos funcionales diferentes a los ya existentes en el material. Como se evidencia en la Figura 3.6, las primeras bandas de acuerdo a Cornell y Schwertmann (2003), pueden corresponder a la hematita, ya que estas se presentan entre los 470 y 540 cm^{-1} , por lo que para las muestras en estudio estarían entre las bandas que corresponden a las observadas en 560 y 468 cm^{-1} (Arteaga, 2015; López y Linares, 2018; Martínez, 2012; Yan-Na y Zhi-Hua, 2005; Liu *et al.*, 2011).

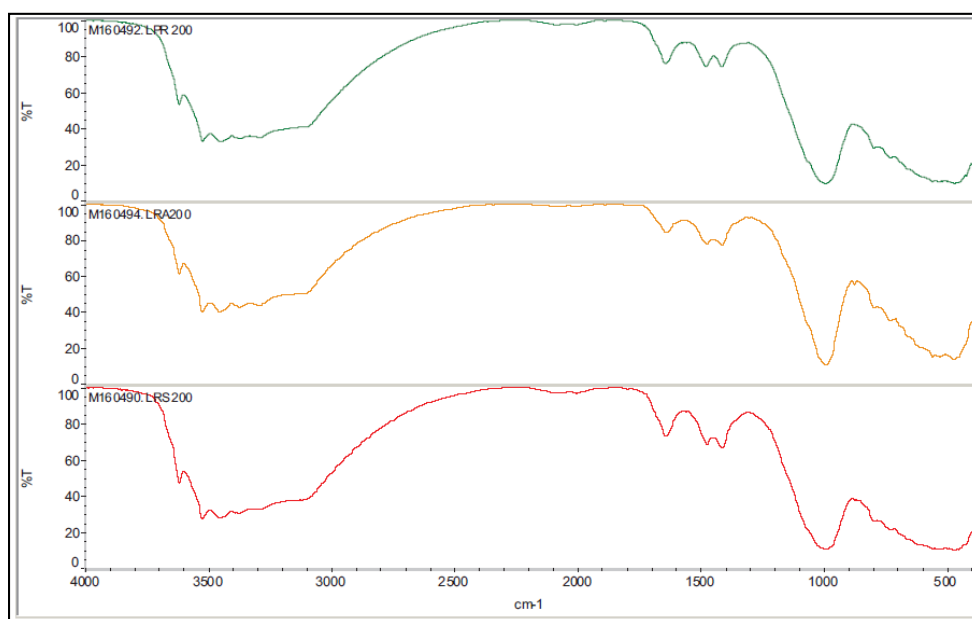


Figura 3.6 FTIR para los lodos tratados y calcinados a 200 °C. El espectro superior corresponde al LRP200; el espectro central es para el LRA200 y el espectro inferior para el LRS200.

Por otra parte, la banda ubicada entre los 800 cm^{-1} , se asocia a las vibraciones de flexión de Fe-O-H en la goethita (Gotic y Music, 2007). En la región inferior a 1000 cm^{-1} , se observan bandas correspondientes a vibraciones de tensión de Si-Al-O, posiblemente asociados a la cancrinita presente como fase mineralógica detectada en el LR (Arteaga, 2015; López y Linares, 2018; Villacís-García *et al.*, 2015). La banda mostrada entre 1490 y

1410 cm^{-1} se deben a las vibraciones del ion carbonato (CO_3^{2-}) (Liu *et al.*, 2011), mientras que las observadas cercanas a 1600 cm^{-1} se puede relacionar a las vibraciones de flexión de la molécula de agua (López y Linares, 2018; Gotic y Music, 2007). La banda ancha alrededor de 3000 y 3400 cm^{-1} , corresponde a la presencia del OH, en especial aquellos asociados a metales y el agua, en compuestos como la boehmita y la gibbsita (Arteaga, 2015; López y Linares, 2018; Qi *et al.*, 2014; Villacís-García *et al.*, 2015).

Los espectros FTIR obtenidos para los lodos neutralizados y calcinados a 400°C se muestran en la Figura 3.7, en el área superior se presenta el LRP400, en la línea central el LRA400 y el espectro inferior corresponde al LRS400, al igual que el caso anterior no existe una diferencia significativa entre los espectros de los tratamientos (Bhatnagar *et al.*, 2011).

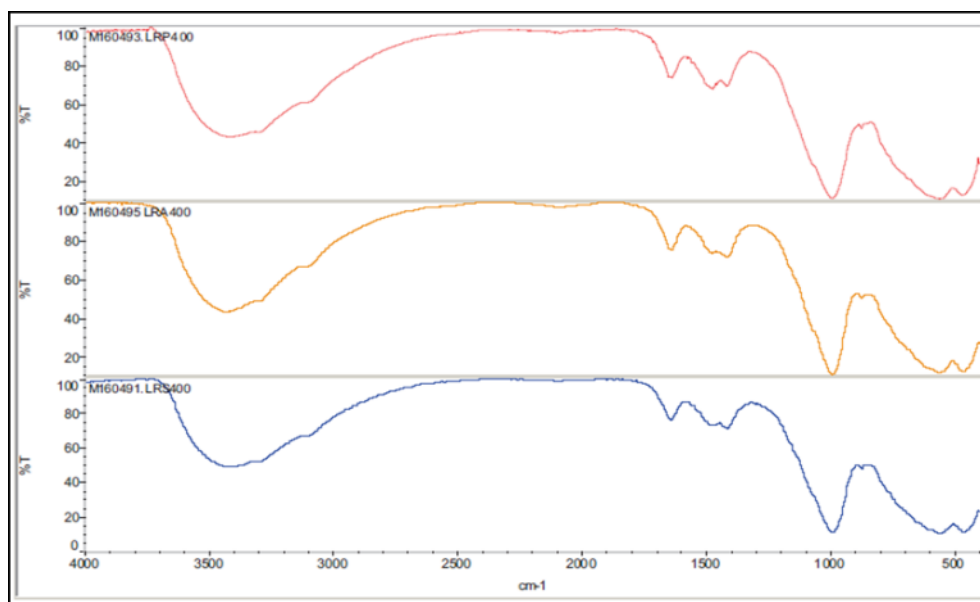


Figura 3.7 FTIR para los lodos tratados y calcinados a 400 °C. El espectro superior corresponde al LRP400, el espectro central es el espectro para el LRA400 y el espectro inferior para el LRS400.

La conversión de la goetita a hematita y de la gibbsita a boehmita, como consecuencia de someter a la muestra a una mayor temperatura de calcinación explica la aparición de las

señales características (Liu *et al.*, 2011), que para la hematita presenta bandas entre 470 y 540 cm^{-1} , siendo las que corresponden a las observadas en 560 y 460 cm^{-1} en estos espectros (Arteaga, 2015; López y Linares, 2018; Ingram-Jones *et al.*, 1996; Castaldi *et al.*, 2008). Los grupos funcionales identificados en los LR por FTIR, concuerdan con los resultados obtenidos por los métodos de DRX y MEB-EDX (Arteaga, 2015; Bhatnagar *et al.*, 2011; López y Linares, 2018; Liu *et al.*, 2011; Castaldi *et al.*, 2008).

En la región inferior a 1000 cm^{-1} , se observan bandas correspondientes a vibraciones de tensión de Si-Al-O, posiblemente asociados a la cancrinita presente como fase mineralógica detectada en el LR (Arteaga, 2015; López y Linares 2018; Cornell y Shwertmann, 2003; Villacís-García *et al.*, 2015). Las bandas observadas cerca de 1490 y 1410 cm^{-1} , se deben a las vibraciones del ion carbonato (CO_3^{2-}) (Liu *et al.*, 2011). Mientras que la mostrada a 1585 y 1600 cm^{-1} , se deben a las vibraciones de flexión de la molécula de agua (Gotic y Music, 2007; López y Linares, 2018; Qi *et al.*, 2014). En los espectros se presenta una banda ancha en el intervalo entre 3000 cm^{-1} y 3400 cm^{-1} , pero en menos proporción que las bandas mostradas en los espectros correspondiente a la calcinación a 200 °C, a consecuencia de la pérdida de agua, debido al incremento de la temperatura de tratamiento (Arteaga, 2015; Qi *et al.*, 2014; López y Linares, 2018; Liu *et al.*, 2011; Castaldi *et al.*, 2008), además también puede atribuirse a los diferentes grupos OH solapados, en especial aquellos asociados al Al y al Fe, así como al agua de hidratación de la cancrinita (Arteaga, 2015; Qi *et al.*, 2014; López y Linares, 2018; Villacís-García *et al.*, 2015; Castaldi *et al.*, 2008; Gok *et al.*, 2007; Jankovic *et al.*, 2013).

Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X por microscopia electrónica de barrido (EDX-SEM)

En la Tabla 3.7 se muestra el análisis realizado por EDX-SEM a LR y a los tratados a 200 y 400 °C, se puede evidenciar como en el LR los óxidos de interés catalítico como los de Ti, Fe y Mn, se encuentran en valores porcentualmente bajos en la superficie del material, evidenciando la necesidad de tratar el material con neutralización y calcinación, para

incrementar estos óxidos en superficie. También se observa como las condiciones de temperatura afecta la presencia de los elementos en la superficie del LR tratado. El análisis semicuantitativo realizado en las seis muestras indica que la disponibilidad superficial de Fe esta alrededor del 21,4% en masa, esto permite una alta estabilidad química y al mismo tiempo le proporciona reactividad, que puede ser aprovechado en procesos catalíticos y fotoquímicos (Arteaga, 2015; Rivas *et al.*, 2009; Rubinos, 2007; Qiang *et al.*, 2012). También se puede observar que en los LR tratados a 400°C la proporción de Fe disminuye alrededor del 20 %, pudiendo esto deberse a deshidratación de hidróxidos férricos en la superficie (Rodriguez *et al.*, 1999; Minervinni *et al.*, 2018), debido al tratamiento térmico, asegurando en la superficie suficiente metal para poder realizar actividades catalíticas, fotocatalíticas y fotoquímicas que involucren el Fe.

Tabla 3.7 Composición semicuantitativa elemental mediante espectroscopia por dispersión de energía de rayos x (EDS-SEM) para el lodo rojo y los tratados a 200 y 400 °C

Elementos	LR ± 0,06 % m/m	LRA200 ± 0,06 % m/m	LRP200 ± 0,06 % m/m	LRS200 ± 0,06 % m/m	LRA400 ± 0,06 % m/m	LRP400 ± 0,06 % m/m	LRS400 ± 0,06 % m/m
C	28,33	6,44	4,64	15,83	10,10	3,89	3,29
O	43,03	30,41	38,17	40,73	36,30	35,51	34,38
Na	0,37	3,21	3,54	4,11	4,25	3,26	4,45
Al	22,45	13,43	15,91	12,99	17,23	16,87	17,60
Si	0,48	11,31	9,50	6,74	7,75	15,40	10,08
P	0,00	0,00	0,27	0,00	0,00	0,26	0,00
S	0,00	0,20	0,21	0,23	0,25	0,00	10,08
K	0,01	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,38	2,85	2,95	1,62	2,36	2,82	2,47
Ti	1,60	3,00	2,58	1,60	2,31	2,33	2,65
Fe	6,37	28,86	22,24	15,08	19,45	19,65	23,20
Mn	0,03	0,00	0,00	1,08	0,00	0,00	0,67

Otro de los elementos presente en alta proporción es el Al, que representa el segundo mayor elemento presente en la superficie del LR tratado, (con un promedio de alrededor del 16 % en masa) (Rodriguez *et al.*, 1999; Lo Mónaco y López, 2010; Kalkan *et al.*, 2013). El Si, correspondiente al cuarzo presentes en la muestra, también se manifiestan de forma superficial estando alrededor del 12 %, (Arteaga, 2015; Rubinos, 2007; López y Linares,

2018), El Ti también está presente en la superficie del LR, siendo este elemento de alto interés debido a su comportamiento catalítico y fotocatalítico (Galeano *et al.*, 2013; López *et al.*, 2011; Gálves *et al.*, 2001), estando alrededor de 2,41 %, lo cual evidencia la disponibilidad del elemento en la superficie del LR, como se observa en la Tabla 3.7.

Otra de los elementos presentes en los LR con alta actividad catalítica es el Mn (Paredes *et al.*, 2004), en la Tabla 3.7 este elemento aparece en superficie en los LR tratados con salmuera, la presencia del Mn se pudiese deber a la descomposición de las sales por el incremento de la temperatura pudiendo esto contribuir en el incremento de la concentración de esta especie. El tratamiento de neutralización con salmuera en el LR, también pudo incrementar el contenido de este elemento debido a la cantidad de Mn presente en las salmuera de ósmosis inversa.

En las micrografías se destaca la dispersión del Fe en la estructura, representada por la diferencia de número atómico, notándose como puntos brillantes en la superficie (Sahu *et al.*, 2010; Álvarez *et al.*, 1999). Es evidente el alto grado de dispersión del Fe en toda la estructura, lo cual incrementa la cantidad de sitios activos disponibles, incidiendo directamente en la actividad catalítica a alcanzar una vez puestos en contacto el lodo y el sustrato a utilizar (Pereira y Oliveira, 2012; Soon y Hameed, 2011; Amigó, 2008; Ribeiro *et al.*, 2015; Borra *et al.*, 2016).

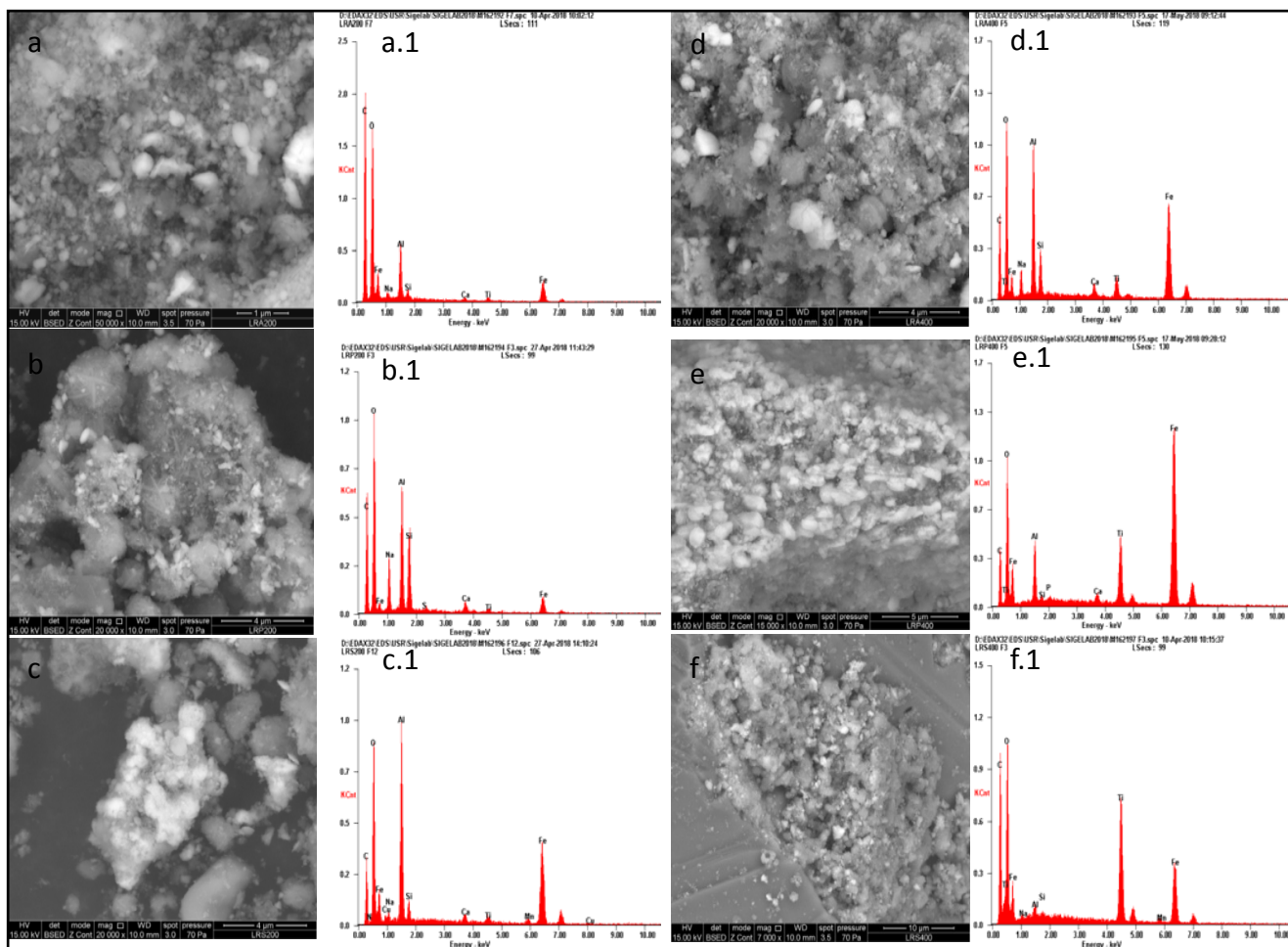


Figura 3.8 Micrografías y espectros EDS para lodos rojos tratados con neutralización y calcinación a 200 °C y 400 °C. Donde en el lado izquierdo a y a.1.- corresponde al LRA200 lodo, b y b.1.- LRP200, c y c.1.- el LRS200; El d y d.1; e y e.1.- LRP400, f y f.1.- LRS400.

Las micrografías muestran una morfología irregular, presentando partículas con diferentes tamaños. En la Figura 3.8 b y c, se observan aglomerados más grandes que se pueden visualizar con aumento de 20000X, lo que evidencia los diferentes tamaños de partículas que forman las muestras calcinadas a 200 °C. Las imágenes permiten visualizar la superficie del material y su irregularidad principalmente en las micrografías con una calcinación a 400 °C (Sahu *et al.*, 2010). Por medio de este análisis, se determinó la presencia de Fe, O₂, Al y Si, en mayores cantidades que otros elementos como: Na, Ca, Mn y Ti, como se observan en los espectros EDS (Figura 3.8; a.1, b.1, c.1, d.1, e.1 y f.1), coincidiendo con los resultados obtenidos por DRX. En la bibliografía consultada, también

se pudo determinar por EDX-SEM, un alto contenido de los elementos encontrados para los LR en estudio (He *et al.*, 2013; Sahu *et al.*, 2010; Yadav *et al.*, 2010; Pérez-Villarejo *et al.*, 2012; Saputra *et al.*, 2012). Los resultados obtenidos por EDS muestran que el LR es un material heterogéneo en composición, donde se puede ver claramente que los minerales mayoritarios son los de Fe y Al, sin embargo, su distribución depende del tamaño del particulado. Donde se aprecia una mayor cantidad de minerales con partículas más finas (Figura 3.8, a, d, e y f) que el particulado más grueso. Debido a la heterogeneidad del material y a la reactividad de la superficie de los óxidos del LR, impulsan la movilización de electrones para la catálisis y la adsorción de iones en aguas naturales y residuales, tal como lo afirma Li, (2011), Bhatnagar *et al.*, (2011), Yadav *et al.*, (2010) y Pérez-Villarejo *et al.*, (2012).

Tamaño de dominio cristalino mediante la fórmula de Scherrer para el lodo rojo neutralizado y calcinado a 200 y 400 °C

El tamaño promedio de partícula (Tabla 3.8) se observa en la disminución del dominio cristalino de los LR tratados a 400 °C con respecto a los LR calcinados a 200 °C, esto se puede asociar a la descomposición del carbonato de calcio (CaCO₃) (López y Linares, 2018; Grossi *et al.*, 1994), la goethita α -FeO(OH)₃ (Espinoza y Meléndez, 2012) y la gibbsita α -Al(OH)₃ (Rodríguez *et al.*, 1999; Lo Mónaco y López, 2010), y a la pérdida de agua adsorbida en los cristales.

Tabla 3.8 Tamaños de dominio cristalino del lodo rojo tratados con neutralización y calcinación mediante la fórmula de Scherrer.

Tipo de muestra	Dominio cristalino ± 5 nm
LRA 200	92
LRP200	40
LRS200	106
LRA400	31
LRP400	23
LRS400	20

En la muestra calcinada, se observó que la temperatura influye sobre esta variable, manteniéndose en el orden de los 20 nm (López y Linares, 2018) para la mayor temperatura de calcinación. La disminución del tamaño de los cristales presentes en la muestra va a permitirle al LR un incremento de los sitios activos, debido a que se favorece la dispersión de las especies catalíticas de interés, incidiendo directamente en la actividad catalítica (Beltram *et al.*, 2017; Fijishima *et al.*, 1997). Por lo que se deduce que a menor tamaño de cristales, más superficie activa expuesta en el sólido estudiado.

CONCLUSIONES

El tratamiento de activación del lodo rojo mediante la neutralización y la calcinación, mostró que independientemente de la técnica de neutralización, la temperatura de calcinación es el factor que afecta significativamente los compuestos presentes en el material, debido a que estas fases cristalinas presentan deshidratación en la muestra de lodo rojo, como se observó en el material tratado a 400 °C con la descomposición de la vaterita (CaCO_3), la conversión de goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y de gibbsita ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$) a boehmita ($\alpha\text{-AlO(OH)}$). También se demostró que en la superficie del material se encuentran sitios activos típicos de los procesos fotoquímicos (Fe^{+3}) y fotocatalíticos (Ti y Mn), que ponen de manifiesto la posible aplicación de este material en los procesos de oxidación avanzada utilizando estas técnicas de activación. De la misma forma la temperatura determinó un cambio significativo en el tamaño del dominio cristalino del material, reduciendo significativamente su tamaño.

Desde el punto de vista estadístico, se pudo demostrar cómo la temperatura de calcinación es un factor determinante en el incremento de la superficie específica del lodo rojo. En este estudio se obtuvo como el mejor tratamiento de neutralización fue la realizada con salmuera y calcinada a 400°C, debido que fue este material el que presentó mejores proporciones de las fases cristalinas necesarias para la aplicación fotoquímica y fotocatalítica, además este tipo de lodo tratado resultó tener la mayor superficie específica y

el mayor incremento porcentual de la superficie específica, combinado con el menor tamaño de cristalito, lo cual permite suponer una mejor dispersión de los sitios activos en la superficie del material.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguilar, C. (2009). Análisis del tamaño de cristalito en aleaciones Cu-Mo procesadas por aleado mecánico. *Revista de la facultad de ingeniería*, 23, 1-8.
- Álvarez, J., Ordóñez, S., Rosal, R., Sastre, H., & Diez, F. V. (1999). A new method for enhancing the performance of red mud as a hydrogenation catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 180(1-2), 399-409.
- Amigó J., (2008). Tesis doctoral. Caracterización de la degradación de Sulfametazina mediante Foto-Fenton (POA's). Departamento de Ingeniería Química. Universidad Politécnica de Catalunya, España. Recuperado de: <https://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/5809>
- Apak, R., Atun, G., Güçlü, K., Tütem, E., & Keskin, G. (1995). Sorptive removal of cesium-137 and strontium-90 from water by unconventional sorbents. I. Usage of bauxite wastes (red muds). *Journal of nuclear science and technology*, 32(10), 1008-1017.
- Aparicio-Ceja, M. E., & Carbajal-Arizaga, G. G. (2010). Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 3(2).
- Arteaga, J (2015). Evaluación de catalizadores Mo/lodos rojos modificado empleando diseño de experimento para el hidrotreamiento de corrientes LCO. Trabajo especial de grado. Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.
- Barrow, N.J. 1982. Possibility of using caustic residue from bauxite for improving the chemical and physical properties of sandy soils. *Aust. J. Agric. Res.*, 33, 275 –285. bauxite wastes red muds. *J. Nucl. Sci. Technol.* 32, 1008-1017.
- 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.

Borra, C. R., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K., & Van Gerven, T. (2016). Smelting of bauxite residue (red mud) in view of iron and selective rare earths recovery. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2(1), 28-37.

Box, G., Hunter, W. G., & Hunter, J. S. (1989). Estadística para investigadores. Introducción al diseño de experimentos, análisis de los datos y construcción de modelos. *USA Edit. Reverté SA*.

Capitán, A., Nieto, J. M., Sáez, R., & Almodóvar, R. (2003). Caracterización textural y mineralógica del gossan de Filón Sur (Tharsis, Huelva). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, (26), 45-58.

Castaldi, P., Silveti, M., Santona, L., Enzo, S., & Melis, P. (2008). XRD, FTIR, and thermal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metals. *Clays and Clay Minerals*, 56(4), 461-469.

CAVSA. (2001). Bauxilum ejecuta proyectos en lagunas de relaves. Corporación Aluminios de Venezuela Sociedad Anónima. Ciudad Guayana, Bolívar; Venezuela.

Chvedov, D., Ostap, S., & Le, T. (2001). Surface properties of red mud particles from potentiometric titration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 182(1-3), 131-141.

Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. John Wiley & Sons. Berlin, Alemania.

Costa, R. C., Moura, F. C., Oliveira, P. E., Magalhães, F., Ardisson, J. D., & Lago, R. M. (2010). Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr (VI). *Chemosphere*, 78(9), 1116-1120.

Espinoza, D., & Meléndez, W. (2012). Estudio geoquímico de minerales neoformados presentes en la bauxita de los Pijiguaos, Venezuela. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 27(3), 039-052.

Fillali, L. (2015). Síntesis y caracterización microestructural de alúminas obtenidas a partir de un precursor no convencional (Doctoral dissertation), Universidad Complutense de Madrid, España. Recuperado de: <https://eprints.ucm.es/30169/1/T36066.pdf>

Folgozo (2015) Utilización de lodos rojos como absorbentes. (Tesis doctoral). Universidade da Coruña. A Coruña, España. Recuperado de: <https://ruc.udc.es/dspace/handle/2183/14828>

Galeano, L., Navío, J. A., Restrepo, G. M., & Marín, J. M. (2013). Preparación de Sistemas Óxido de Titanio/Óxido de Silicio (TiO₂/SiO₂) mediante el Método Solvotérmico para Aplicaciones en Fotocatálisis. *Información tecnológica*, 24(5), 81-92.

Gok, A., Omastova, M. y Proken, J. (2007). *Synthesis and characterization of red mud/polyaniline composites: Electrical properties and thermal stability*. European Polymer Journal. 43, 2471–2480.

González (2013) Estudio de equilibrio de absorción en la remoción de trazas metálicas en agua empleando lodos rojos y su determinación por espectroscopia de la absorción atómica. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela. Recuperado de: <http://saber.ucv.ve/handle/123456789/5344>

Gotić, M., & Musić, S. (2007). Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions. *Journal of Molecular Structure*, 834, 445-453.

Grossi, C. M., & Esbert, R. M. (1994). Las sales solubles en el deterioro de rocas monumentales. Revisión bibliográfica. *Materiales de Construcción*, 44(235), 15-30.

He, J., Jie, Y., Zhang, J., Yu, Y. y Zhang, G. (2013). Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. *Cement & Concrete*, 37, 108–118.

Hernández, R., Fernández, C., & Baptista, P. (2010). Metodología de la. *Ciudad de México: McGraw Hill*, 12, 20.

Ingram-Jones, V. J., Slade, R. C., Davies, T. W., Southern, J. C., & Salvador, S. (1996). Dehydroxylation sequences of gibbsite and boehmite: study of differences between soak and flash calcination and of particle-size effects. *Journal of Materials Chemistry*, 6(1), 73-79.

Jankovic, B., Smiciklas, I., Stajic-Trosic, J. y Antonovic, D. (2013). Thermal characterization and kinetic analysis of non-isothermal decomposition process of Bauxite red mud. Estimation of density distribution function of the apparent activation energy. *International Journal of Mineral Processing*, 123, 46-59.

Kalkan, E., Nadaroglu, H., Dikbaş, N., Taşgın, E., & Çelebi, N. (2013). Bacteria-Modified Red Mud for Adsorption of Cadmium Ions from Aqueous Solutions. *Polish Journal of Environmental Studies*, 22(2).

Kim, S. C., Nahm, S. W., & Park, Y. K. (2015). Property and performance of red mud-based catalysts for the complete oxidation of volatile organic compounds. *Journal of hazardous materials*, 300, 104-113.

Li (2011) preparation and performance of Bayer progress red mud dry mixed masonry mortar. Chongqing University. China. Recuperado de:
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5448896/>

Liu, X., Zhang, N., Sun, H., Zhang, J., & Li, L. (2011). Structural investigation relating to the cementitious activity of bauxite residue—Red mud. *Cement and Concrete Research*, 41(8), 847-853.

Liu, Y., Lin, C., & Wu, Y. (2007). Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method. *Journal of Hazardous materials*, 146(1-2), 255-261.

Lo Mónaco, S., & López, C. (2010). Estudio de perfiles de meteorización lateríticos de los alrededores de Upata, estado Bolívar. *Revista de la Facultad de Ingeniería U CV*, 25(2), 29-39.

López, D., & Linares, C. (2018). Characterization of the red mud calcined to different temperatures. *INGENIERIA UC*, 25(1), 86-92.

López, D., Lozada, W., Blanco, S., Durán, G., Madriz, L., & Vargas, R. (2011). Fotocatálisis de p-nitrofenol sobre películas de TiO₂ nanoestructurado. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 2(4), 47-58.

Marques, E; Negrão-Macedo, E; Da Silva-Quaresma, D, Da Silva-Souza, J & Nonato-Quaresma, J (2012). Extraction of iron oxide and concentration of titanium compounds in red mud. In *EPD Congress*, pages 345–352. Wiley Online Library.

Martínez, S. M. (2012). Valorización de lodos rojos residuales de la producción de aluminio para la fabricación de cementos belíticos. V Congreso Nacional del Medio Ambiente, Universidad de Jaen, España. Recuperado de:

<http://www.conama2012.conama.org/conama10/download/files/conama2014/CT%202014/1896711531.pdf>

Miller J & Miller J (2002) Estadística y quimiometría para química analítica. 4ta edición. Editorial Pearson educación, s.a. Madrid.

Montgomery, D (2015) Diseño y análisis de Experimento, 2da edición. Editorial Limusa Wiley. México.

Moronta (2014) Estudio comparativo de la actividad catalítica de nanopartículas de óxido de hierro y lodos rojos como posibles catalizadores en la liberación de hidrógeno de tipo boranos. (Trabajo especial de grado). Universidad Central de Venezuela, Caracas; Venezuela. Recuperado de:

<http://saber.ucv.ve/handle/123456789/6842>

Ochoa, J. (2006). Estudio de las transformaciones estructurales producidas por el proceso de aleación mecánica en el sistema Fe-Al. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 21(1), 39-47.

Paredes, J. R., Ordóñez, S., Vega, A., & Díez, F. V. (2004). Catalytic combustion of methane over red mud-based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47(1), 37-45.

Pereira & Oliveira (2012). Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions: a review, *Clay Minerals* 47, 285-302.

Pérez-Villarejo, L., Corpas-Iglesias, F. A., Martínez-Martínez, S., Artiaga, R., & Pascual-Cosp, J. (2012). Manufacturing new ceramic materials from clay and red mud derived from the aluminium industry. *Construction and Building Materials*, 35, 656-665.

Porto, J. (2010). Deshidratación instantánea de hidróxido de aluminio: Estudio fenomenológico de la cinética del proceso. C. de Inv. y Desarrollo Proc. Catalíticos. (CINDECA) Universidad Nacional de La Plata y Cons. Nac. Juv. Cient. y Técnicas. Argentina. Recuperado de: <http://boletines.secv.es/upload/198019185.pdf>

Qi, F., Li, H., Xu, B., & Sun, D. (2014). Heating activated red mud catalytic ozonation for degradation nitrobenzene from aqueous solution: Performance and influence of preparation factors. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 14(9), 6984-6990.

Qiang, J., 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.

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*, 28(3), 574-582.

Ribeiro, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F., & Silva, A. M. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, 75, 33-51.

Rivas-Mercury, J. M., Gomes-Galdino, L., Ernandes-Macedo Paiva, A., Alves-Cabral J, A., & Simões-Angélica, R. (2009). Influencia del contenido de lodo rojo (residuo de bauxita) en las propiedades físico-mecánicas de materiales cerámicos conformados por extrusión. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 29(2), 93-100.

Rivas-Mercury, J., Cabral, A. A., Paiva, A. E. M., Angélica, R. S., Neves, R. F., & Scheller, T. (2011). Thermal behavior and evolution of the mineral phases of Brazilian red mud. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 104(2), 635-643.)

Rodríguez, G. P., Rivera, F. G., & Aza, S. (1999). Obtención industrial de materiales cerámicos a partir de lodos rojos del proceso Bayer. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 38(3), 220-226.

Rubinos (2007) Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos. (Tesis doctoral). Universidad de Santiago de Compostela, A Coruña, España. Recuperado de: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=108782>

Rubinos, D., Spagnoli, G., & Barral, M. T. (2015). Assessment of bauxite refining residue (red mud) as a liner for waste disposal facilities. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 29(6), 433-452.

Rucks, L., García, F., Kaplán, A., Ponce de León, J., & Hill, M. (2004). Propiedades físicas del suelo. Universidad de la República: Facultad de agronomía. Montevideo, Uruguay. Recuperado de: <http://bibliofagro.pbworks.com/f/propiedades+fisicas+del+suelo.pdf>

Saavedra-López, (2012). Técnicas experimentales de alta capacidad aplicadas al desarrollo de nuevos materiales catalizador/adsorbente para su utilización en la desulfuración del gas natural (Doctoral dissertation). Universidad Politécnica de Valencia, España. Recuperado de: <https://riunet.upv.es/handle/10251/15862>

Sahu, R. C., Patel, R. K., & Ray, B. C. (2010). Neutralization of red mud using CO2 sequestration cycle. *Journal of hazardous materials*, 179(1-3), 28-34.

Sarmiento N, Moreno S y Gutiérrez J (2015) Evaluación de la efectividad de las salmueras marinas en la neutralización de los residuos producidos por la refinera de bauxita de los Pijigüaos, edo. Bolívar-Venezuela. *Venezuelan Journal of Earth Sciences* p. 150-151. N° 47.

Saputra, E., Muhammad, S., Sun, H., Ang, H. M., Tadé, M. O., & Wang, S. (2012). Red mud and fly ash supported Co catalysts for phenol oxidation. *Catalysis Today*, 190(1), 68-72.

Soon & Hameed (2011), Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, *Desalination* 269, 1-16.

Tor, A., Cengeloglu, Y., Aydin, M. E., & Ersoz, M. (2006). Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud. *Journal of colloid and interface science*, 300(2), 498-503.

Velásquez-Rincones, A (2008). Efecto de las condiciones de predesilicación y digestión sobre el nivel de sílice usando bauxita los Pijiguaos durante el proceso Bayer en CVG-Bauxilum. Trabajo Especial de Grado, Departamento de Química, Escuela de Ciencias, Núcleo de Sucre, Universidad de Oriente, Venezuela.

Villacis-García, M., Ugalde-Arzate, M., Vaca-Escobar, K., Villalobos, M., Zanella, R., & Martínez-Villegas, N. (2015). Síntesis en laboratorio de goethita y ferríhidrita de tamaños de partícula controlados. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 67(3), 433-446.

Wang, S., Ang, H. M., & Tadé, M. O. (2008). Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. *Chemosphere*, 72(11), 1621-1635.

Wentao, L. (2014) Characterisation and reuse of solid wastes.(Master's Thesis), Queensland University of Technology, Australia. Recuperado de:<https://eprints.qut.edu.au/66231/>

Wong, J.W.C.; Ho, G.E. 1995. Cation exchange behavior of bauxite refining residues from Western Australia. *J. Environ. Qual.*, 24, 461 – 466.

Yadav, V. S., Prasad, M., Khan, J., Amritphale, S. S., Singh, M., & Raju, C. B. (2010). Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mud. *Journal of hazardous materials*, 176(1-3), 1044-1050.

Yan-Na Z & Zhi-Hua P. (2005) Characterization of red mud thermally treated at different temperatures. *Journal of Jinan University (Science and Technology)*, (4):293–29

**CAPÍTULO IV: DEGRADACIÓN DE
FENOL COMO MOLÉCULA
MODELO MEDIANTE PROCESOS
DE OXIDACIÓN AVANZADA SOLAR
Y LODO ROJO COMO
CATALIZADOR**

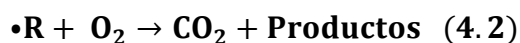
PREÁMBULO DE LA INVESTIGACIÓN

La contaminación ambiental es uno de los problemas más importantes de la sociedad actual, en especial la contaminación del agua, siendo éste uno de los aspectos de mayor trascendencia por sus implicaciones directas sobre los seres vivos (Ñungo-Moreno *et al.*, 2011). Por tal motivo, el control de contaminantes ha conducido a plantear reglamentaciones ambientales cada vez más severas, con el fin de mitigar su impacto en los ecosistemas y en la vida humana. El fenol en particular es uno de los contaminantes ambientales más peligrosos y frecuentes en aguas residuales industriales (químicas, petroquímicas, agroalimentarias y farmacéuticas) debido a su elevada toxicidad, bioacumulación, poca biodegradabilidad y a su carácter cancerígeno (Busca *et al.*, 2008; Suárez-Ojeda *et al.*, 2008; Garrido-Ramírez *et al.*, 2010; Ñungo-Moreno *et al.*, 2011).

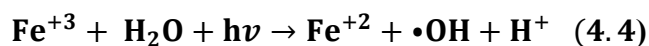
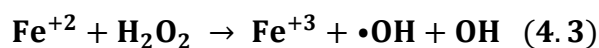
El fenol y sus derivados son considerados como residuos peligrosos, clasificados como compuestos orgánicos persistentes (COP), donde los tratamientos de oxidación biológica (mayor uso doméstico e industrial) no han demostrado ser la mejor técnica para su eliminación, ya que los efluentes con estas características exhiben altos valores de la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda biológica de oxígeno (DBO).

Para la degradación de estos COP se han utilizado diferentes métodos de tratamiento terciarios de aguas, como: la nanofiltración, la microfiltración, la electrocoagulación, los procesos de oxidación avanzada con hierro y lámparas UV, así como tratamientos combinados de fotocatalisis y oxidación electrolítica (López *et al.*, 2012). La aplicación de algunas de estas tecnologías ha resultado en la exitosa disminución de la concentración de fenol y sus derivados en los efluentes tratados. A pesar de los buenos resultados obtenidos al utilizar estas metodologías, se han determinado algunos inconvenientes en las mismas, por ejemplo, la utilización de catalizadores genera altos costos e inconvenientes de manejo, las técnicas de radiación artificial (lámparas UV) incrementan los costos motivado a la tecnología, que requiere el montaje de este tipo de plantas.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son una alternativa promisorio para el tratamiento de efluentes contaminados con fenol y sus derivados. En el POA se usó peróxido de hidrógeno (H₂O₂) como agente oxidante, lodo rojo-Bauxilum tratado como catalizador y radiación solar para la activación de la reacción. Los POA pueden definirse como procesos de oxidación basados en la acción de especies altamente reactivas (radicales hidroxilo, •OH), que conducen a la degradación y mineralización de los compuestos contaminantes y organismos patógenos (Hincapié y Sepúlveda, 2009; López *et al.*, 2012). Los radicales al ser agentes oxidantes muy energéticos, son capaces de oxidar compuestos orgánicos por abstracción de hidrógeno o por adición electrofílica al doble enlace, generándose radicales orgánicos libres (Ecuación 4.1 y 4.2).



Los LR tratados como catalizador en los POA tiene un potencial sinérgico debido a que se llevan a cabo dos técnicas de oxidación combinadas, como es el fotoFenton-like debido al contenido de ión férrico (Fe³⁺) y la fotocatalisis por la presencia de titanio (Ti), manganeso (Mn), aluminio (Al) en los LR (Arteaga, 2015; Rubinos 2007). El proceso fotoFenton (FF) es una técnica particular de los POA, debido a que utilizan H₂O₂ para la formación de radicales libres en presencia de iones ferrosos (Fe²⁺), los cuales se oxidan a iones Fe³⁺ (Ecuación 4.3), en presencia de luz. Al mismo tiempo la técnica fotoFenton like utiliza la fotoreducción del Fe³⁺ a Fe²⁺ (Malato *et al.*, 2009; Doumic, 2015), con el mismo principio de funcionamiento que el FF, pero en este caso se denomina fotorreduccion del Fe⁺³(Ecuación 4.4).



La fotocatalisis hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz UV por parte de un catalizador tipo semiconductor, en específico el dióxido de titanio (TiO₂) realiza una óxido-reducción generando un par electrón - hueco y la consecutiva

formación de radicales oxhidrilo y superóxido (Figura 4.1). (Kartal *et al.*, 2001;Pignatello *et al.*, 2014;Guo *et al.*, 2016;Robert *et al.*, 2017;Nevárez-Martínez *et al.*, 2017).

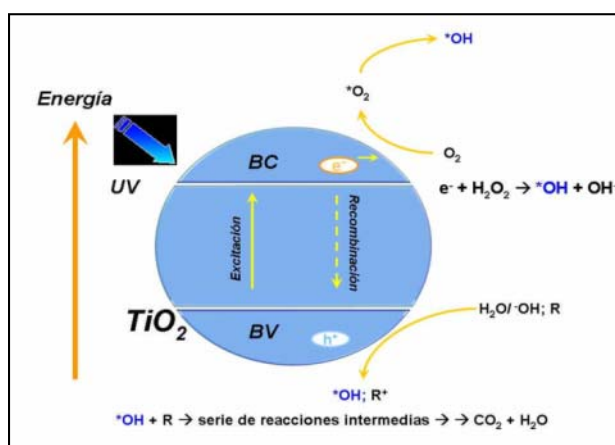


Figura 4.1 Esquema de reacciones del proceso de fotocatalisis con TiO_2 en medio acuoso en presencia de peróxido de hidrógeno (Belloso *et al.*, 2008)

Una vez realizada la degradación de los contaminantes, es necesario aplicar técnicas analíticas que permitan identificar los compuestos formados por la acción fotoquímica, en tal sentido Ramos *et al.*, (2014) lograron identificar ácido oxálico y fórmico como productos de degradación de las moléculas modelos fenol, nitrofenol y de un desecho real con alto contenido de compuestos fenólicos, llevándose a cabo por medio de POA tipo fotoFenton solar. La técnica de HPLC con detección UV, resultó adecuada para la identificación de los principales compuestos después del POA.

Utilizando la misma técnica oxidativa, Pratto-García *et al* (2010) caracterizaron los productos de degradación de colorantes tipo azo, permitiéndoles identificar los ácidos de cadena corta formados. En este orden de ideas, Alegría *et al* (2003) utilizaron cromatografía de gases con detector de masas (GC-MS) para identificar los productos de la degradación del nitrofenol con el proceso Fenton. También aplicaron cromatografía líquida de alta resolución con sistema de detección ultravioleta (HPLC–UV), haciendo posible la evaluación de la degradabilidad de una sustancia de forma rápida, debido a que las muestras en disolución acuosa pueden ser inyectadas directamente en el equipo. En la investigación desarrollada por Zhou *et al* (2011), utilizaron HPLC con una columna C18

(octadecilsilano) y detector UV a una longitud de onda de 254 nm, para caracterizar los productos de degradación del fenol utilizando catálisis heterogénea, logrando identificar ácidos de cadena corta.

Debido a la cantidad de variables que afectan las fotorreacciones durante el POA para el tratamiento de efluentes fenólicos, el diseño de experimentos (DDE) se emplea como una herramienta metodológica y estadística, que permite visualizar las posibles interacciones entre las variables estudiadas (Gromboni *et al.*, 2007; Sarasa *et al.*, 2008; Napoleao *et al.*, 2016).

El presente estudio tiene como objetivo evaluar la fotodegradación de una molécula modelo (fenol) mediante el POA usando lodo rojo tratado como catalizador y radiación solar.

MATERIALES Y MÉTODOS

Caracterización de la disolución de fenol antes del tratamiento

La disolución de fenol tuvo una concentración de 2000 mg/L, y fue diseñada para sobrepasar los límites de concentración permisibles para las descargas establecidas por la norma venezolana de calidad aguas (Decreto 883-1995), el cual establece las condiciones de descarga en efluentes y plantas de tratamientos para los contaminantes acuosos, en plantas de tratamientos de aguas y en cuerpos naturales de agua. La disolución de fenol se caracterizó mediante la determinación de la DQO y el pH.

Análisis estadístico

Se propone un diseño de experimento tipo factorial fraccionado mixto $3 \times 2^{4-1}$ con una resolución IV, utilizando como factores de entrada del diseño: tipo de lavado del catalizador (A), temperatura de calcinación del catalizador (B), cantidad de H_2O_2 (C) tiempo de la reacción (D) y tiempo de reacción (E), los niveles codificados de cada factor

se encuentra en la Tabla 4.1. El paquete estadístico Statgraphic Centurion XVI versión libre, permitió realizar el análisis de varianza del DDE.

Tabla 4.1 Factores, niveles y codificación del diseño de experimento factorial fraccionado de niveles mixtos $3 \times 2^{4-1}$ para la fotodegradación de fenol

Factores	Niveles y Codificación	Variable de Respuesta
A:Tipo de lavado	(-1) Salmuera (0) Agua (1) H ₂ O ₂	DQO
B:Temperatura de calcinación	(-1) 200 °C (1) 400 °C	
C:Cantidad de LR	(-1) 2,5 g/L (1) 5 g/L	
D:H₂O₂ al 30%	(-1) 40 g/L (1) 60 g/L	
E:Tiempo de reacción	(-1) 2 horas de reacción (1) 4 horas de reacción	

A partir de los resultados obtenidos del primer DDE factorial fraccionado, se decidió realizar un segundo DDE de tipo factorial 2^3 con dos puntos al centro, utilizando factores de entrada como: la cantidad de catalizador (LSR400) (A), cantidad de H₂O₂ (B) y el ajuste del pH de la reacción (C), cada factor tuvo dos niveles y un punto al centro, como se muestra en la Tabla 4.2. La reacción de oxidación tuvo un tiempo de 4 h, y luego de terminado este tiempo se realizó el seguimiento de la reacción mediante la determinación de la DQO. Se realizó este nuevo diseño con la finalidad de probar el efecto en los cambios de pH ácido en la reacción de oxidación, así como también el efecto en la variación del agente oxidante y la cantidad de catalizador. Fijándose como catalizador el lodo rojo neutralizado con salmuera y calcinado a 400 °C (LRS400).

Tabla 4.2 Factores, niveles y codificación del diseño de experimento factorial 2^3 con dos puntos al centro

Factores	Niveles y Codificación	Variable de Respuesta
A: Cantidad de LRS400	(-1) 2 g/L (1) 6 g/L	DQO
B: H₂O₂ al 30 %	(-1) 27 g/L (1) 53 g/L	
C: Ajuste de pH	(-1) 2 (1) 4	
Puntos al centro	A:(0) 4 g/L B:(0) 40 g/L C:(0) 3	

Procesos de oxidación avanzada

La reacción de oxidación avanzada solar se llevó a cabo en un balón de tres bocas de volumen 250 mL, conectado a un embudo de adición para la dosificación del H₂O₂ 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 una plancha magnética (Figura 4.2).



Figura 4.2 Montaje experimental para la degradación de fenol utilizando lodo rojo-CVG-Bauxilum

El fenol empleado en las fotorreacciones fue de marca Riedel de Haen grado analítico con una concentración inicial de 2000 mg/L, la cual se añadió un volumen de 100 mL al

sistema de oxidación avanzada. Las concentraciones iniciales evaluadas de catalizador LR CVG-Bauxilum neutralizado y calcinado fueron de 2,5 y 5 g/L. La neutralización se realizó con salmuera de osmosis inversa, mejorada con cloruro de magnesio (Sigma-Aldrich al 98%) y calcinada a 200 y 400 °C (LRS200 y LRS400); también se trató el LR con H₂O₂ al 50% grado analítico marca Eka Nobel hasta alcanzar la neutralidad, calcinado a 200 y 400 °C (LRP200, LRP400). Otra técnica de tratamiento para el LR fue lavarlo con agua desionizada hasta conseguir bajar el pH cerca de neutralidad, y luego fue calcinarlo bajo las mismas condiciones de temperatura (LRA200 y LRA400).

La adición del agente oxidante para la fotorreacción fue H₂O₂ en proporciones de 40 y 60 g/L (Ramos *et al.*, 2014), y la metodología de adición del reactivo según Yamal-Turbay *et al* (2013). Para el control del pH, se adicionó ácido sulfúrico (H₂SO₄) marca Sigma-Aldrich al 5%, medido a través de un pHmetro digital Orion 330 Thermo. La medición de la radiación solar (Wh/m²), se midió a las 2 y 4 h de la reacción de oxidación del fenol, considerando el intervalo de tiempo del cenit solar mediante un piranómetro ISO First Class marca Climatronics Corporation, en las siguientes coordenadas Norte 10°22'03,16" y Este 67°02'38,25" a 1316 msnm, Los Teques, Estado Miranda-Venezuela.

Al finalizar la fotorreacción, se procedió a filtrar para separar la fase sólida del catalizador de la fase líquida de la disolución de fenol, envasando el líquido resultante en un vial ámbar sometido a refrigeración en ausencia de luz, y finalmente se realizó el análisis de DQO utilizando el Método HACH DR2010 (Figura 4.3) y la determinación de la concentración de fenol por el método colorimétrico con 4-aminoantipirina de acuerdo al Standard Methods 5530D (Modificada) (Figura 4.4).



Figura 4.3 Método HACH DR2010 para la determinación de la DQO

Se determinó el porcentaje de remoción o disminución de la DQO, mediante la Ecuación 4.5:

$$\% \text{ de Reducción de DQO} = \frac{(DQO_o - DQO_f)}{DQO_o} \times 100 \quad (4.5)$$

Donde la DQO_o es la DQO antes del proceso fotoquímico (mg O₂/L) y la DQO_f es el valor después del POA. Los datos experimentales fueron analizados con el programa estadístico Statgraphic Centurion XVI, versión libre (Ramos y Jiménez, 2016). De la misma manera se determinó la disminución de la concentración de fenol en la reacción fotoquímica, así como también los blancos de la reacción mediante la Ecuación 4.6:

$$\% \text{ de Reducción de Fenol} = \frac{\text{Fenol}(i) - \text{Fenol}(f)}{\text{Fenol}(i)} \times 100 \quad (4.6)$$

Donde el Fenol (i) es la concentración antes del proceso de reacción equivalente a 2000 ppm y el Fenol (f) es el valor una vez culminada la reacción. Para este análisis se realizó una curva de calibración del fenol mediante un espectrofotómetro HACH DR2010, aplicando la ley de Lambert-Beer.



Figura 4.4 Concentración de fenol por el método colorimétrico con 4-aminoantipirina de acuerdo al Standard Methods 5530D.

Identificación de productos de degradación

La identificación de los compuestos de la degradación del fenol, se realizó a través de la técnica de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) acoplado a un detector UV-HP DAD, en un equipo marca Agilent Technologies serie 1200 con una columna C-18, 4,5 mm, 3,5 μm , la fase móvil fue agua: metanol (Merck) en una relación de 70:30, 60:40, 50:50, 0:100 7:3 acidificada con ácido fosfórico (Scharlau AC 1100) hasta alcanzar un pH 4. El volumen de inyección de los patrones fue de 20 μL y el flujo de la fase móvil fue de 1, 0,5 y 0,25 mL/min. Para la selección de la fase móvil se compararon los tiempos de retención de acuerdo a la elución de los patrones. La longitud de onda para el sistema de detección fue ajustada a 254 y 220 nm de acuerdo al método propuesto por Ramos et al (2014), para la identificación de productos de degradación del fenol.

Con el fin de garantizar la coincidencia espectral de los patrones secundarios utilizados en HPLC, se empleó una cromatografía de gases acoplada a masas (CG-MS) bajo el método ASTM D5790-95 (2012) 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 acoplado

a detector selectivo de masas Agilent Technologies 5973. Los productos de la degradación del fenol que se utilizaron como patrón secundario fueron: a.- ácido acético glacial (JT Baker), b.- ácido fórmico (BDH Limited Poole England), c.- ácido oxálico (Riedel de Haen), d.- hidroquinona (Fisher Scientific) y e.- fenol.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de la disolución de fenol antes del tratamiento

Según los resultados de los análisis químicos la disolución de fenol preparada presenta una concentración de 2000 mg/L con una DQO de 5140 mg de O₂/L y un pH de 5,3, como se observa en la Tabla 4.3, estos valores de la disolución con la molécula modelo sobrepasan los límites establecidos por la norma venezolana de calidad aguas (Decreto 883-1995), el cual establece las condiciones de descarga en causas naturales y plantas de tratamientos. Los valores permitidos por la ley para descargar efluentes en plantas de tratamientos de aguas, no puede exceder una concentración de la DQO mayor a 900 mg de O₂/L, el pH debe estar entre cercano al neutro, con una concentración de fenol no mayor de 0,5 mg/L. En el caso de las descargas a cuerpos de aguas naturales como ríos, lagos y mares la concentración de la DQO no debe ser mayor de 350 mg de O₂/L, con pH cercan al neutro y una concentración de fenol no mayor de 0,5 mg/L.

Tabla 4.3 Caracterización de la disolución de fenol y los valores permisibles por la Norma Venezolana Decreto 883

Parámetro	Valores obtenidos	Valores permisibles para plantas de tratamientos	Valores permisibles para descargas en ríos, lagos y mares
DQO (mg O ₂ /L)	5140	900	350
pH	5,3	6-8	6-8
Fenoles (mg/L)	2000	0,5	0,5

Diseño de experimento factorial fraccionado de niveles mixtos $3 \times 2^{4-1}$ para la fotodegradación de fenol

Para el análisis de varianza (ANOVA) del DDE se introdujo los factores al paquete estadístico en el siguiente orden: el factor A: el tipo de lavado, B: la temperatura de calcinación, C: la cantidad H_2O_2 peróxido, D: la cantidad de catalizador y E: el tiempo de reacción. Se verificó el ajuste del modelo mediante el análisis estadístico de varianza (R^2 ajustado: 59,93 %). Ninguna variable presentó un valor-p menor a 0,05, por lo tanto, ninguna de las interacciones y efectos individuales sobrepasa la línea de significancia, como se puede observar en la Figura 4.5. Debido a que ninguna de los factores aportó significancia estadística para la variable de respuesta, por lo que estadísticamente se puede emplear cualquier factor y cualquier nivel bajo estas condiciones experimentales y no tendrían efecto sobre la DQO.

Los resultados obtenidos por el diagrama de Pareto, corroboran que no hubo efectos principales ni de interacciones entre las variables, pero aporta información útil de los factores para un posible análisis posterior. Con referencia a lo anterior, el tipo de lavado aplicado al LR y la cantidad de catalizador utilizada fue la interacción doble (AD) que mostró mejor comportamiento. Los factores que presentaron el mejor desempeño como efecto principal fueron: la cantidad de catalizador (D), el tipo de lavado (A), y la cantidad de H_2O_2 añadido (C), que aunque fueron insignificantes estadísticamente proporcionan información relevante para la reacción de oxidación. En la interacción doble y en las interacciones individuales, los valores altos del diseño mostraron mejor resultado (color gris positivo). Estos valores se pueden observar en la Tabla 4.1, como los codificados con el número 1 para cada variable en estudio. Este DDE aplicado permitió reducir de forma cualicuantitativa la cantidad de variables experimentales a someter en los análisis estadísticos posteriores.

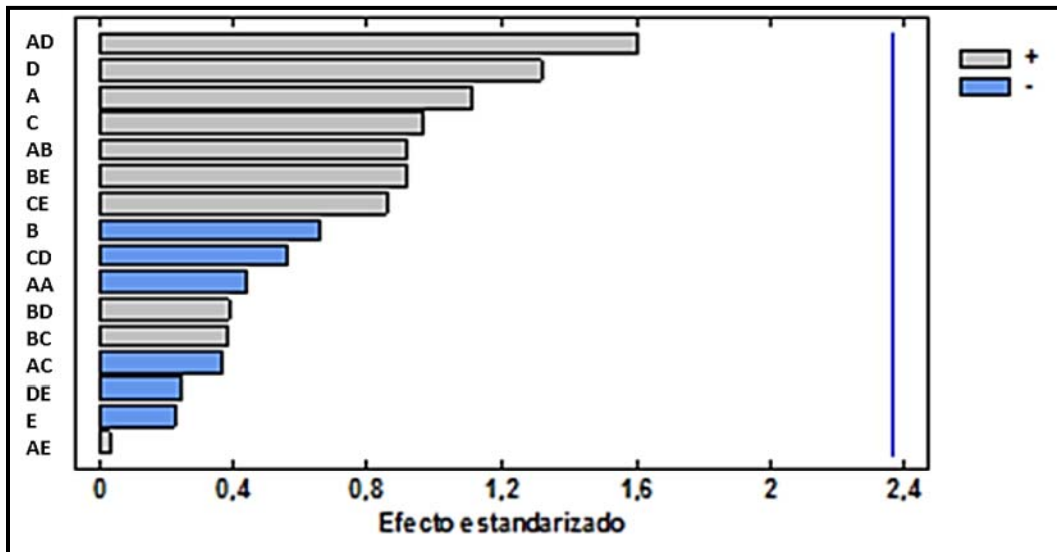


Figura 4.5 Diagrama de Pareto para el Análisis de varianza para DQO del diseño de experimento factorial fraccionado de niveles mixto $3 \times 2^{4-1}$. Los factores individuales son A: tipo de lavado, B: temperatura de calcinación, C: cantidad de peróxido, D: cantidad de catalizador y E: tiempo de reacción, y los efectos dobles son la combinación de ellos, caracterizados por dos letras

En la Tabla 4.4 se observa la variación del pH de la disolución de fenol luego de la reacción de oxidación, así como también el valor en porcentaje (%) de reducción de DQO, y las condiciones experimentales, que permitieron obtener estos datos. El mejor resultado obtenido en las reacciones, fue con el LRA200, resultando un porcentaje de reducción de DQO de 56,6 %, pero las condiciones de poca reproducibilidad estadística de este resultado descartó su selección como catalizador potencial para la fotodegradación del fenol, debido a que en las pruebas subsiguientes no siguieron el mismo comportamiento en la degradación de fenol.

En la Tabla 4.4 se puede observar que el LRS400, presentó valores reproducibles de degradación de fenol en menor proporción que el LRA200, pero de una forma constante, evidenciándose estadísticamente en el comportamiento de las corridas 6, 9 y 15. Con el uso del catalizador LRS400 se observó una permanente degradación de fenol en las corridas antes indicadas, con resultados positivos en la disminución de la DQO medido luego del POA.

Tabla 4.4 DDE factorial fraccionado de niveles mixtos $3 \times 2^{4-1}$ y resultados de DQO usando POA y LR como catalizador.

Corrida	Condiciones Experimentales	pH $\pm 0,01$	DQO ± 1 mg/L	% Reducción $\pm 0,01\%$
0	Fenol	5,75	5140	0
1	0/-1/-1/-1/-1	4,73	18380	-257,58
2	0/1/-1/1/-1	4,56	4040	21,40
3	-1/-1/-1/1/1	4,77	19060	-270,81
4	1/1/1/1/1	4,73	7300	-42,02
5	1/1/-1/-1/1	4,70	12320	-139,68
6	-1/1/1/-1/1	4,53	4260	17,12
7	1/-1/-1/-1/-1	4,07	9680	-88,32
8	1/-1/1/1/-1	5,20	7760	-50,97
9	-1/1/1/-1/1	4,25	4020	21,78
10	0/1/1/-1/1	4,75	6300	-22,56
11	0/-1/-1/-1/1	4,20	2230	56,61
12	-1/-1/-1/-1/-1	4,99	6070	-18,09
13	1/-1/-1/1/1	4,67	5230	-1,75
14	1/-1/1/1/1	5,15	15580	-303,11
15	-1/1/1/-1/-1	4,91	4570	12,47
16	0/1/-1/1/1	4,85	4940	3,89
17	0/-1/1/-1/-1	4,92	9100	-77,04
18	-1/-1/1/1/-1	5,27	5190	-0,97
19	-1/-1/1/1/-1	4,27	12060	-134,63
20	1/-1/1/ -1/1	4,31	10180	-98,05
21	1/-1/-1/1/-1	4,95	5370	-4,47
22	0/1/1/-1/-1	4,87	4720	8,17
23	1/1/-1/-1/-1	5,01	9060	76,26
24	-1/-1/1/1/1	5,01	4870	5,25

Los resultados positivos de la DQO se refieren a la disminución del valor inicial de la DQO 5140 mg de O_2/L con respecto al valor final de la DQO de la disolución de fenol tratada. Por el contrario, el incremento de la DQO en las reacciones se representa con un valor negativo, debido al incremento del valor de DQO con respecto al inicial. Los valores altos

de la DQO pueden deberse a la posibilidad que ocurran reacciones incompletas realizando una polimerización del fenol, debido a que al iniciar la reacción entre el fenol y los radicales oxhidrilos, se producen una serie de reacciones en la que dos o más radicales fenoxi se acoplan, dando lugar a la formación de otros intermediarios complejos, como se aprecia en la Figura 4.6 (Belhadj *et al.*, 2009; Mantilla *et al.* 2010; Ramos *et al.*, 2015).

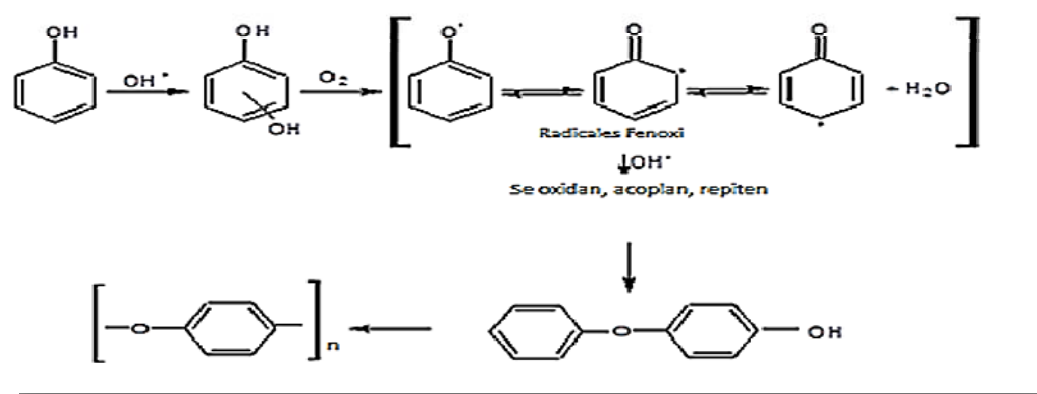


Figura 4.6 Reacción entre el fenol y radicales fenoxi para formar compuestos poliméricos

Como se puede observar en la Tabla 4.4, la disolución de fenol a 2000 ppm tiene un pH inicial de 5,75. Luego del POA esta variable sufre un cambio, viéndose reducido en aquellas corridas experimentales donde hubo degradación del fenol. Esto puede deberse a la formación de ácidos carboxílicos típicos de la degradación de compuestos orgánicos en los POA, permitiendo de esta manera la reducción del pH en el sistema de reacción (Ramos *et al.*, 2014).

Las 24 corridas experimentales de este diseño, permitieron obtener el comportamiento de las variables de entrada, en relación con la reducción de la DQO para la concentración de Fenol a 2000 ppm. De acuerdo a lo anterior, el mejor lavado del lodo fue con salmuera mejorada a la mayor temperatura de calcinación, codificado (-1,1), esto debido a que se

obtuvo una consistencia experimental en la degradación de la DQO inicial, que se pueden comprobar en las corridas 6, 9 y 15 (Tabla 4.4). En estas corridas experimentales se evidencia la consistencia en los resultados obtenidos por este catalizador, debido a que en todas hubo una disminución de la DQO con respecto a la inicial. El catalizador LRS400 generó en las corridas una importante reducción del pH, esto se debe a la formación de ácidos carboxílicos típicos de la oxidación de los compuestos orgánicos. A su vez, la cantidad de catalizador y la cantidad de H₂O₂ fue importante en su punto más alto (mayores valores experimentales) del DDE, obteniéndose reducciones de la DQO de hasta un 56,6 % sin control de pH de la reacción de fotooxidación utilizando para ello el LRA200.

Diseño de experimento factorial 2³ con dos puntos al centro para la fotooxidación de fenol

Los resultados del análisis del diseño de experimentos factorial fraccionado aunque fueron no significativos estadísticamente permitieron desarrollar un DDE que tomó en cuenta los factores que mostraron el mejor comportamiento experimental en el diseño ya probado, con el fin de mejorar los resultados en la disminución de la DQO de la disolución de 2000 mg/L de fenol. El DDE factorial 2² con dos puntos al centro permitió realizar 10 corridas bajo condiciones de ajuste inicial de pH, arrojando resultados satisfactorios que permitieron llegar a mejores niveles de disminución de la DQO en la disolución tratada. Lo anterior se debe a que el ajuste de pH a condiciones ácidas mejora el rendimiento de las reacciones de oxidación orgánica mediante POA (Ramos, 2018).

Para este análisis estadístico se determinaron los supuestos del análisis de varianza (ANOVA) como la normalidad mediante la 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. Se verificó el ajuste del modelo mediante

el análisis estadístico de varianza (R^2 ajustado: 78,08 %). En la Figura 4.7 se observa que la interacción doble (AB) fue significativa presentando un valor-p (0,0166) menor a 0,05 (A: variables cantidades de catalizador y B: cantidad de H_2O_2). Los resultados del Pareto también mostraron que la cantidad de H_2O_2 (B) utilizada, fue la variable que mostró mejor comportamiento individual sin llegar a ser significativa (valor-p 0,0685) en relación a la reducción de la DQO. Los factores como la cantidad de catalizador (A) y ajuste del pH (C) no resultaron significativos para el diseño.

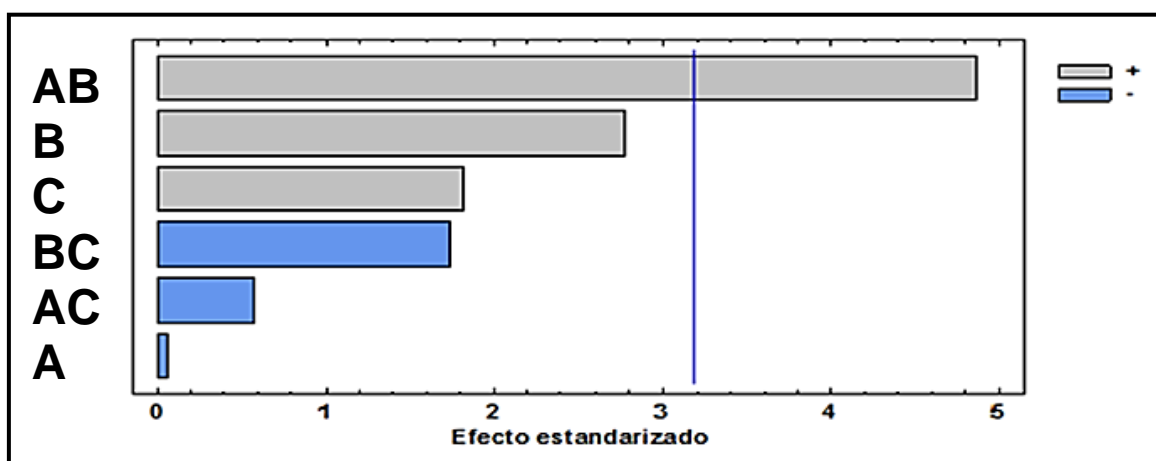


Figura 4.7 Diagrama de Pareto para el análisis de varianza para DQO para el diseño de experimento factorial 2^3 con dos puntos. Los factores fueron codificados con A: cantidad de catalizador, B: cantidad de H_2O_2 y C: Ajuste del pH

En la Tabla 4.5 se observan las condiciones experimentales para la corrida 6, la cual mostró el mejor rendimiento en la disminución de la DQO, debido que la concentración inicial pasó de 5140 a 300 mg O_2/L , obteniendo un porcentaje de reducción del 94,16 %. Estos resultados se obtuvieron a partir de 0,6 g/L de catalizador, con la adición de 27 g/L de H_2O_2 al 30 % y un ajuste de pH 2, logrando de esta manera los valores más bajos en términos de la DQO. Estas condiciones experimentales lograron obtener valores de la DQO dentro de la normativa nacional para la descarga en ríos, lagos y mares, mas no así para la concentración de fenol.

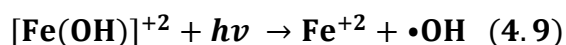
A medida que se incrementa el pH existe un efecto que imposibilita la reacción de degradación. Para esto se puede considerar el mecanismo propuesto para la fotodegradación de compuestos orgánicos con catalizadores que contienen Fe, según Ramos (2018) y Zhang *et al* (2009). Los autores consideran que el Fe^{+3} en la superficie del catalizador en presencia de la radiación se fotoreduce a Fe^{+2} (Ecuación 4.4), que con la adición del H_2O_2 este se aproxima al catalizador y reacciona en la superficie con el Fe^{+2} para producir radicales hidroxilos (Ecuación 4.3) (Doumic, 2015). Mientras más básico sea el pH del medio, la interacción entre el catalizador y la molécula del H_2O_2 (con pares de electrones desapareados) es mínima debido a repulsión electrostática y por tanto no ocurrirá la interacción entre el H_2O_2 y el Fe en el catalizador. A medida que se acidifica el medio, los sitios básicos son protonados (H^+) formándose $-\text{M}-\text{OH}_2^+$ (Ramos *et al.*, 2015; Adam-Delgado 2015; Zhang *et al.*, 2009), y de esta manera ocurre la aproximación entre el H_2O_2 y el catalizador para la producción del $\bullet\text{OH}$, mejorando la degradación orgánica como en las corridas con pH 2 y 3. En este orden de ideas ha sido reportado que bajo pH ácido la superficie protonada de óxidos de hierro, favorece la formación de complejos de esfera interna: óxido-fenol (Adám-Delgado, 2015; Ramos, 2018; Pignatello *et al.*, 2007).

Por lo tanto, las condiciones de pH en los procesos fotocatalíticos afectan notablemente este tratamiento, ya que se han obtenido buenos resultados empleando TiO_2 a diferentes intervalos de pH, con excelentes rendimientos a pH ácidos (Sable *et al.*, 2014). Lo que hace suponer que este compuesto en la superficie del catalizador realiza un aporte importante en la generación de radicales en el medio acuoso, fungiendo como un cocatalizador en el LR.

Las condiciones de ajuste de pH 2 conducen a la hidratación y la disolución de la hematita, permitiendo la formación de un acuocomplejo (Jang *et al.*, 2007). Esta complejo de Fe^{3+} sufre foto-reducción a través de una transferencia de carga ligando-metal (LMCT) y los complejos intermediarios generados, se disocian produciendo Fe^{2+} y otros productos, como se observa en la Ecuación 4.7 (Amigó, 2008; Ribeiro *et al.*, 2015; Ramos, 2018).



El ligando puede ser cualquier base de Lewis, capaz de formar un complejo con el ión férrico (OH⁻, H₂O, HO₂⁻, Cl⁻, R-COO⁻, R-OH, R-NH₂, etc.) según cual sea el ligando, el complejo férrico tiene diferentes propiedades de absorción de luz, las Ecuaciones 4.8 y 4.9 ocurren con diferentes rendimientos cuánticos y a diferentes longitudes de onda. Por ejemplo, cuando el ligando reactivo es el agua, el producto es un radical hidroxilo. (Ramos, 2018; Ribeiro *et al.*, 2015).



Para los procesos oxidativos tipo fotoquímicos, el pH juega un papel fundamental en la eficiencia de la reacción, ya que influye significativamente en la formación de los diferentes complejos y en la especie del Fe (Ramos y Jiménez, 2016).

En la Tabla 4.5 se observan que las corridas 3 y 1, tienen buenas condiciones de disminución de la DQO inicial reduciendo a 2090 y 2290 mg O₂/L respectivamente. La dosis de H₂O₂ generalmente corresponde a la cantidad estequiométrica teórica de acuerdo con la DQO, sin embargo, la dosis necesaria depende de la respuesta a la oxidación de los contaminantes específicos y del objetivo propuesto en términos de reducir la carga de los contaminantes (Muruganandham *et al.*, 2014).

En este trabajo, la relación H₂O₂: DQO (ppm) en la que se obtuvo mayor remoción de la DQO (94,16 %) fue 1,5:1. Las mejores proporciones entre el H₂O₂ y DQO se encuentra entre 2:1 hasta 6:1 para Guimarães *et al* (2012) y entre 2:1 a 10:1 para Gogate y Pandit, (2004). Cuando hay exceso de H₂O₂ en la reacción, se experimenta una desmejora en la degradación de la materia orgánica debido a las reacciones inhibitorias y competitivas de los radicales, generados por la descomposición del H₂O₂ en exceso, como afirman Shu *et al* (2006);Primo, (2008), así como Ramos, (2018) y Pignatello *et al* (2007).

Tabla 4.5 Condiciones del diseño de experimento factorial 2^3 con dos puntos al centro y resultados de DQO para la oxidación avanzada de fenol utilizando LR como catalizador.

Corrida	Condiciones experimentales (catalizador-peróxido-pH)	pH $\pm 0,01$	DQO ± 1 mg/L	% Reducción $\pm 0,01\%$
0	Fenol 2000 ppm	5,75	5140	0
1	0/0/0	2,30	2290	55,45
2	1/1/1	3,21	7050	-37,15
3	1/-1/1	2,64	2090	76,84
4	0/ 0/0	2,82	3760	26,84
5	-1/1/1	2,50	3390	34,04
6	1/-1/-1	1,86	300	94,16
7	-1/-1/1	2,93	6750	-31,32
8	-1/-1/-1	2,10	3140	38,91
9	1/1/-1	2,01	6970	-35,60
10	-1/1/-1	2,06	3350	34,82

Este DDE permitió obtener las condiciones de reacción para reducir la materia orgánica oxidable en un medio acuoso, ya que se obtuvo una reducción de la DQO a 300 mg de O_2/L en la corrida 6, para lograr estas condiciones se utilizó como catalizador LRS400 con una relación de 6 g/L, 4 mL de H_2O_2 a pH 2, para tratar 100 mL de fenol de 2000 mg/L. Estas condiciones de ajuste del pH mejoran las condiciones experimentales, debido a que permiten la hidratación y la disolución de parte de la hematita contenida en el LR bajo esas condiciones ácidas (Jang *et al.*, 2007), permitiendo la formación de acuocomplejos férricos, para la fotoreducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} y a una longitud de onda del espectro visible solar alrededor de 580 nm (Ramos *et al.*, 2016).

En la Tabla 4.6 se puede observar los resultados entre la DQO y la concentración de fenol para el DDE factorial 2^3 con dos puntos al centro, que permitió obtener las mejores condiciones para la disminución de la DQO en un 94,16% en la corrida 6, también se obtuvo con estas condiciones experimentales la menor concentración de fenol pasando de 2000 a 5,86 mg/L, resultando una degradación del 99,71 % de la molécula modelo con el catalizador experimental. Estos resultados evidencian que el LR neutralizado con salmuera

y tratado térmicamente, permitió la generación de especies radicales como el oxidrilo, y como consecuencia incrementa la degradación de los compuestos orgánicos específicamente del fenol bajo radiación solar.

En la Tabla 4.6 también se observa el comportamiento en la reducción de la concentración de fenol bajo las condiciones en las corridas 1, 3, 5 y 6, pero no así en la reducción significativa de la DQO, lo cual pudo llevarse a cabo hasta la formación de complejos transitorios, que no permiten la reducción de la DQO (Mantilla *et al.*, 2010; Ramos *et al.*, 2015). En la Tabla también se observan los blancos los cuales permitieron analizar el comportamiento de cada subproceso de oxidación existente en la degradación de la especie molecular.

El primer blanco se refiere al proceso tipo Fenton, el cual consistió en aplicar las mismas condiciones experimentales de la corrida 6, pero sin radiación solar, observándose una reducción de la DQO equivalente al 55,64% de la inicial y una reducción de la concentración de fenol en un 66,73%, mostrando la eficiencia de este tipo de POA (Pereira *et al.*, 2012; Gamarra-Güere y Gómez, 2014). Estos resultados evidencian que la fuente de radiación sobre la reacción incrementa sustancialmente la generación de radicales libres y en consecuencia mejora la disminución de la DQO y de la concentración de fenol, tal como lo afirman Mahamuni y Adewuyi, (2010); Soon y Hameed, (2011); Babuponnusami y Muthukumar, (2012) y Doumic, (2015).

Tabla 4.6 Corridas del DDE factorial 2^3 con dos puntos al centro y las variables de respuesta DQO y concentración de fenol

Corrida	pH ± 0,01	DQO ± 1 mg/L	% Reducción de DQO ±0,01%	[Fenol] ± 1 mg/L	% Reducción de Fenol ±0,01%
1	2,31	2290	55,45	785	60,75
2	3,24	7050	-37,15	1647	17,65
3	2,62	2090	76,84	262,80	86,86
4	2,80	3760	26,84	1386	30,70
5	2,51	3390	34,04	366	81,70
6	1,84	300	94,16	5,86	99,71
7	2,99	6750	-31,32	1753	12,35
8	2,15	3140	38,91	945	52,75
9	2,00	6970	-35,60	1509	24,55
10	2,01	3350	34,82	852	54,40
Fenton-like (6)	2,22	2280	55,64	665,40	66,73
Peroxidación/UV	3,43	3290	35,99	1052	47,4
UV-Visible	4,55	4620	10,11	1654	17,3
Catalizador	9,00	4410	14,20	1511,80	24,41

La peroxidación /UV es el segundo blanco que se presenta, se realizó añadiendo la cantidad de H_2O_2 que se utilizó durante la corrida 6, y bajo estas condiciones experimentales se logró degradar el fenol medido como DQO en un 35,99% y en la concentración de fenol se obtuvo una disminución con respecto a la concentración inicial de un 47,4%. Esto debido a la generación de radicales hidroxilo, como consecuencia de la fotólisis del H_2O_2 (Shu *et al.*, 2006; Primo, 2008). Este resultado demuestra la acción del catalizador en la posible generación de radicales libres, que permiten mejorar el rendimiento de la reacción y la eficiencia de la misma.

También se midió experimentalmente el efecto de la fotólisis del fenol durante el periodo de tiempo establecido, bajo condiciones de radiación solar donde se obtuvo una disminución de la DQO de 11,10 % y en cuanto a la concentración de fenol en disolución fue de 17,3 %, obteniendo resultados similares a Fernández-Velasco, (2012). La radiación solar en los altos mirandinos tuvo un promedio anual de 4,91 Kw/m² día, inferior a la

media nacional, debido a que las condiciones de relieve, altura y nubosidad disminuyen la radiación en la zona, (Anexo 1)

La exposición a la radiación solar de la disolución de fenol con el catalizador permitió obtener información de la generación de radicales libres en medio acuoso, y medir el impacto que tiene el catalizador en condiciones de radiación solar para la disminución de las variables de respuesta. Bajo las condiciones experimentales de la corrida 6 en cuanto a la adición de la cantidad de catalizador, éste logró obtener una reducción de la DQO en un 14,20 % y con respecto a la reducción en porcentaje de la concentración de fenol en un 24,41 %. Esto pudiese deberse a la generación de radicales libres en medio acuoso del TiO_2 , debido a la formación de un par electrón-hueco en la superficie del semiconductor (Kartal *et al.*, 2006; Babuponnusami y Muthukuma, 2014; Guo *et al.*, 2016; Robert *et al.*, 2017; Nevárez-Martínez *et al.*, 2017). Lo anterior también puede deberse a la acción del óxido férrico como un fotocatalizador semiconductor (Hoffman *et al.*, 1995; Wu *et al.*, 2006; Shawabkeh *et al.*, 2010; Martín *et al.*, 2015).

Identificación de los productos de la degradación de fenol por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

La identificación por HPLC de los subproductos de la degradación de fenol con LR se realizó mediante la preparación de disoluciones madres de los ácidos oxálico, acético, fórmico, fenol e hidroquinona a partir de los patrones secundarios obtenidos por GC-MS (Anexo 2). La fase móvil con mejor resultado para la identificación de los compuestos fue agua/metanol (70:30) con una acidificación a pH 4. Adicionalmente, se obtuvo que el mejor la longitud de onda fue de 220 nm, dando los valores más altos de absorbancia para los patrones estudiados. El flujo de la fase móvil se realizó con inyecciones de los patrones a 0,5 mL/min para una mejor definición (Anexo 3).

En la Tabla 4.7, se presentan las muestras tratadas y sus respectivos porcentajes de degradación en base a la concentración inicial y final del fenol y los tiempos de retención

de los subproductos, para el mejor resultado de las corridas experimentales y sus correspondientes blancos. De acuerdo a los resultados, en la degradación de las disoluciones de fenol con POA solar, en la corrida 6 y su réplica se identificó por HPLC: ácido oxálico y fórmico, logrando una degradación de ácidos de cadena corta (Eftaxias et al., 2001). Adicionalmente, en el caso de la reacción Fenton-like donde se logró una degradación menor, se identificó hidroquinona en las muestras. Se podría decir que la oxidación no fue tan directa, porque obtuvo mayor cantidad de subproductos de menor grado de oxidación, típica de los POA incompletas (Ramos y Jiménez, 2016).

Tabla 4.7 Identificación de subproductos de la degradación de fenol con POA solar y lodo rojo como catalizador.

Muestra	Oxidación de fenol $\pm 0,01$ %	Tiempo de retención (min)				Compuestos Identificados
DDE2 Corrida 6	99,71	3,029	3,193	-	-	Ácido oxálico y ácido fórmico
Rep DDE2 Corrida 6	99,56	3,014	3,285	-	-	Ácido oxálico y ácido fórmico,
Fenton-like	66,73	2,997	3,274	3,901	-	Ácido oxálico, ácido fórmico, hidroquinona
Fenol/H ₂ O ₂ /UV solar	47,4	3,042	11,320	-	-	Ácido oxálico y fenol
Fenol/catalizador/UV solar	24,41	3,068	3,131	3,604 5,160	11,275	Ácido oxálico, ácido fórmico, ácido acético, fenol
Fenol/UV solar	17,3	3,055	3,604 5,160	12,054	-	Ácido oxálico, ácido acético y fenol

El análisis por HPLC mostró que la reacción de fotodegradación de fenol con peróxido y UV solar resultó no ser suficiente para oxidar el fenol, obteniéndose como subproducto de la oxidación el ácido oxálico. Por otra parte, la reacción de fenol con el catalizador LRS400 y radiación solar mostró que la degradación de la molécula modelo fue incompleta,

resultando en una oxidación parcial por el remanente de fenol y los ácidos identificados. Este resultado se debe a que la generación de radicales libres por la acción del catalizador constituido principalmente por óxidos tipo semiconductores, activados por la radiación solar para la generación en la superficie del par electrón-hueco y su consecutiva producción de radicales (Kartal et al., 2001; Pignatello et al., 2007; Babuponnusami y Muthukumar, 2014; Guo et al., 2010; Robert, *et al.*, 2017; Narváez –Martínez et al., 2017).

La fotólisis solar del fenol fue el proceso que obtuvo una menor oxidación porcentual con respecto a los compuestos identificados por HPLC (ácido oxálico, ácido acético y fenol), lo que evidencia que la oxidación por esta vía es incompleta debido al fenol que no reaccionó.

CONCLUSIONES

Las mejores condiciones experimentales, para el POA utilizando lodo rojo y radiación solar fueron para la cantidad de catalizador 0,6 g/L, peróxido de hidrógeno 27 g/L con un ajuste de pH a 2, obteniendo un porcentaje de remoción de DQO del 94,16 % y de la concentración de fenol de 99,71 %. Las sustancias identificadas por HPLC como principales productos de las reacciones fueron ácido oxálico y ácido fórmico en los de mayor degradación. Para los de menor porcentaje de degradación, se determinó que el fenol quedaba remanente en la disolución.

Esta investigación obtuvo las condiciones experimentales para comprobar, que se puede fotodegradar fenol mediante la acción sinérgica de las fases cristalinas (óxido férrico, óxido de titanio, óxido de manganeso) presentes en los lodos rojos y utilizar este material como catalizador heterogéneo en los procesos de oxidación avanzada solares, para la degradación y mineralización de aguas con altas concentración de materia orgánica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amarote, C., Lund, H., & Baizer, M. (1991). *Organic Electrochemistry*, 3era Edicion, Marcel Dekker, New York, USA.
- Amigó, J. (2008). Caracterización de la degradación de sulfametazina mediante foto-fenton (POA's). (tesis doctotal) *Universidad Politecnica de Catalunya*, Barcelona, España. Recuperado de: <https://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/5809>
- Amigó, J. (2008). Caracterización de la degradación de sulfametazina mediante foto-fenton (POA's). (Tesis doctotal) *Universidad Politecnica de Catalunya*, España. Recuperado de: <https://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/5809>
- Asif, S , Khan, S & Asiri, A. (2014). Efficient solar photocatalyst based on cobalt oxide/iron oxide composite nanofibers for the detoxification of organic pollutants. *Nanoscale research letters*, 9(1), 510.
- Babuponusami, A & Muthukumar, K. (2014) A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557-572.
- Belloso, B; Carvajal-Muñoz, J; & Mera, A. (2008). Fotocatálisis heterogénea para el tratamiento de desechos líquidos, utilizando dióxido de titanio E-171 y Degussa P-25. *Revista RETAKVN*, 1(1).
- Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C., & Arrighi, L. (2008). Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. *Journal of hazardous materials*, 160(2-3), 265-288.
- Doumic, L. (2015). Nuevas estrategias para la oxidación catalítica de compuestos orgánicos en medio acuoso (Doctoral dissertation), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. *Universidad de Buenos Aires*, Buenos Aires, Argentina. Recuperado de: https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/download/tesis/tesis_n5859_Doumic.pdf

Fernandez-Velasco, L. (2012). Fotodegradación oxidativa de fenol con catalizadores TiO₂-C. Análisis de la respuesta fotoquímica de la fase carbonosa (Doctoral dissertation, PhD thesis) Universidad de Oviedo. Recuperado de : <https://digital.csic.es/handle/10261/72354>

Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5.021 (1995). Decreto N° 883, Normas para la Clasificación y Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos. Caracas, Venezuela.

Gamarra-Güere, C., & Gómez, L. (2014). Decoloración del anaranjado de metilo empleando el sistema fenton. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 80(1), 24-34.

Garrido-Ramirez E, Theng B & Mora M. (2010). Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions-A review. *Applied Clay Science* 47:182-192.

Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8(3-4), 501-551.

Gromboni, C ; Ferreira, A ; Nogueira, R & Kamogawa, A (2007). Avaliacao da reacao fotofenton na descomposicao de residuos de carraticida. *Quimica nova*, vol.30, pp 264-267.

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.

Guo, Q., Zhou, C., Ma, Z., Ren, Z., Fan, H., & Yang, X. (2016). Elementary photocatalytic chemistry on TiO₂ surfaces. *Chemical Society Reviews*, 45(13), 3701-3730.

Hasib, A, Jaouad, A, Mahrouz, M & Khouili, M. (2002). Hplc determination of organic acids in moroccan apricot. *CYTA-Journal of Food*, 3(4):207-211.

Hincapié, M & Sepúlveda J.(2009) La fotocatalisis en el tratamiento de aguas contaminadas. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*. Medellín. No 602; p. 83-91. Recuperado de: <https://investigaciones-pure.udem.edu.co/en/publications/la-fotocatalisis-en-el-tratamiento-de-aguas-contaminadas>

Hoffman, M ; Martin, S ; Choi, W & Bahnemann, W (1995) enviromental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev*, 69-96.

Jang, J; Dempsy, B, & Burgos, W. (2007). Solubility of hematite revisited: effects of hidratation. *environ, Sci. Technol.*41, 7303-7308.

Jianhua D, Xingxiang W, Taolin Z, Qingman L, & Mingbiao L.(2006) Optimization of rphplc analysis of low molecular weight organic acids in soil. *Journal of liquid chromatography & related technologies*, 29(1):99–111.

Kartal, Ö; Erol, M & Ouz; H. (2001) Photocatalytic Destruction of Phenol by TiO₂ Powders. *Chemical Engineering &Technology*, 24, 645-649.

La Cruz, E. (2005). Desarrollo en Venezuela de las Fuentes Alternas Renovables de Energía. Primeras Jornadas sobre las FARE en Venezuela. Puerto Ordaz-Venezuela.

Li, X. Y., Cui, Y. H., Feng, Y. J., Xie, Z. M., & Gu, J. D. (2005). Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. *Water research*, 39(10), 1972-1981.

López, G; García, R & Orduña, J. (2012) Estudio de la oxidación fotocatalítica de soluciones fenólicas, aplicando un proceso avanzado de oxidación (H₂O₂ / UV). Recuperado de:
<https://repository.usc.edu.co/handle/20.500.12421/711>

López-Ojeda G., Vargas-Zavala A., Gutiérrez-Lara M., Ramírez-Zamora R & Durán-Moreno A. (2011). Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO₂. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 27, 75-84.

Mahamuni, N & Adewuyi, Y (2010), Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation, *Ultrasonics Sonochemistry* 17, 990-1003.

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.

Mantilla, A., Jácome-Acatitla, G., Morales-Mendoza, G., Tzompantzi, F & Gómez, R. (2010). Photoassisted degradation of 4-chlorophenol and p-cresol using MgAl hydrotalcites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(5), 2762-2767.

Martín, F., Cruz-Yusta, M., Sánchez, L., & Balbuena, J. (2015). Nanofibras de hematita (α -Fe₂O₃) para la eliminación de gases NO_x mediante fotocatalisis. Repositorio institucional de la Universidad de Cordoba. España. Recuperado de :
<https://helvia.uco.es/bitstream/handle/10396/13350/39.pdf?sequence=1>

Muruganandham, M., Suri, R., Jafari, S., Sillanpää, M., Lee, G, Wu, J & Swaminathan, M. (2014). Recent developments in homogeneous advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *International Journal of Photoenergy*, 2014. Recuperado de:
<https://doi.org/10.1155/2014/821674>

Napoleão, D , Pinheiro, R, Zaidan, L., Rodríguez-Díaz, J, Araújo, A , Montenegro, M & Silva, V (2016). Alidation of a chromatographic method for amoxicillin determination in wastewaters after its degradation by advanced oxidation process. *Desalination and Water Treatment*, 57(24), 10988-10994.

Nevárez-Martínez, M; Espinoza-Montero, P; Quiroz-Chávez, F & Ohtani, B. (2017) Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. *Avances en Química*, 12(2-3), 45-59.

Ñungo-Moreno, J, Carriazo, J, Moreno, S & Molina, R (2011). Degradación fotocatalítica de fenol empleando arcillas pilarizadas con Al-Fe y Al-Cu. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 35(136), 295-302.

Paradowska M. (2004). Tailored chemical oxidation techniques for the abatement of bio-toxic organic wastewater pollutants: An experimental study. (Tesis Doctoral). Escola Tècnica Superior de Enginyeria Química. Departament d'Enginyeria Química. Rovira i Virgili University, Tarragona,

España, 211 pp. Recuperado de:

<https://pdfs.semanticscholar.org/2f7e/7a1add08be6cfc822bea674163c5caed3e9b.pdf>

Pereira, M, Oliveira, L, & Murad, E. (2012). Iron oxide catalysts: Fenton and Fentonlike reactions—a review. *Clay Minerals*, 47(3), 285-302.

Pignatello, J, Oliveros, E & MacKay, A. (2007). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical reviews in environmental science and technology*, 36(1), 1-84.

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.

Primo Martínez, O. (2009). Mejoras en el tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU mediante procesos de oxidación avanzada. (Tesis Doctotal) Universidad de Cantabria. Recuperado de: <https://repositorio.unican.es/xmlui/handle/10902/1224>

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*, 28(3): 574-582.

Ramos, K., Albuja, J., & Armado, A. (2014). Alternativas de depuración de desechos tóxicos generados en un laboratorio químico de docencia. *Ingeniería y Sociedad UC*, 9(1), 52-63.

Ramos, K., Jiménez, Y, & Linares, C. (2016). Síntesis y caracterización de óxidos: mgal, mgfe, feal y mgfeal para la degradación de fenol con foto-fenton solar. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2015; 35(2): 315-325.

Ramos, K., Jiménez, Y., Colmenares, M. C., Manganiello, L., & Mendoza, N. (2014). Nota técnica: Identificación rápida de productos generados de la degradación por foto-Fenton solar mediante hplc con detección UV. *Revista INGENIERÍA UC*, 21(1).

Ramos, K., Jiménez, Y., Colmenares, M. C., Manganiello, L., & Mendoza, N. (2014) Nota técnica: Identificación rápida de productos generados de la degradación por foto-Fenton solar mediante HPLC con detección UV. *Revista INGENIERÍA UC*, 21(1).

Ramos, K., Sarrin, B., & Jiménez, Y. (2015). Degradación de una mezcla de orto y para-nitrofenol mediante foto-Fenton heterogéneo usando un óxido mixto de MgFeAl como catalizador. *Revista INGENIERÍA UC*, 22(2).

Ribeiro, A, Nunes, O, Pereira, M & Silva, A. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, 75, 33-51.

Ribeiro, A, Nunes, O, Pereira, M & Silva, A. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, 75, 33-51.

Robert, D; Keller, N & Selli, E (2017). Environmental photocatalysis and photochemistry for a sustainable world: a big challenge. *Environmental Science and Pollution Research International*, 24, 12503-12505.

Sánchez, A (2011) Estudio de la oxidación avanzada de fenol en combinación con catalizadores de óxido de hierro. (Trabajo de maestría) Universidad Simón Bolívar. Venezuela.

Sarasa, J, Lladrés, T, Ormad, P, Mosteo, R & Ovelleiro, J. (2008). Characterization and photo-Fenton treatment of used tires leachate. *Journal of hazardous materials*, 136(3), 874-881. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.023>

Shawabkeh, R, Khashman, O, & Bisharat, G. (2010). Photocatalytic degradation of phenol using Fe-TiO₂ by different illumination sources. *International journal of chemistry*, 2(2), 10-18.

Shu, H. Y., Fan, H. J., Chang, M. C., & Hsieh, W. P. (2006). Treatment of MSW landfill leachate by a thin gap annular UV/H₂O₂ photoreactor with multi-UV lamps. *Journal of Hazardous Materials*, 129(1-3), 73-79.

Skoog, D & West, D. (2015). Análisis Instrumental. 10ma edición. Editorial Mc Graw Hill. Madrid, España.

Soon, A & Hameed, B. (2011). Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*, 269(1-3), 1-16.

Suárez-Ojeda M, Carrera J, Metcalfe I & Font J. (2008). Wet air oxidation (WAO) as a precursor to biological treatment of substituted phenols: Refractory nature of the WAO intermediates. *Chemical Engineering Journal* 144:205-212.

Wu, Q; Hu, X y Yue, P (2006) mechanistic and kinetic studies of heteroheneus UV/fenton process for the oxidation of aquous organic pollutants: electron transfer at catalyst surface to initiate the redox process. *Hong kong productivity council*, 15, (5), 112-122. Recuperado de: <http://repository.ust.hk/ir/Record/1783.1-20395>

Yamal-Turbay, E., Jaén, E., Graells, M., & Pérez-Moya, M. (2013). Enhanced photo-Fenton process for tetracycline degradation using efficient hydrogen peroxide dosage. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 267: 11– 16.

**CAPÍTULO V: TRATAMIENTO DE
AGUAS AGRIAS DEL PROCESO DE
MEJORAMIENTO DE CRUDOS
PESADOS Y EXTRAPESADOS
MEDIANTE PROCESOS DE
OXIDACIÓN AVANZADA SOLAR
EMPLEANDO LODOS ROJOS
COMO CATALIZADOR**

PREÁMBULO DE LA INVESTIGACIÓN

Alrededor del mundo existe una amplia gama de contaminantes que están siendo estudiados en medio acuoso (Gil *et al.*, 2012), entre los que se incluyen compuestos orgánicos de distintos tipos. Muchos de los cuales, por sus concentraciones y sus propiedades refractarias, no son eliminados eficazmente con los tratamientos de agua convencionales, causando un impacto en la salud humana y el ambiente (Sutar *et al.*, 2014; Bhatnagar *et al.*, 2011).

En Venezuela existe un problema de contaminación ambiental en los ríos y lagos de las regiones urbanizadas e industrializadas del país, producto de las aguas domésticas e industriales que llegan a los cauces sin tratarse previamente. Los sistemas de tratamientos de aguas residuales ameritan un constante mantenimiento y actualizaciones, con especial énfasis las utilizadas en la industria petrolera y petroquímica. En años recientes las investigaciones en calidad de aguas y química ambiental se enfocan en realizar estudios para solucionar el problema del tratamiento de aguas, mediante la búsqueda de una técnica eficiente y rentable para la remediación, la inmovilización y la mineralización de los compuestos contaminantes presentes en los efluentes.

Un caso particular son los efluentes de industria petrolera conocidos como aguas agrias o amargas, que se producen en las diferentes etapas del mejoramiento de crudos pesados y extrapesado, donde el vapor de agua es utilizado en las refinерías en diferentes procesos de mejoramiento y refinación de crudos como craqueo catalítico, coquificación retardada, viscorreducción o hidrotreatmento (Noguera y Lara, 2013; Noguera *et al.*, 2012). El vapor es condensado en presencia de hidrocarburos, de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y amoníaco (NH_3), por lo que estos compuestos están disueltos en el agua. Estos 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, fenólicos y compuestos alifáticos. Otras características de las aguas agrias son su elevada reactividad y las dificultad para su

caracterización (Noguera y Lara, 2013).

Es importante resaltar que los mejoradores experimentales con tecnología HDH para incrementar los grados API de los crudos pesados (CP) y extrapesados (XP) generan una gran cantidad de este tipo de agua, la cual no cumple con las condiciones paramétricas nacionales establecida en la norma 883, para ser vertida en los efluentes de la empresa y ser tratados en las plantas de tratamiento convencionales. Esto ha generado un problema para la industria petrolera, estas aguas son almacenadas en barriles metálicos y plásticos, convirtiéndose en un problema logístico-ambiental de Petróleos de Venezuela, S.A (PDVSA-Intevep).

Así mismo, los lodos rojos (LR) son un desecho industrial que genera un pasivo ambiental en la región Guayana de Venezuela, tienen una alta concentración de óxidos de hierro, aluminio, silicio, titanio y otros según Arteaga (2015). Bhatnagar *et al* (2011) reportan que los LR 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 LR, es una tecnología prometedora para la sorción y la degradación de compuestos contaminantes (Li, 2011; Liu *et al* ., 2013). Utilizar este desecho de la industria metalúrgica daría valor agregado, permitiendo mitigar el pasivo ambiental que afecta al ecosistema en las riberas del río Orinoco.

Los procesos de oxidación avanzada (POA), están basados en la oxidación química o fotoquímica de contaminantes recalcitrantes, se involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, fundamentalmente el radical hidroxilo OH• (Clemente, 2010). Los POA de oxidación química es cuando la reacción se realiza sin la presencia de radiación como en las reacciones Fenton (Fe^{+2}) y tipo Fenton (Fe^{+3}). En los POA de tipo fotoquímicos la reacción se lleva a cabo en presencia de radiación UV-Visible dentro de los que se encuentran las reacciones fotoFenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$), tipo fotoFenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$) y fotocatalisis (TiO_2) (Malato *et al.*, 2009).

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 (LMCT) y los complejos intermediarios generados se disocian según la reacción (5.1), produciendo Fe^{2+} y radicales oxhidrilo, la ventaja de este complejo es que absorbe energía en la región del visible.



Por ejemplo, cuando el ligando reactivo es el agua, el producto es un radical hidroxilo, según se muestra en la ecuación (5.2) (Malato *et al.*, 2009).



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 por Posso *et al.*, (2014) se afirma que Venezuela tiene un potencial de energía solar que hace factible el aprovechamiento del sol como fuente de energía alternativa en el 80 % del país, teniendo en promedio una radiación de 5 kWh/m²día, que según la clasificación de La Cruz, (2005) es catalogada como 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.

Una de las aplicaciones más novedosas de los LR es en los procesos catalíticos heterogéneos, porque permite el aprovechamiento de su composición química y su alta reactividad. Esta aplicación se considera como una alternativa viable para la valorización y la disposición de este tipo de desecho. En países europeos y asiáticos se han llevado a cabo estudios de los LR con fines catalíticos y sorbentes (Sutar *et al.*, 2014), (Bhatnagar *et al.*, 2011), (Rubinos 2007), y en Venezuela tímidamente se han realizado también investigaciones especialmente para la aplicación en la industria de refinación petrolera

(Arteaga 2015).

En este orden de ideas es importante señalar que los LR, también han tenido aplicaciones como catalizadores heterogéneos en los POA de tipo fotoquímico utilizando lámparas UV de mercurio de 400 W como fuente de radiación. Según la investigación desarrollada por Galvickova *et al.*, (2014) el LR se convierte en un eficiente catalizador para la eliminación de fenol en agua obteniendo resultados exitosos. De igual manera se utilizó el LR activado por calcinación para la degradación fotocatalítica de Bisfenol A utilizando una lámpara UV de 16W, dando una degradación entre 88 y 100%.

En esta investigación tiene como objetivo estudiar el potencial catalítico de los LR en la degradación de efluentes petroleros (aguas agrias), mediante un POA solar, esto en concordancia con las excelentes potencialidades en energía solar que posee el país, en combinación con el poder de mineralización no selectiva que presentan los POA.

MATERIALES Y MÉTODOS

Técnicas de caracterización aplicadas a la muestra de aguas agrias

La muestra de agua agria se tomó de la línea de producción de un proceso de mejoramiento de CP y XP de las plantas pilotos de PDVSA-Intevep. El proceso de caracterización se inició midiendo el pH a través de un pHmetro digital Orion 330 Thermo. La conductividad mediante un multiparámetro WTW Tetracon 325 Cond 197i. La turbidez de la muestra con un turbidímetro HACH TL2350 con lámpara de tungsteno. Los sólidos disueltos, suspendidos y totales, se realizaron mediante la técnica descrita en el Standard Methods 2540D (1998).

Se determinó la demanda química de oxígeno (DQO), mediante el método HACH DR2010

y la de concentración de hidrocarburos totales de petróleo (TPH) a través de la técnica de fluorescencia ultravioleta (UVF) Sitelab:EDRO:16 descrita por la EPA 8015,2000. La concentración de cloruros a través de la técnica argentométrica de Mohr según el Standard Methods 4500 ClB (1995). La determinación de metales mediante la técnica de espectroscopia de plasma inducido acoplado a masa (ICP-MS) según el método EPA 6020B (revisión 2, Julio 2014), 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. 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 con el método HACH -Method 8051. SulfaVer4 -Method USEPA 375.4.

La determinación de los compuestos orgánicos 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 columna C-18 (de polidimetilsiloxano) marca SUPELCO SPME, usándose como agente de activación de la columna metanol (Merck) y como disolvente diclorometano (Sigma Aldrich). La GC-MS se basó en el método ASTM D5790-95 (2012) 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.

En el agua agria fototratada se midió la concentración de sulfatos y se identificaron los iones generados en los mejores resultados mediante un cromatógrafo iónico (IC) Professional 850 de Metrohm con sistema de ultrafiltración, y un detector de conductividad en supresión química secuencial con detector amperométrico de pulsos (PAD). También se

determinó la concentración remanente de H₂O₂ mediante el método yodométrico Metrohm (2019).

Análisis estadístico

Se aplicó un diseño de experimento factorial 2² con una réplica sin puntos al centro (DDEAA3) Tabla 5.1 , realizando dos procesos de oxidación consecutivos: un POA no fotoquímico de 2 h de duración (a) seguido de un POA fotoquímico de 2 h de exposición solar (b), utilizando como factores de entrada del diseño: cantidad de catalizador LRS400 (A), cantidad de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 30 % (grado analítico marca Eka Nobel) (B), con dos niveles para cada factor, la variable de respuesta fue la concentración de la DQO.

Tabla 5.1 Factores, niveles y codificación del diseño de experimento factorial 2² con una réplica (DDEAA3) 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: H₂O₂ al 30%	100 g/L (-1) 133,33 g/L (1)	

Luego de aplicado el primer diseño DDEAA3 con técnicas de oxidación sucesivas, se desarrolló posteriormente un diseño de experimentos factorial 2² con dos puntos al centro (DDEAA4) Tabla 5.2, aplicando solo el proceso de oxidación fotoquímico con una duración de 4 h de exposición solar, utilizando los mejores resultados del diseño anterior. Este nuevo diseño permitió mejorar la técnica fotoquímica y reducir los pasos de la reacción del diseño anterior. Los factores de entrada para el DDEAA4 son: Cantidad de catalizador (A) y Cantidad de H₂O₂ (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.

Tabla 5.2 Factores, niveles y codificación del diseño de experimento factorial 2^2 con dos puntos al centro (DDEAA4) 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: H₂O₂ (30%)	66,66 g/L (-1) 100 g/L (1)	
Puntos al centro A: 7 g/L (0), B:80 g/L (0)		

Reacción de oxidación avanzada

La reacción de oxidación avanzada se llevó en un balón de tres bocas de volumen 250 mL (vidrio borosilicato), conectado a un embudo de adición para la dosificación de H₂O₂ 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 una agitador magnético (SLHS-SI Analytics), según configuración propuesta por Ramos y Jiménez (2016) (Figura 5.1). 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 de 2 y 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.



Figura 5.1 Montaje experimental para la fotodegradación de aguas agrias petroleras utilizando lodo rojo CVG-Bauxilum neutralizado y calcinado.

Caracterización del catalizador gastado y sólidos generados

La caracterización del catalizador usado se realizó mediante una difracción de rayos X (DRX), con un difractómetro PANalytical modelo X`pert PRO. La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se realizó en un equipo FTIR Spectrometer Frontier, Perkin-Elmer. La determinación de carbono elemental se realizó con un LECO serie CS844 carbono/ azufre analizador.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del agua agria

En esta sección se presentan las técnicas de análisis aplicadas a las aguas agrias, provenientes del proceso mejoramiento experimental HDH de PDVSA-Intevep. El proceso consiste en la adición de hidrógeno para inducir las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, seguido de una destilación y un hidrocraqueo 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 5.3 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, se puede observar en la Figura 5.2 la referencia del agua agria sin tratamiento. Esta cantidad de materia orgánica proviene del hidrocraqueo 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 hidroxigenación (HDO), que luego condensa como un subproducto en una corriente de desecho del tratamiento del HDH (Rizzo *et al.*, 2012).

Estos valores son una referencia de la cantidad de materia orgánica en el agua, siendo este valor 3010 % mayor que un agua agria brasileña reportada por Guimarães *et al* (2012), esto debido a que los petróleos brasileños son de mayor grados API y necesitan un menor tratamiento para ser introducidos en los procesos de refinación (Noguera y Lara, 2013). El valor de conductividad en el agua agria está relacionado con la cantidad de cloruros presentes en las aguas connatas (aguas de formación) o al contenido salino del petróleo, las primeras no pueden ser eliminadas por completo del crudo en el proceso de desalación, por

lo que la presencia de cloruros puede también 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, como sostiene Alboudwarej *et al.*,(2006).

Tabla 5.3 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	2,8 ± 0,1 μS/Cm
Turbidez	35,99 ± 0,01 NTU
Sólidos disueltos	7878 ±1 ppm
Sólidos suspendidos	7476 ±1 ppm
Sólidos totales (ST)	15354 ±1 ppm
Cloruros	86 ± 9 ppm
Sulfato	1,19 ± 0,01%
	Ni, V, Mo, Cu, Mn, Fe : 1,00± 0,05 ppm
Metales por ICP-MS	Ca: 5,26 ± 0,05 ppm
	K:612,00 ± 0,05 ppm
	Mg: 3,96 ± 0,05 ppm
	Na: 142,00 ± 0,05 ppm



Figura 5.2 Muestra de agua agria del procesamiento de crudos pesados y extrapesados. En el agua agria se determinó una cantidad considerable de sólidos suspendidos y totales, siendo la mayoría de ellos compuestos orgánicos precipitables y azufre (S₈), 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 (Ni, V, Mo, Cu, Mn, Fe). Adicionalmente se identificaron metales característicos asociados al petróleo venezolano de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) como el vanadio (V), manganeso (Mn) y hierro (Fe) (González y Núñez, 2008).

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 (K), sodio (Na), calcio (Ca) y magnesio (Mg). Las formaciones de areniscas, característico de la FPO, poseen feldespato potásico ($K_2OAl_2O_3SiO_2$), que se traduce en contenido de potasio, pirita (FeS_2) contenido de Fe y azufre, calcita ($CaCO_3$), dolomita ($CaMg(CO_3)_2$), caolinita ($Al_2O_3SiO_2 \cdot 2H_2O$), y en algunos casos ilita ($KAl_2O_3SiO_2$) y esmectita ($Al_2O_3SiO_2 \cdot 2H_2O$). Esta cantidad de minerales presentes en la litología de la FPO, van a justificar la presencia de los metales determinados mediante la técnica analítica, tal como demostró Castro *et al* (2019). Otra fuente de la presencia de metales en las aguas agrias se debe al proceso de hidrodesmetalización (HDM), que son ruptura de los enlaces carbono-metal y de los heteroátomos presentes. La presencia de finos en el crudo puede contribuir a la determinación de metales presentes en la muestra de aguas agrias. El pH 10,5 de estas aguas se debe a que el vapor condensado en el proceso de mejoramiento del crudo arrastra amoníaco (NH_3) y alto contenido de sales (Noguera y Lara, 2013).

En la Tabla 5.4 se observan 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 hidrogenación (HDN) en los CP (Barbosa *et al.*, 2014; Velásquez, 2012). La identificación de compuestos fenólicos en las aguas agrias supone que son generadas en las unidades de HDH, que se caracterizan por un elevado contenido de fenol y agua como subproductos de las reacciones de hidroxigenación (HDO) de los CP y XP (Noguera *et al.*, 2012; Castro, Sánchez, y Vilorio, 2019).

Tabla 5.4 Determinación de compuestos orgánicos en el agua agria por GC/MS

Procedencia de la Muestra	Grupo Funcional	Compuestos
Planta piloto del mejoramiento de CP y XP	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 formando compuestos orgánicos azufrados como sulfatos, tioles o mercaptanos, tiofenos y benzotiofeno (Castro, Sánchez, y Vilorio, 2019), estas sustancias presentes en el crudo son las principales fuente de S²⁻ debido a que el CP y XP cuando es tratado con un HDT experimental, reacciona con los compuestos orgánicas azufradas mediante una HDS formando hidrocarburos y H₂S (Barbosa *et al.*, 2014). Una forma de eliminar este compuesto del proceso de HDH es mediante la condensación del vapor, el cual arrastra el H₂S y es disuelto en el agua (Noguera y Lara, 2013). La concentración de sulfuro de las muestras de agua agria tiene un promedio de 2,40 %, es decir, alrededor de 24000 ppm. La concentración de H₂S disuelto en el agua se debe a la relación H₂O:H₂S que se produce en el proceso de mejoramiento, el primero por la formación de H₂O de las reacciones HDO y separadas mediante el proceso de destilación.

El crudo de la FPO posee un alto contenido de azufre debido a tres condiciones principales para la sulfuración de la materia orgánica según Amrani, A. (2014):

Primero, el reactivo reducido de S debe estar disponible. Por lo general, esto implica que la actividad de las bacterias sulfato reductoras reducirán el SO_4^{-2} a S^{-2} , e inmediatamente éste último podría reaccionar con la fase mineral del yacimiento o incorporarse a la fase orgánica del crudo (Damsté *et al.*, 1998; Werne *et al.*, 2003).

Segundo, las concentraciones de iones metálicos libres, especialmente hierro, deben ser bajas. El hierro elimina rápidamente S que lo que puede reaccionar con la materia orgánica, aunque puede ser posible la formación simultánea de S orgánico y sulfuro de hierro. Esto va depender de los ambientes siliciclásticos (ricos en arcillas) donde la disponibilidad de reaccionar con el Fe y Zn disponible demandan el S^{-2} formando pirita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2) y blenda (ZnS), cuando esta demanda disminuye el S^{-2} tiene la posibilidad de incorporarse a la materia orgánica del crudo y del querógeno (Amrani, A. 2014; Vairavamurthy, & Mopper, 1987).

En tercer lugar, en ambientes carbonáticos (pobres en iones de Fe), la disponibilidad de metales es limitada, por lo que el azufre generado por los microorganismos podría acumularse en condiciones anóxicas favoreciendo la incorporación del S^{-2} en la materia orgánica. El mecanismo de incorporación del S^{-2} en el crudo se realiza probablemente por la adición nucleofílica de los iones bisulfuro (HS^-) o S^{-2} a los dobles enlaces presentes en las moléculas del crudo, siendo esta ruta la más aceptada para la formación de tioles en la materia orgánica durante la diagénesis temprana (Amrani, A. 2014; Ding *et al.*, 2008; Vairavamurthy & Mopper, 1987).

Se ha determinado que el azufre está presente en las tres fases de la producción (petróleo-arenas-gas); por lo que son estos tres componentes los principales responsables de la generación de H_2S en la producción y refinación del petróleo venezolano (Castro, Sánchez, y Vilorio, 2019).

Oxidación avanzada del agua agria

Una vez caracterizada la muestra de aguas agrias, se procedió a aplicar un diseño de experimento número 3 (DDEAA3) basado en los procesos no fotoquímicos y fotoquímicos. En el diseño de experimento factorial 2^2 con una réplica (DDEAA3) la primera reacción fue no fotoquímica de tipo Fenton (a) con una duración de 2 h de reacción, consecutivamente la reacción se sometió a la fase fotoquímica (b) con el mismo tiempo de duración. Para este diseño se utilizó como factores la cantidad de catalizador (A) y la cantidad de peróxido de hidrógeno (B) y como variable de respuesta la DQO.

En la Figura 5.3 se observa el análisis estadístico mediante el diagrama de Pareto del análisis de varianza (ANOVA) aplicado DDEAA3, en este caso, los factores A y B tienen un efecto significativo en la variable de respuesta, debido a que poseen un valor-P menor que 0,05. Para este análisis estadístico también se determinaron los supuestos del análisis de varianza (ANOVA) como la normalidad mediante la el test de Shapiro-Wilk, arrojando como resultados que no se puede rechazar la idea que los datos describen una distribución normal, el supuesto de independencia los datos se analizó mediante el test de Durbin-Watson, afirmando 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. Se verificó el ajuste del modelo mediante el análisis estadístico de varianza (R^2 ajustado: 91, 02 %).

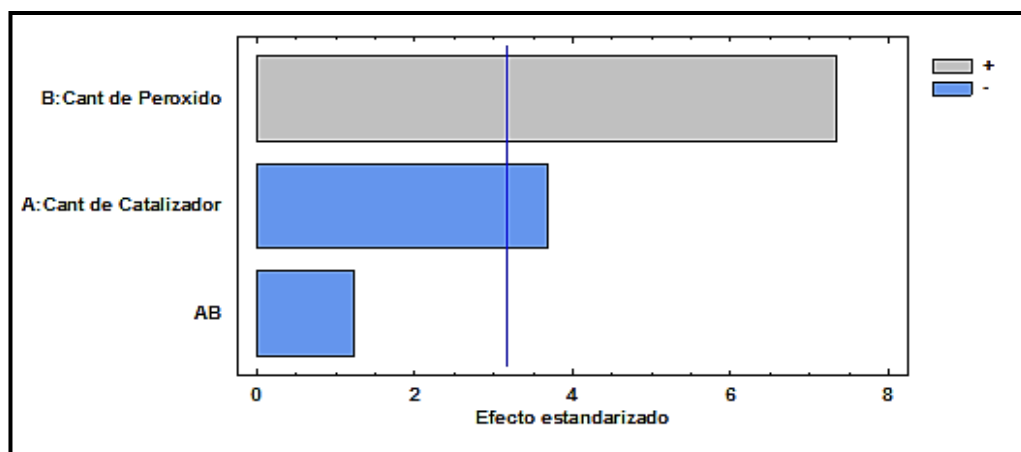


Figura 5.3 Diagrama de Pareto para la ANOVA del DDEAA3 para la DQO

Para este DDE el promedio de la reducción de la DQO está alrededor de los 1900 mg/L con una desviación estándar de 193 mg/L y una variabilidad de la respuesta de 10,1 %. Como se observa en la Figura 5.3, se puede notar que en este diseño experimental se destaca el efecto principal que tiene el factor B en la variable de respuesta, también se observa el efecto que tiene el factor A en la reducción de la DQO, mostrando que dichos factores presentan una significancia estadística para la variable de respuesta. La interacción doble entre B (H₂O₂) y A (catalizador) resultó no ser significativa.

En la Figura 5.4 se puede observar la superficie de respuesta estimada para la DQO, notándose una inclinación de la superficie, permitiendo aproximar al menor punto de la red para la variable cantidad de H₂O₂ en el menor valor (-1) como región de mejor rendimiento para la respuesta de DQO, y para la variable cantidad de catalizador en el mayor valor (1), cantidad que permitió lograr una disminución de la superficie de respuesta estimada para DQO cercano a los 1700 mg de O₂/L.

Lo anterior permite sugerir que disminuyendo la cantidad de la primera variable y aumentando la cantidad de la segunda variable, se pudiese tener un mejor desempeño del diseño experimental. El modelo matemático que mejor representa el comportamiento del sistema con un ajuste del 91,02% es la Ecuación 5.3:

$$\text{DQO} = 1900,0 - 75,0 * \text{Cant de Catalizador} + 75,0 * \text{Cant de Peróxido} + 50,0 * \text{Cant de Catalizador} * \text{Cant de Peróxido} \quad (5.3)$$

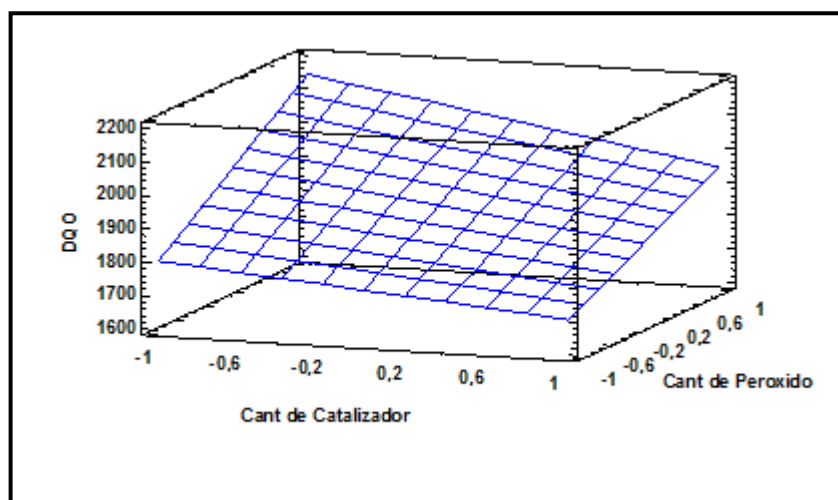


Figura 5.4 Superficie de respuesta estimada para la variable de respuesta DQO en el DDEAA3.

El diseño de experimento DDEAA3 permitió combinar técnicas de oxidación avanzada de tipo no fotoquímico (a) con los fotoquímicos (b). En la primera fase (a) se logró eliminar gran parte del olor característico de H_2S en la muestra, además la suspensión se tornó de color amarillo claro. La segunda fase de la reacción fue fotoquímica (b) de tipo fotoFenton y fotocatalisis, donde la suspensión cambió a pardo oscuro y al mismo tiempo ocurrió un incremento de la temperatura (entre 48 y 52 °C a exposición solar). Posteriormente, la reacción comenzó a aclarar para dar un color rojizo característico del LR. El color pardo oscuro generado inicialmente en la fotorreacción puede deberse a la presencia de compuestos intermediarios que se degradan a compuestos oxidados orgánicos (Ramos, y Jiménez, 2016; López-Ojeda et al., 2011).

En la Tabla 5.5 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 de las reacciones entre 2 a 3 con ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 5%, se inició la reacción y se observó un leve incremento del pH en las

reacciones tipo Fenton (a), esto pudo deberse a la influencia del catalizador que en suspensión se encuentra a pH 8, sin embargo esto no impide la degradación de los compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el agua agria (Wu, Hu, y Yue, 2005). En las reacciones fotoquímicas (b) luego del ajuste inicial de la reacción, esta variable tiende a disminuir debido a la generación de los ácidos carboxílicos formados en la degradación de las compuestos orgánicos, disminuyendo el pH en la reacción, sirviendo como un indicador in situ del éxito del POA (Ramos y Jiménez, 2016).

La conductividad en las reacciones consecutivas 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) y a 65,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para las reacciones fotoquímicas (b). Este incremento puede deberse a la formación de sulfatos, cuando el azufre asociado a los compuestos orgánicos es liberado y al mismo tiempo oxidado para formar sulfatos en la disolución (Salas, 2005). El incremento de la conductividad entre los procesos no fotoquímicos y fotoquímicos es más de un 50%.

En la Tabla 5.5 se observa como la cantidad de H_2O_2 remanente en la reacción (a) queda en menor proporción, ya que al inicio de la reacción la demanda de radicales es mayor, debido a la concentración inicial de materia orgánica e inorgánica (Castro-Peña, y Durán-Herrera, 2014). En las reacciones (b) el incremento del H_2O_2 remanente es debido a que la mayor cantidad de radicales y fue consumida en la primera fase de la reacción, quedando en exceso la cantidad de H_2O_2 , influyendo esto en la oxidación incompleta, debido a las reacciones inhibitorias y competitivas entre los radicales libres generados, a partir de la descomposición del H_2O_2 en la reacción (b).

Tabla 5.5 Diseño de experimento factorial 2^2 con una réplica (DDEAA3) para la degradación del agua agria en proceso no fotoquímico (a) y proceso fotoquímico (b) con

lodo rojo como catalizador, utilizando radiación solar.

Corridas y Códigos	pH inicial $\pm 0,01$	pH final $\pm 0,01$	Conduct $\pm 0,1$ $\mu\text{S}/\text{cm}$	[H ₂ O ₂] g/L $\pm 0,01$	DQO ± 1 Ppm	Reducción de la DQO $\pm 0,01$ %	TPH $\pm 0,001$ ppm	Reducción de los TPH $\pm 0,01$ %	Relación DQO:[H ₂ O ₂]
1(-1,1) a	2,10	3,13	35,7	12,50	3400	81,21	0,086	99,92	1:0,69
b	2,00	1,50	65,5	45,76	1800	90,05	0,000	100,00	1:2,52
2(-1,-1) a	2,08	2,70	34,5	17,69	2300	87,29	0,080	99,91	1:0,97
b	2,04	1,49	61,0	82,02	2100	88,39	0,002	99,99	1: 4,53
3(1,1) a	2,02	2,10	34,5	14,66	3500	80,66	0,090	90,90	1:0,80
b	1,99	1,58	65,5	64,70	1900	89,50	0,000	100,00	1:3,57
4(1,-1) a	2,08	2,50	32,4	14,67	3500	80,66	0,078	99,92	1:0,81
b	2,00	1,65	66,5	38,87	1600	91,16	0,000	100,00	1:2,14
5(-1,-1) a	2,03	2,12	39,7	14,67	3300	81,76	0,086	99,92	1: 0,81
b	2,03	1,55	64,5	43,31	1800	90,05	0,000	100,00	1:2,39
6(-1,1) a	2,06	2,64	33,2	18,71	2600	85,63	0,080	99,91	1:1,03
b	2,00	1,46	62,1	79,30	2200	87,84	0,002	99,99	1:4,38
7(1,1) a	2,00	2,15	33,9	14,60	3400	81,21	0,086	99,92	1:0,80
b	2,05	1,55	65,7	64,58	2000	88,95	0,000	100,00	1: 3,56
8(1,-1) a	2,08	2,45	31,9	14,65	3400	81,21	0,080	99,91	1:0,80
b	2,01	1,49	66,7	40,20	1800	90,05	0,000	100,00	1:2,20

El H₂O₂ remanente en las reacciones 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. En las reacciones (a) ocurre una disminución importante de la concentración inicial de la DOQ de 18100 mg/L hasta un promedio de 3300 mg/L, es decir, una reducción del 80 % aproximadamente, lo cual supera los resultados obtenidos por Maha *et al* (2012), que con esta técnica alcanzaron el 50% para aguas industriales petroleras. En la Tabla 5.5 se puede observar los resultados obtenidos de las reacciones fotoquímicas, obteniendo una disminución de la DQO en un 88%, alcanzado valores de 1600 mg/L con una disminución de 91,16% en la mejor corrida experimental (4), esto debido a que los POA de tipo fotoquímico, permiten una mayor formación de radicales libres y por ende una mayor oxidación de los compuestos orgánicas e inorgánicas (Galbičková *et al.*, 2014).

Un aporte importante en la descontaminación de efluentes petroleros es la eliminación de la cantidad de TPH presente. Como se puede observar en la Tabla 5.5, los valores de TPH logran ser removidos en la reacción (a) en un 99,9 % en promedio, pero en las reacciones (b) la remoción fue de un 100%, siendo estos procesos totalmente efectivos en la eliminación de este tipo de contaminación particular de las aguas industriales petroleras. La relación entre la cantidad de DQO y la concentración de H₂O₂ inicial (DQO:H₂O₂) fue de 1:5,5 en la corrida 4 correspondiendo con las proporciones experimentales para aguas agrias probadas por Gimaraes *et al* (2012). En estas relaciones DQO:H₂O₂, se puede observar como la cantidad de H₂O₂ en las reacciones (a) es baja debido al consumo de este reactivo en la primera fase de la reacción coincidiendo con la etapa de mayor oxidación, pero en las reacciones (b) la relación entre la DQO y el H₂O₂ remanente se incrementa, debido a que queda H₂O₂ sin reaccionar.

El montaje del DDEAA3 contempló la aplicación de POA de tipo no fotoquímico como el tipo Fenton y los de tipo fotoquímicos como la tipo fotoFenton y la fotocatalisis, dando como resultados una disminución promedio de 88,9 % de los valores iniciales de DQO y un 100% en la disminución de TPH. Lo que permite afirmar que las técnicas de oxidación aplicadas de forma combinada, son capaces 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, garantizando la hidratación y la solubilidad parcial de la hematita presente en el LR (Jang *et al.*, 2007). Al mismo tiempo la cantidad de óxido de titanio en fase cristalina de anatasa, el óxido de manganeso permitieron intervenir en la reacción en forma de catalizadores semiconductores con activación de luz solar (Hoffman *et al.* ,1995), desarrollando la fotocatalisis solar en el sistema. El tiempo de la reacción también juega un papel importante, debido a que garantiza la eliminación total de los contaminantes del efluente.

Una vez aplicado el primer diseño de experimento DDEAA3 con dos técnicas de oxidación avanzada combinada, se llevó a cabo un segundo diseño de experimentos factorial 2² con

dos puntos al centro (DDEAA4) que permitió simplificar los pasos del anterior diseño y solo aplicar al agua agria un POA de tipo fotoquímico.

En el Figura 5.5 se observa el diagrama de Pareto para el ANOVA aplicado al DDEAA4, donde se pueden observar las variables de entrada: cantidad de catalizador (A) y cantidad de H₂O₂ (B). Luego de aplicar a los datos el análisis estadístico del ANOVA, se obtuvo como resultado que la interacción doble (AB) es significativo debido a que sobrepasa la línea de significancia estadística, 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 catalizador (A) tiene significancia como efecto principal sobre la variable de respuesta, y la cantidad de H₂O₂ (B) no logró ser significativa para el diseño aplicado.

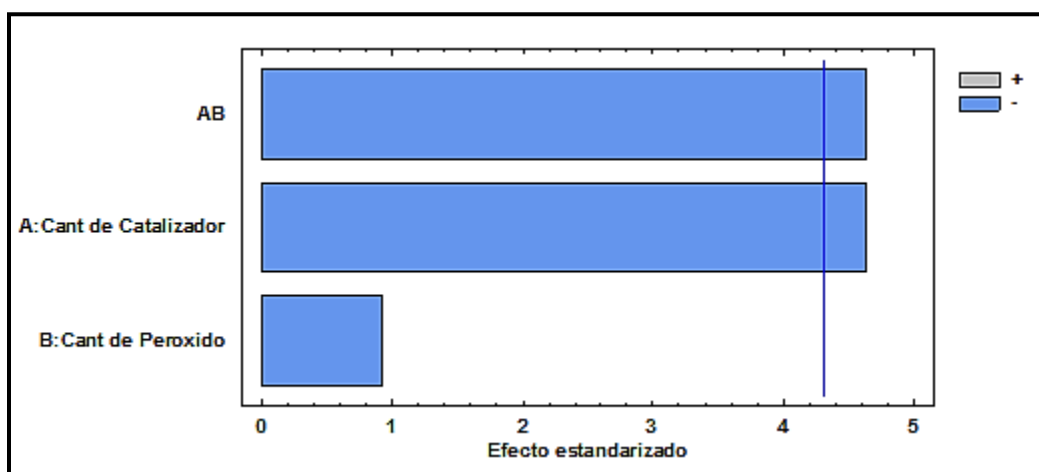


Figura 5.5 Diagrama de Pareto estandarizado para DQO para el DDEAA4

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. Por lo que el modelo estadístico aplicado cumple con los supuestos de la ANOVA. Se verificó el ajuste

del modelo mediante el análisis estadístico de varianza (R^2 ajustado: 89,06 %). Este diseño experimental presenta un promedio de la variable de respuesta de 2266 mg/L con una desviación estándar de 54 mg/L de la DQO.

En la Figura 5.6 se puede ver la superficie de respuesta estimada del DDEAA4, resultando la mejor región experimental es el vértice más bajo de la red. Para la variable cantidad de H_2O_2 , una mayor cantidad (código 1) es el valor de la mejor región de reducción para la respuesta de la DQO, al igual que para la variable cantidad de catalizador. Lo anterior permite sugerir, que los valores tomados por estos códigos experimentales, se encuentran los mejores niveles para la disminución significativa de la variable DQO a 2000 mg de O_2/L . El modelo matemático (Ecuación 5.4) que mejor representa el comportamiento del sistema con un ajuste del 89,06 % es el siguiente:

$$DQO = 2266,67 - 125,0 * \text{Cant de Catalizador} - 25,0 * \text{Cant de Peróxido} - 125,0 * \text{Cant de Catalizador} * \text{Cant de Peróxido} \quad (5.4)$$

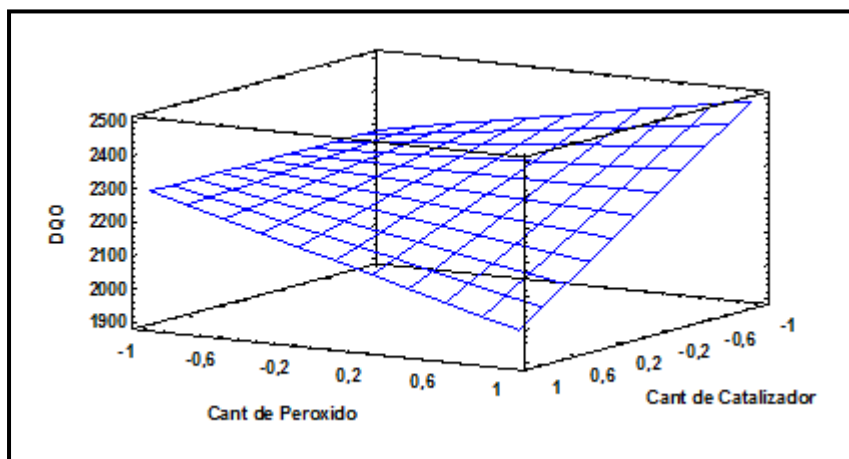


Figura 5.6 Superficie de respuesta estimada DQO para el DDEAA4

En la Tabla 5.6 donde se muestran los datos obtenidos del DDEAA4, se observa que la variación del pH tiene una disminución por debajo del ajuste realizado con H_2SO_4 , lo anterior se debe a que en las reacciones de tipo fotoquímicas la oxidación de los

compuestos orgánicas es en la mayoría de los casos hasta ácidos carboxílicos, generando un aumento de la acidez de la disolución, lo cual justifica la disminución del pH en el sistema.

Tabla 5.6 Diseño de experimento factorial 2^2 con dos puntos al centro (DDEAA4), para la degradación del agua agria en POA con lodo rojo como catalizador utilizando radiación solar.

Corridas y códigos	pH I $\pm 0,01$	pH F $\pm 0,01$	Conduct $\pm 0,1$ $\mu\text{S}/\text{Cm}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ $\pm 0,01$ g/L	DQO ± 1 Ppm	Reducción de la DQO $\pm 0,01\%$	TPH $\pm 0,001$ Ppm	Reducción de los TPH $\pm 0,01\%$	Relación DQO : $[\text{H}_2\text{O}_2]$
1 (-1,-1)	2,05	1,60	62,9	17,60	2300	87,29	0,040	99,95	1:0,97
2 (-1,1)	2,08	1,59	59,3	22,01	2500	86,18	0,080	99,91	1: 1,21
3 (1,-1)	2,00	1,66	64,3	14,67	2300	87,29	0,000	100,00	1: 0,81
4(1,1)	1,99	1,60	64,5	18,99	2000	88,95	0,000	100,00	1:1,04
5(0,0)	2,08	1,62	63,7	17,69	2300	87,29	0,000	100,00	1: 0,97
6(0,0)	2,06	1,60	63,8	17,51	2200	86,18	0,000	100,00	1:0,96

En la Tabla 5.6 se puede observar cómo los valores de la conductividad y de la salinidad se elevan con respecto a la conductividad del agua agria inicial (Tabla 5.3). Lo anterior se debe a que se obtienen mayores niveles de oxidación inorgánica (aniones presentes en el efluente) en los procesos fotoquímicos. Los compuestos inorgánicos en el agua agria están relacionados a la cantidad de sulfuros presentes en el petróleo y que son sorbidos en el vapor del proceso de refinación, encontrándose disponibles para ser oxidados motivado a la presencia de radicales libres en el medio acuoso (Salas, 2005). La cantidad de sulfuro se incrementa debido a la liberación del mismo por parte de los compuestos tioles presentes en el agua industrial, lo cual explica el incremento de la conductividad y por ende de la salinidad del agua oxidada (Colpas- Castillo, Tarón-Dunoyer, y Vásquez, 2017).

La concentración de H_2O_2 remanente en el agua oxidada disminuye, debido a que la reacción se lleva a cabo en un solo paso, logrando que el consumo de radicales sea más

eficiente. La concentración de H_2O_2 remanente en el medio va permitir la oxidación de compuestos orgánicas e inorgánicas una vez terminada la reacción.

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 (Figura 5.7). En la reacción fotoquímica se aplican dos técnicas simultáneas como el fotoFenton-like 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.



Figura 5.7 Agua agria tratada con procesos de oxidación avanzada utilizando radiación solar y lodo rojo como catalizador

Cuando se analiza las relaciones de DQO:H₂O₂, se puede observar que en la corrida 4 la relación es inicialmente de 1: 5,5 coincidiendo con lo expresado por Guimarães *et al* (2012) en un estudio de aguas agrias brasileñas, donde la relación DQO:H₂O₂ se encuentra entre 1:4 a 1:7. En las relaciones DQO:H₂O₂ remanente se puede ver en la Tabla 5.6 como la cantidad de H₂O₂ en las reacciones es baja, debido al consumo de este reactivo en el inicio de la reacción, coincidiendo con la etapa de mayor producción de radicales libres por la activación del catalizador y la fotólisis del H₂O₂ (Marquez,2015) logra de esta manera reducir los niveles de DQO y TPH alcanzados por el diseño experimental aplicado.

El montaje experimental permitió obtener valores de 2000 mg/L para la DQO y 0 mg/L en los TPH, lo cual implica que se tuvo su mejor resultado en la corrida 4 (Tabla 5.6), con un 88,95 % de reducción para la primera y un 100 % para la otra variable. Esto se debe a que la aplicación de los POA solar, utilizando como catalizador el LR dio importantes resultados bajo las condiciones experimentales aplicadas. Según Jang *et al* (2007), el ajuste de pH juega un papel importante en la especiación de la hematita, permitiendo la hidratación y la dilución, forme un complejo de transferencia de carga ligando-metal permitiendo dar lugar a la reacción fotoFenton-like (Malato *et al.*, 2009; Ramos, 2018), logrando que se forme un complejo que tiene una absorbancia en el espectro electromagnético visible alrededor de 580 nm (Ramos & Jiménez, 2016). Adicionalmente, el LRS400 permite que los óxidos tipo 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 280 y 400 nm para la anatasa, y entre 260 y 290 nm para la hematita, ocurriendo así la óxido-reducción en medio acuoso generando radicales en presencia del agente oxidante (Hoffman *et al.*,1995; Garcés-Giraldo, Mejía-Franco, y Santamaría-Arango, 2004). Esta diversidad de compuestos que absorben a diferentes longitudes de ondas del espectro electromagnético solar, es el motivo por el cual se realizó las reacciones utilizando radiación solar, arrojando como resultados en la medición *in situ* de 5,01 KW/m² día en la zona de alta montaña.

En la Tabla 5.7 se puede apreciar los resultados de la CI para diferentes aniones y el

Muestra	S ⁻² ±0,1 ppm	Cl ⁻ ±9 ppm	NO ₃ ⁻ ±1 ppm	PO ₄ ⁻³ ±1 ppm	SO ₄ ⁻² ±0,30 %
DDEAA3 No FQ	< 1	86	< 100	< 100	2,04
DDEAA3 FQ	< 1	87	< 100	< 100	3,70
DDEAA4 FQ	< 1	87	< 100	< 100	3,70

método de Morh, para cloruros realizada a los mejores resultados de los diseños experimentales aplicados a las aguas agrias. Es importante apreciar en los resultados que la concentración de cloruros luego de los POA es cercana a los valores del agua agria sin tratar. En la determinación de cloruros en las aguas agrias fue de 86 ppm, y cuando observamos los valores arrojados después de la aplicación de los POA, observamos que los valores solo se desvían poco del valor inicial, resultando para los procesos no fotoquímicos valores de 86 ppm y para las reacciones fotoquímicas del DDEAA3 y del proceso DDEAA4 de 87 ppm.

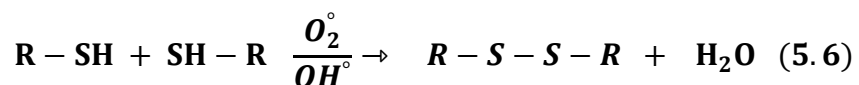
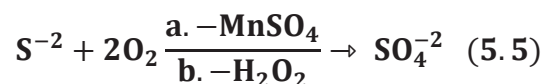
Este incremento pudiese deberse al contenido presente en las aguas agrias de restos de aguas de formación (Pírela *et al.*, 2012), o de sales binarias presentes en el crudo que fueron sorbidas por el agua agria, luego del proceso de desalación aplicado a los CP y XP, para poder desarrollar el proceso de refinación (Ramírez,2010).

Tabla 5.7 Cromatografía iónica para los mejores resultados del DDEAA3 y DDEAA4.

En la Tabla 5.7 se puede observar cómo la concentración de sulfatos se incrementa y la concentración de sulfuros disminuye luego del POA. El petróleo de la FPO contiene un alto contenido de azufre asociado a su estructura orgánica, además del contenido de este compuesto en la fase inorgánica del yacimiento (roca) (Alboudwarej *et al.*, 2006). Estas son las fuentes de azufre responsables del contenido de S⁻² (sulfuro) en el petróleo, que cuando se inicia las reacciones de HDT este sufre una HDS para producir hidrocarburos y H₂S, que

es sorbido en el agua. Con la aplicación del POA de tipo fotoquímico el S⁻² es oxidado hasta el sulfato (SO₄⁻²) en un 99,99%, siendo el sulfato una sal más inocua que el sulfuro (Ecuación 5.5). Esta reacción se lleva a cabo debido al contenido de manganeso (Mn) que contiene el catalizador y cuando es ajustado el pH de reacción con H₂SO₄, lo que incorpora 989 mg/L de sulfato a la disolución, permitiendo la reacción para formar sulfato de manganeso, una especie probada para la oxidación de sulfuros en la industria minera (Salas, 2005).

Por su parte, la presencia de H₂O₂ en el medio proporciona un alto contenido de oxígeno, que permite llevar a cabo la reacción de oxidación inorgánica del azufre. 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 sulfuros, disulfuros, tioles y tiofenos simples y complejos (Castro *et al.*, 2019). 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 compuestos orgánicos azufrados como los tioles, los cuales generan disulfuros (Ecuación 5.6), que luego pueden ser oxidados por completo hasta obtener sulfatos en fase acuosa.



Compuestos generados en el proceso de oxidación avanzada aplicado a las aguas agrias petroleras

En la Tabla 5.8 se observan los compuestos orgánicos identificados como resultado de la reacción tipo Fenton la presencia de fenol y alcoholes, debido a la oxidación incompleta de las sustancias presentes en el agua agria (Montes, 2014). En las reacciones Fenton-like la generación de radicales libres va depender de la acción catalítica del LR. También se puede

observar en la Tabla, la generación de azufre elemental formado a partir del sulfuro férrico en medio ácido, esto debido a la posible sorción del azufre en el catalizador que se ve favorecido por el medio para producir sulfato ferroso y azufre elemental (Hinojosa, 2002).

Cuando observamos en la Tabla 5.8 la reacción fotoquímica, podemos apreciar que la oxidación de los compuestos aromáticos a carbonilo continúan incompletas, debido a la presencia de p-cresol en la post-reacción DDEAA3. Esto se debe a que la reacción se lleva a cabo en dos etapas de dos horas cada uno, por lo que la generación de radicales libres en ambos lapsos de tiempo no es suficiente para degradar la gran cantidad de materia orgánica presente, haciendo que se formen radicales orgánicos complejos (Montes, 2014). Al mismo tiempo, las reacciones competitivas e inhibitorias que se llevan a cabo por el exceso del H₂O₂, no permite la eficiente generación de radicales libres OH• (Rodríguez, Botelho, y Cleto, 2008).

Tabla 5.8 Determinación de compuestos orgánicos en mezclas complejas por GC/MS para muestras de los DDEAA3 y DDEAA4.

Procedencia de la muestra	Grupo funcional	Compuestos	Tiempo de retención (min)	Coincidencia espectral
DDEAA3 tipo Fenton	Aromáticos	Fenol	2,715	81
	Alcoholes	Metanol	0,687	90
	Ácidos	Ácido acético	0,806	91
	Carboxílicos			
	Inorgánicos	Azufre (S ₈)	17,430	88
	Nitrogenado	Octahidroindolizina	1,998	-
DDEAA3 Fotoquímica	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	Ácido	19,357	84
	Carboxílicos	octadecanoico		

DDEAA4 Fotoquímica	Nitrogenados	Octahidroindolizina	26,015	-
	Carbonilo	2,5-Hexanodiona	1,731	91
		Ácido propanoico	0,918	86
	Ácidos Carboxílicos	Ácido acético	0,812	94
		Nitrogenado	Octahidroindolizina	1,997

La reacción fotoquímica DDEAA3 también logró la degradación completa de algunos compuestos orgánicos, debido a que se detectó en la muestra la presencia de ácidos carboxílicos, lo cual indica la degradación y la posible mineralización de otros compuestos orgánicos presentes. En la Tabla 5.8 se observa la oxidación fotoquímica DDEAA4, donde la reacción fue más eficiente en la oxidación de los compuestos orgánicos a carbonilo y a ácidos carboxílicos, logrando de esta manera transformar las sustancias presentes en la muestra en materia orgánica degradable y mineralizable para el tiempo de reacción diseñado (Vieira, Gonçalves, y Gomes, 2016; Poyatos *et al.*, 2010).

Adicionalmente se pudo observar en la Tabla 5.8 que hay un compuesto que comparten las tres reacciones aplicadas y es con respecto a los compuestos nitrogenados presentes en la muestras. Este compuesto es la octahidroindolizina, el cual pudo haberse formado a partir de compuestos orgánicos nitrogenados mediante la vía fotociclización reductiva (Hjelmgaard *et al.*, 2007). Otra ruta es mediante la técnica metátesis de cierre de anillo carbonilo-olefina catalizada mediante cloruro férrico u óxido de titanio en presencia de 1,2-dicloroetano a bajas temperaturas, se pudiese formar el compuesto (Ma *et al.*, 2016).

Metales y especies de azufre presentes en el agua agria fototratada

En la Tabla 5.9 se observa la cantidad de metales presentes que fueron determinados mediante ICP en el agua agria tratada mediante POA, donde se observó que la concentración de los metales de transición como el níquel (Ni), vanadio (V), molibdeno (Mo) y cobre (Cu) es de 1 ppm. Adicionalmente se obtuvo el contenido de metales característicos asociados al petróleo venezolano de la FPO como el V, Mn y Fe (González y Núñez, 2008). También se determinó que existe una cantidad de metales alcalinos y

alcalinotérreos típicos de la litología de la zona, y de la composición de sales presentes en

Determinación de metales	Determinación de compuestos de azufre
--------------------------	---------------------------------------

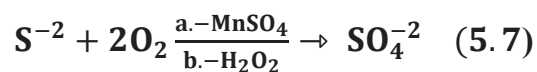
las aguas connatas como el K, Na, Ca y Mg, como demostró Castro *et al.*, (2019). La cantidad de metales presentes en los lodos rojos también realizarán su aporte en el agua tratada, entre ellos están el Na, K, Ca, Fe, Mn entre otros, lo cual pudiese explicar el incremento de algunos elementos en el agua agria tratada.

El incremento en la cantidad de metales en el efluente tratado es debido a la lixiviación del Fe y el Mn por la disminución del pH, como se observa en la Tabla 5.9, que en el mejor resultado del DDE el pH bajó a 1,70 permitiendo la lixiviación de los óxidos antes mencionadas, incrementando la concentración a 56 ppm para el hierro y 45 para el Mn. En la réplica del experimento los valores de lixiviación fueron cercanos para los metales. De la misma manera se tiene la comparación con la reacción tipo Fenton, en este proceso la lixiviación de los metales es mayor, llegando a alcanzar valores por encima de los valores de concentración de Fe y Mn superior a los procesos fotoquímicos, Esto debido a que en los procesos ocurre un efecto protector por el complejo metal-peróxido (Martínez *et al.*, 2005; Ramos, 2018).

Tabla 5.9 Metales y compuestos de azufre presentes en las aguas agrias tratadas.

Muestra de efluente	Ni,V, Mo,Cu ± 0,05 mg/L	Na ± 0,05 mg/L	K ± 0,05 mg/L	Mg ± 0,05 mg/L	Ca ± 0,05 mg/L	Fe ± 0,05 mg/L	Mn ± 0,05 mg/L	S ⁻² ±0,1 mg/L	SO ₄ ⁻² ±0,30 %
Agua agria	1	142,00	512,00	3,96	5,26	1,00	1,00	24000	1,20
FQ(4)	1	311,00	540,00	4,77	120,00	56,00	45,00	< 1	3,70
Tipo Fenton 4	1	149,00	594,00	3,99	72,80	63,00	55,20	< 1	2,04
Rep FQ4	1	309,00	539,00	4,85	118,00	57,00	44,00	< 1	3,70

En la Tabla 5.9 se puede observar en la sección de determinación de compuestos de azufre como la concentración de sulfatos se incrementa y la concentración de sulfuros disminuye luego del POA . El petróleo de la FPO contiene azufre asociado a su estructura orgánica, además del contenido de este compuesto en la fase inorgánica del yacimiento (roca) (Alboudwarej *et al.* 2006). Después del proceso de fotooxidación la reacción permitió llevar el sulfuro hasta sulfato en un 99,99 %, esto pudo haber ocurrido directamente por acción catalítica del Mn o por sorción de sulfuro por parte ion Fe⁺³ presente en el catalizador. Esta reacción catalítica se lleva a cabo por el contenido de Mn en el LR, que cuando es ajustado el pH con H₂SO₄, se incorpora 989 mg/L de sulfato a la disolución, permitiendo la reacción formar sulfato de manganeso, una especie promotora probada para la oxidación de sulfuros en la industria minera (Salas, 2005). Por su parte la presencia de H₂O₂ en el medio, proporciona un alto contenido de oxígeno, que permite llevar a cabo la reacción de oxidación inorgánica del azufre (Ecuación 5.7). 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 sulfuros, disulfuros, tioles y tiofenos simples y complejos (Castro *et al.*, 2019).



El lodo rojo activado como catalizador heterogéneo en los POA

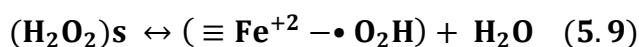
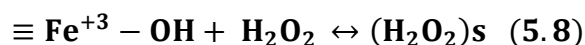
En la Tabla 5.10 se observan los resultados obtenidos específicamente en la corrida 4 (FQ4), donde se pudo obtener un pH de 1,70 con una disminución de la concentración de

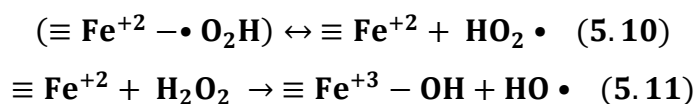
DQO en un 88,95 % y para la concentración de TPH del 100%, para esta corrida la concentración de H₂O₂ remanente fue de 18,99 g/L y la lixiviación del hierro fue de 3,11%. En la reacción tipo Fenton se observa cómo la degradación de DQO y TPH, es menor que en los procesos fotoquímicos, permitiendo esto una menor generación de lixiviado, al mismo tiempo que se observa una mayor concentración de H₂O₂ remanente en el efluente tratado.

Tabla 5.10 Valores para el mejor resultado del diseño de experimento aplicado con lixiviado de hierro, replica y Fenton-like.

Muestra	pH final ±0,01	DQO ±1 ppm	[H₂O₂] ± 0,01 g/L	DQO ±0,01 %	TPH ±0,001 Ppm	TPH ±0,01 %	Hierro Lixiviado ±0,01 %
Agua agria	-	18100	-	-	99,000	-	-
FQ4	1,70	2000	18,99	88,95	0,000	100,00	3,11
Tipo Fenton 4	2,50	3500	38,87	80,66	0,079	99,92	3,77
Rep FQ4	1,73	1900	17,68	89,50	0,000	100,00	3,16

Cuando se realiza la réplica de esta corrida (Rep FQ4), se obtienen valores similares a los obtenidos inicialmente con una reducción de la concentración de la DQO en 89,50% y de la TPH en 100%, demostrando que los resultados obtenidos tienen reproducibilidad, y esta propiedad también se obtuvo en los valores de lixiviación de Fe en la fotorreacción con un 3,16 %, resultando en valores bajos de lixiviación de Fe. Lo anterior se explica debido al efecto protector por la formación de complejos entre el metal-H₂O₂ según Ramos (2017), Martínez *et al.*, (2004) y Ríos-Enríquez *et al.*, (2003), los investigadores afirman que a mayor concentración de H₂O₂ se obtiene un menor lixiviado de hierro, ya que complejo hierro-hidroperoxil (hidroperoxo-hierro III) previene la lixiviación fotoinducida por la radiación UV-visible. Lo anteriormente lo explican Martínez *et al.*, (2004) y Ramos (2017) mediante las ecuaciones de la 5.8 hasta la 5.11:





En las ecuaciones se muestra que en presencia de Fe^{+3} y H_2O_2 , la lixiviación de hierro muestra una tendencia decreciente cuando aumenta la concentración de oxidante.

Este comportamiento de menor lixiviación de metales para condiciones oxidantes más fuertes, parece ser diferente al que muestra el Fenton- like heterogéneo, que en reacciones de condiciones semejantes a las reacciones fotoquímicas en el que se observó una mayor lixiviación a altas concentraciones de H_2O_2 (Martínez *et al.*, 2004, Walling y Goosen 1973). La descomposición catalítica del H_2O_2 sobre los óxidos de hierro se basa en la formación de complejos de H_2O_2 con sitios activos de Fe^{+3} en la superficie del catalizador, después de una serie de reacciones en las que este complejo de superficie metálica sufre diferentes estados electrónicamente excitados que permiten la disociación en el radical peróxido, (Lin y Gurol, 1998).

Los sitios reducidos de hierro (II) pueden reaccionar con H_2O_2 para regenerar el hierro (III) oxidándolo nuevamente (Ecuación 5.11). Este mecanismo permite la disminución de la lixiviación de Fe, para altas concentraciones del agente oxidante debido al efecto de blindaje del metal, formando complejos con el $\text{HO}_2 \bullet$ que evitan la lixiviación fotoinducida por irradiación UV-vis. Los autores Ríos- Enríquez *et al.*, (2003) también han propuesto la hipótesis de lixiviación de Fe^{+2} a partir de catalizadores que contienen Fe^{+3} , como resultado de la reducción fotoquímica del Fe^{+3} acumulado en la fase acuosa a menos que se vuelva a oxidar por un exceso de H_2O_2 .

Sorción de carbono elemental del lodo rojo activado

En la Tabla 5.11 se observan las concentraciones de carbono elemental que contiene el catalizador el cual es LRS400, empleado para los POA utilizando radiación solar, este material activado tiene la capacidad de comportarse como un catalizador con actividad

fotoquímica y fotocatalítica, debido a que contiene compuestos de óxido férrico, óxido de titanio y óxido de manganeso, que tienen comprobada actividad catalítica. Según autores como Bathnagar *et al.* (2011) el LR puede comportarse como un sorbente de metales pesados, compuestos orgánicos e inorgánicos. Antes de los procesos de oxidación se analizó el contenido de carbono elemental en el catalizador LRS400, arrojando valores que confirman la presencia de este elemento con una concentración de 0,433 mg/L en el material, que se reporta en la Tabla 5.11. La presencia de carbonos puede deberse a la cantidad de carbonato presente en la cancrinita en el catalizador LRS400, determinada mediante el análisis de DRX.

Tabla 5.11 Concentración de carbono elemental determinados en el catalizador LRS 400 antes de la reacción y gastado en proceso de oxidación.

Muestra	Carbono elemental ± 0,002 mg/L	Carbono sorbido ± 0,02 mg/L	DQO por sorción de carbono ± 0,001 %
LRS400	0,433	-	-
FQ4	0,985	5,52	0,030
Tipo Fenton 4	0,995	5,62	0,031
Rep FQ4	0,859	4,26	0,023

En el catalizador gastado de la corrida fotoquímica 4 (FQ4), la concentración de carbono se elevó a 0,985, aumentando el carbono sorbido en el catalizador hasta 5,52 mg/L representando este valor una reducción de 0,030% en la DQO. Cuando se realiza una segunda determinación, se evidencia que la sorción de carbono en el catalizador fue de 4,26 ppm representando con respecto a la reducción de la DQO un 0,023%. El POA de tipo no fotoquímico como el Fenton-like permitió una sorción de carbono de 5,62 mg/L, siendo esta la reacción que permitió la mayor sorción de este elemento en el material, sin embargo, el aporte en la reducción de la DQO del agua agria por esta vía fue de 0,031 %.

Estos datos evidencian que la neutralización y la activación térmica del LR permiten funcionalizar el material potenciando su capacidad catalítica debido a la reconfiguración de

las fases cristalinas activas en la superficie del catalizador. Esto es que el LR neutralizado, presenta un punto de carga cero a pH 3 según Gupta *et al.*, (2003) por debajo de este pH el LR va presentar una mayor densidad de carga positiva y por encima de este valor va presentar un densidad de carga negativa, afectando las condiciones de sorción de los compuestos presentes en el agua agria, favoreciendo solo aquellas sustancias orgánicas que presenten a pH 2 una carga neutra o negativa, permitiendo que la mayoría de los compuestos presentes sean oxidadas debido a que los sitios activos son ocupados por el agente oxidante para la generación de radicales libres (Folgozo, 2015).

Caracterización del catalizador original, gastado y sólidos generados durante la fotorreacción

Los resultados de la DRX para las muestras del catalizador original (difractograma inferior color rojo, Figura 5.8), las estructuras cristalinas predominantes son: el cuarzo, la hematita, la boehmita y la anatasa, también está presente la cancrinita (Arteaga, 2015; Saputra *et al.*, 2012). Entre las principales fases cristalinas identificadas para el LRS400 (línea inferior de color rojo), se encuentra el cuarzo SiO_2 (COD: 01-087-2096), hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (COD:01-076-4579), anatasa TiO_2 (COD:01-075-2547), cancrinita $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3)(3\text{H}_3\text{O})$ (COD: 01-089-9099) y boehmita $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ (COD: 01-073-9095). Las que presentaron mayor señal en el difractograma, fueron aquellas que contienen Al en su estructura cristalina como la boehmita, otro de los componentes mayoritarios de los LR fue el Fe como la hematita (Fe_2O_3).

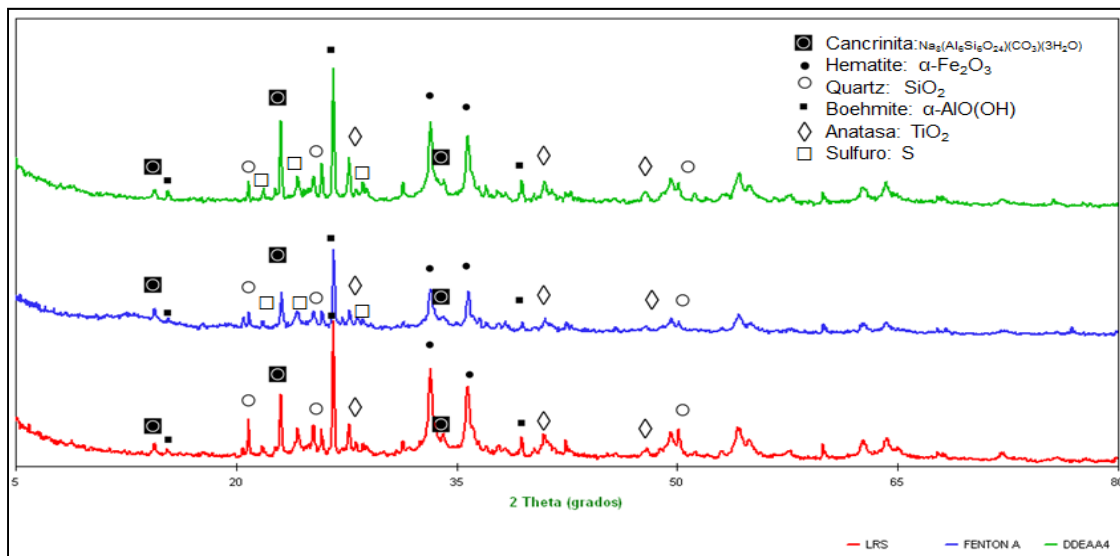


Figura 5.8 Composición mineralógica mediante difracción de rayos X del catalizador LRS400 (difractograma rojo); Fenton-like, (difractograma azul) se refiere al catalizador lodo rojo gastado mediante la técnica no fotoquímica (tipo Fenton 4); oxidación fotoquímica (difractograma verde) catalizador gastado en el proceso de oxidación avanzada (FQ4).

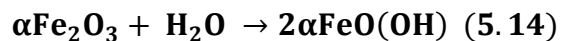
En la Figura 5.8 se observa en difractograma color azul del catalizador gastado mediante la técnica de oxidación tipo Fenton y en el difractograma color verde de la Figura 4.8, que las fases cristalinas presentes en el catalizador no sufren ninguna modificación cristalina, debido a las condiciones de los POA sin radiación y con radiación solar, lo que sí se evidencia en el análisis cristalográfico estos materiales gastados son las señales correspondiente al azufre (COD: 04-012-7311). Esto pudiese deberse a que una parte del contenido de H₂S disuelto en el agua agria, es sorbido por el catalizador debido a sus características químicas de alta reactividad y afinidad electrónica a un pH 2, cuando la densidad de cargas positivas es mayor permitiendo la afinidad con compuestos cargados negativamente a este pH como los sulfuros en el medio acuoso (Araujo y Vázquez, 2015). La remoción del sulfuro de hidrógeno (H₂S) puede ser a través de la adsorción, donde los materiales utilizados deben contener óxidos, óxidos hidratados o hidróxido de hierro. Los materiales utilizados fueron el Fe₂O₃ y el hidróxido de hierro Fe(OH)₃ en la superficie hidratada, los cuales capturan el sulfuro de hidrógeno, formando sulfuro de hierro y agua, ecuaciones (5.12 y 5.13). Las reacciones de formación del sulfuro de hierro para el óxido

son ligeramente endotérmicas, por lo que la temperatura del ambiente es suficiente para hacer posible la reacción de desulfuración (Torres-Calderón *et al.*, 2020). El sulfuro férrico en medio ácido tiende a formar sulfuro ferroso y azufre elemental (Hinojosa, 2002).



Durante el proceso de neutralización del agua agria tratada por POA fotoquímico se genera un sólido vitro-brillante de color pardo. Este material formado es un óxido de hierro hidratado ($2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$) en fase amorfa (García-Murillo, 1994). Este material se forma debido a la lixiviación del hierro III del catalizador a pH 2, conduciendo a una acumulación de Fe^{+3} en la disolución. Este hierro III comienza a precipitar en el proceso de neutralización, cuando el pH es cercano a 3 formando oxihidróxido de hierro (Zhang *et al.*, 2019; Salgado *et al.*, 2013).

La formación de este lodo férrico ocurre como resultado del proceso de hidroxilación de la hematita (grupo espacial romboédrico), que en proceso de hidratación se produce la formación de los grupos OH en la estructura y su posterior transformación estructural a la fase goethita (grupo espacial ortorrómbico), las Ecuaciones 5.14 y 5.15, describen la hidroxilación de la fase cristalina goethita y la fase amorfa limonita, respectivamente (Palacios *et al.*, 2012).



Entre las ventajas que tiene el POA fotoquímicos de tipo heterogéneo es la baja lixiviación del hierro, afectando lo menos posible el ciclo fotorredox $Fe^{+3} = Fe^{+2}$, por lo tanto presentan una baja producción de lodos de óxidos de hierro hidratados, permitiendo la eficiencia en la generación de radicales libres para la oxidación de los contaminantes

orgánicos e inorgánicos, garantizando la estabilidad del catalizador y su reutilización (Zhanget *al.*, 2019; Ganiyu *et al.*, 2018).

En la Figura 5.9 se presentan los espectros FTIR de los sólidos estudiados, el espectro de color negro (segunda línea descendente) que representa el catalizador original LRS400, coincidiendo con las bandas reportadas por López y Linares, (2018), en el espectro se aprecian las bandas correspondientes a la hematita entre 470 y 540 cm^{-1} , siendo las que corresponden a las observadas en 560 y 460 cm^{-1} en estos espectros (Arteaga 2015; López y Linares, 2018). En la región inferior a 1000 cm^{-1} , se observan bandas correspondientes a vibraciones de tensión de Si-Al-O, posiblemente asociados a la cancrinita presente como fase cristalina detectada en el LR, estas señales tienden a solapar las señales características del estiramiento O-Ti-O (Arteaga 2015; López y Linares, 2018).

Las bandas en 1410 y 1490 cm^{-1} , se deben a las flexiones del carbonato (Liu et al. 2011), mientras que las a 1585 y 1600 cm^{-1} se deben a flexiones del agua (Jankovic et al. 2013; Villacís-García *et al.*, 2015; Arteaga 2015; López y Linares, 2018;). En los espectros se presenta unas bandas entre 3000 y 3400 cm^{-1} , son estiramientos del OH, en especial aquellos asociados al aluminio, así como al agua de hidratación de la cancrinita (Jankovic *et al.*, 2013; Villacís-García *et al.*, 2015; Arteaga 2015; López y Linares, 2018).

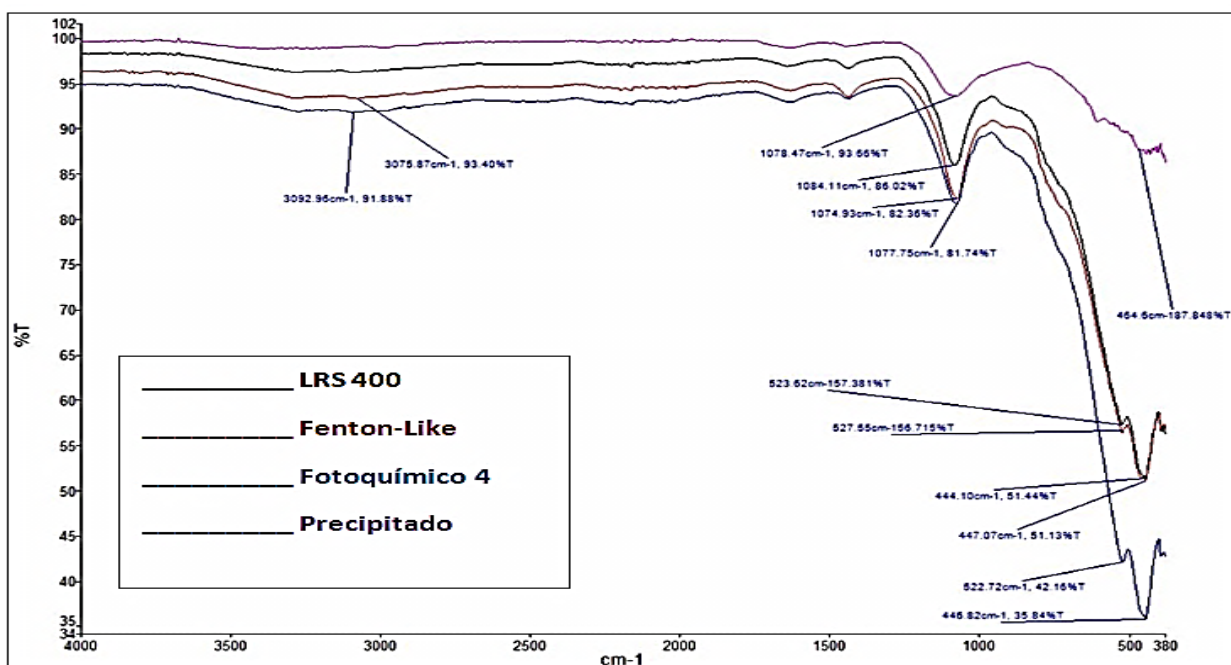


Figura 5.9 Los FTIR para los sólidos intervinientes en el proceso de oxidación avanzada

En el espectro FTIR del sólido gastado en la reacción no fotoquímica de tipo Fenton-like (color rojo) y el sólido del proceso fotoquímico (color azul), se observa una banda cerca de los 400 cm⁻¹ típicas del enlace Fe-S (Jin et al. 1984; Inaba y Kimura, 2004). Las bandas entre 444 y 527 cm⁻¹ son al estiramiento del enlace Fe-O característicos de la hematita, en esta zona pueden estar señales correspondientes a las sales terciarias tipo M_xSO₄ como: la tenardita (Na₂SO₄), anhidrita (CaSO₄), arcanita (K₂SO₄), yeso hemihidratado (CaSO₄.1/2 H₂O), yeso dihidratado (CaSO₄.2 H₂O) (Vásquez- Moreno y Blanco- Valera, 1981; García-Murillo, 1994). Lo cual explicaría que las líneas anteriores se expresen intensa para Fenton-Like, pero más intensa para el proceso fotoquímico. Las bandas entre 1074 y 1077 cm⁻¹, que pudiese corresponder a los estiramientos de los enlaces Si-Al-O y sulfóxidos C-SO-C y sulfatos, y a la tensión entre O-Ti-O (Silverstein *et al.*, 2005). En este espectro también se aprecia una tenue señal alrededor de los 1400 cm⁻¹ banda correspondiente al ion carbonato, o al enlace C-O (Silverstein *et al.*, 2005). De la misma manera se aprecia en el orden de los 1600 cm⁻¹ una señal de las vibraciones de flexión del agua, que puede proceder de la

hidratación de algunos de los compuestos del catalizador gastado, se observa el estiramiento entre 3075 y 3092 cm^{-1} del O-H característico del agua presente.

Con respecto al espectro del precipitado en el proceso de neutralización del POA solar, se pueden apreciar las señales del enlace Fe-O alrededor de 454 cm^{-1} . También se observa una señal intensa y ancha en la banda del 1078 cm^{-1} , que pudiese corresponder a los enlaces típicos de sulfóxidos C-SO-C y sulfatos, estos últimos que pudiesen precipitar debido al cambio de pH en la disolución (Castillo-López y Chávez-Pozo, 2016). Se aprecia una señal cercana al 1600 cm^{-1} , que pudiese deberse a la flexión del agua en el material y una señal en el orden de los 3000 cm^{-1} típica de los enlaces OH presente en el oxihidróxido de hierro.

CONCLUSIONES

El tratamiento de aguas agrias petroleras con aplicación de procesos de oxidación avanzada utilizando radiación solar y lodos rojos como catalizador, tiene una alta eficiencia en la oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el agua industrial, llevándolos incluso a la degradación y mineralización total. Adicionalmente, el tratamiento aplicado permitió la oxidación de los compuestos inorgánicos, principalmente al eliminar los sulfuros del medio acuoso y convertirlos en sulfatos con un rendimiento del 93,82 %, siendo los sulfuros de menor impacto ambiental y que hace manejable el efluente para la disposición en las plantas de tratamientos.

Cuando se compara el diseño de experimento combinado DDEAA3 de tipo Fenton y fotoquímico (tipo fotoFenton y fotocátalisis) en ambas se alcanza una degradación en TPH de 100% logrando llevar su concentración a 0 mg/L. La concentración de materia orgánica en las aguas agrias la reduce en 91,1% llevando hasta 1600 mg/L de la DQO. El diseño de experimento solo fotoquímico DDEAA4 (tipo fotoFenton y fotocátalisis), se desarrolla en un solo paso de reacción donde se expone de una vez a la materia orgánica e inorgánica a la oxidación y la radiación solar bajo las condiciones experimentales seleccionadas, logrando obtener en la mejor corrida 2000 mg/L de la DQO con un 88,95 % de reducción de la materia orgánica en las aguas agrias y un 100% de reducción de TPH (8 g/L de catalizador y 100 g/L de peróxido). Lo anteriormente expuesto coloca el DDEAA3 en un 2,15 % de rendimiento por encima del DDEAA4. Por lo que el diseño DDEAA4 presenta un mejor desarrollo experimental por su simplicidad y menor demanda energética y de reactivos. La presencia de manganeso en el lodo rojo y su combinación con ácido sulfúrico, permite la transformación del H_2S a sulfato en un 99,99 % por la acción catalítica del sulfato de manganeso. El incremento de la concentración de hierro en la post-reacción va promover la reacción por medio del complejo metal-carga-ligando típica de un tipo fotoFenton, esto debido al medio favorable generado por la protonación de la reacción. Los compuestos orgánicos identificadas en la reacción DDEAA4 son la de mayor estado de oxidación orgánica, logrando hasta ácidos carboxílicos y a su mineralización total.

La interacción entre el hierro del catalizador y la molécula del H_2O_2 , se incrementa a medida que se acidifica el medio de reacción, permitiendo el acercamiento entre los sitios activos del catalizador y el H_2O_2 para la producción de radicales oxidrilo. La disminución del pH tiene influencia en la lixiviación del hierro debido a que incrementa su concentración en el efluente tratado, obteniéndose un porcentaje de hierro de 3,26 % demostrando que la actividad de la reacción se lleva a cabo vía catálisis heterogénea en un 96,84%. Lo anterior se confirma en los estudios de sorción de carbono donde se comprobó que bajo las condiciones experimentales la reducción de la DQO y el TPH, se debe en un 99,86% a procesos catalíticos desarrollados por el lodo rojo activado.

Los compuestos orgánicos identificados en la reacción son las de mayor estado de oxidación orgánica, logrando el diseño experimental propuesto obtener el grupo carbonilo y ácidos carboxílicos de cadena corta, siendo estos compuestos de menor impacto ambiental que pudiesen ser asimilados por microorganismos en las plantas de tratamiento de aguas residuales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alboudwarej, H., Felix, J., Taylor, S., Badry, R., Bremner, C., Brough, B. y Beshry, M. (2006). La importancia del petróleo pesado. *Oilfield review*, 18(2), 38-58.

Amrani, A. (2014). Organosulfur compounds: molecular and isotopic evolution from biota to oil and gas. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 42, 733-768.

Araujo, A. G. T., & Vázquez, J. A. R. (2015). Técnicas para la disminución en la concentración de ácido sulfhídrico en el biogás. *Jóvenes en la Ciencia*, 1(2), 1449-1453.

Arteaga (2015) Evaluación de catalizadores Mo/lodos rojos modificado empleando diseño de experimento para el hidrotreatmento de corrientes LCO. Trabajo especial de grado. *Universidad de Carabobo*.

ASTM D 4658-03 (2002) Standard Test Method for Sulfide Ion in Water.

ASTM D5790-95 (2012) Standard Test Method for Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry.

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*, vol. 5 (3), pp. 37-60.

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.

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.

Castro-Peña, L., y Durán-Herrera, J. E. (2014). Degradación y decoloración de agua contaminada con colorantes textiles mediante procesos de oxidación avanzada. *Revista Tecnología en Marcha*, 27(2), pág-40.

Centro Nacional de Tecnología Química (2012) informe de prensa de gestión 2012. Recuperado de: [www. Cienciasguayana.com/2012/01/fonacit-destina-recursos-para.html](http://www.Cienciasguayana.com/2012/01/fonacit-destina-recursos-para.html).

Clemente (2010) aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamientos y reutilización de efluentes textiles. (Tesis doctoral), *Universidad Politécnica de Valencia*, España. Recuperado de: <https://riunet.upv.es/handle/10251/2241>

Colpas Castillo, F., Tarón Dunoyer, A., y Vasquez, Y. (2017). Capacidad de adsorción de plomo con intercambiadores catiónicos de carbón xantado. *Revista UDCA Actualidad & Divulgación Científica*, 20(2), 425-433.

Coronel-García, M. (2019). Síntesis y evaluación de catalizadores metálicos en suspensión para el hidrotratamiento de crudos pesados y extrapesados. (Tesis doctoral), *Instituto Tecnológico Nacional de México*, México. Recuperado de: <http://repositorio.tecnm.mx:8080/jspui/handle/123456789/216>

Damsté, J. S. S., Irene, W., Rijpstra, C., de Leeuw, J. W., & Schenck, P. A. (1988). Origin of organic sulphur compounds and sulphur-containing high molecular weight substances in sediments and immature crude oils. *Organic Geochemistry*, 13(4-6), 593-606.

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.

Folgozo, J (2015) Utilización de lodos rojos como absorbentes. (Tesis doctoral). Universidade da Coruña. España. Recuperado de: <https://ruc.udc.es/dspace/handle/2183/14828>

Gaceta Oficial 5245 3 (1998). Decreto 2635: Normas para el control y manejo de materiales y desechos peligrosos. Caracas, Republica de Venezuela. Recuperado de: <http://ley.tuabogado.com/leyes/normas/decreto-2635-normas-para-el-control-y-manejo-de-materiales-y-desechos-peligrosos-gaceta-5245-1998#gsc.tab=0>

Galarraga (2002) CVG-Bauxilum red mud neutralization. *Journal the materials, metals & metal society*, 23, 110-134.

Galbičková, B., Soldán, M., Belčík, M., y 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. Recuperado de: <https://doi.org/10.2478/rput-2014-0008>

Ganiyu, S. O., Zhou, M., & Martínez-Huitle, C. A. (2018). Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: a critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 235, 103-129.

Garcés-Giraldo, L. F., Mejía-Franco, E. A., & Santamaría Arango, J. J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, 1 (1), 83-92.

García- Murillo, M A (1994). Espectroscopia infrarroja de minerales. Instituto Politécnico Nacional. Ciudad de México, México. Recuperado de: <https://tesis.ipn.mx/jspui/bitstream/123456789/16863/1/25-1-12809.pdf>

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).

González-Arreaza, J. L., & Núñez-Márquez, C. R. (2008). Mejoramiento de los crudos extra pesados Carabobo y Ayacucho mediante hidrotreamiento utilizando catalizadores CoMoS/y-Al₂O₃ y FeNiNbS máxicos en un reactor por carga. (Tesis de Licenciatura), *Universidad de Carabobo*, Venezuela. Recuperado de: <http://www.riuc.bc.uc.edu.ve/handle/123456789/7326>

Guimarães, J. R., Gasparini, M. C., Maniero, M. G., & Mendes, C. G. (2012). Stripped sour water treatment by advanced oxidation processes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(9), 1680-1687.

Gupta, V. K., Ali, I., Suhas, & Mohan, D. (2003). Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents. *Journal of Colloid and Interface*

Science, 265, 257–264.

Gutierrez y De la Vara (2008) Analisis y diseño de experimentos, Segunda edición. Editorial Mc Graw Hill. México.

Hinojosa, O. (2002). Oxidación de sulfuros: importante proceso de pretratamientos. *Revista Metalúrgica UTO*, 31.

Hjelmgaard, T., Gardette, D., Tanner, D., & Aitken, D. J. (2007). Synthesis of (+)-coniceine via reductive photocyclization of dienamides: an entry to indolizidines. *Tetrahedron: Asymmetry*, 18(5), 671-678.

Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., y Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.

Inaba, S., & Kimura, Y. (2004). Behavior of sulfur in the carbon-bearing iron oxide pellet during heating. *ISIJ International*, 44(12), 2112-2114.

Jang, J. H., Dempsey, B. A., y Burgos, W. D. (2007). Solubility of hematite revisited: Effects of hydration. *Environmental science & technology*, 41(21), 7303-7308.

Jankovic, B., Smiciklas, I., Stajic-Trosic, J., & Antonovic, D. (2013). Thermal characterization and kinetic analysis of non-isothermal decomposition process of Bauxite red mud. Estimation of density distribution function of the apparent activation energy. *International Journal of Mineral Processing*, 123, 46–59.

Jin, T., Machida, M., Yamaguchi, T., & Tanabe, K. (1984). Infrared study of sulfur-containing iron oxide. Behavior of sulfur during reduction and oxidation. *Inorganic Chemistry*, 23(25), 4396-4398.

La Cruz, E. (2005). Desarrollo en Venezuela de las Fuentes Alternas Renovables de Energía. *Primeras Jornadas sobre las FARE en Venezuela*. Puerto Ordaz-Venezuela.

Li (2011) preparation and performance of Bayer progress red mud dry mixed masonry mortar. *Chongqing University*. Recuperado de: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5448896/>

Lin, S. S., & Gurol, M. D. (1998). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. *Environmental Science & Technology*, 32(10), 1417-1423.

Liu, D. Y., & Wu, C. S. (2012). Stockpiling and comprehensive utilization of red mud research progress. *Materials*, 5(7), 1232-1246.

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.

Liu, X., Zhang, N., Sun, H., Zhang, J., & Li, L. (2011). Structural investigation relating to the cementitious activity of bauxite residue—Red mud. *Cement and Concrete Research*, 41(8), 847-853.

López, D., & Linares, C. (2018). Characterization of the red mud calcined to different temperatures. *Revista INGENIERIA UC*, 25(1), 86-92.

López-Ojeda, G. C., Vargas-Zavala, A. V., Gutiérrez-Lara, M., Ramírez-Zamora, R. M y 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.

Ma, L., Li, W., Xi, H., Bai, X., Ma, E., Yan, X., & Li, Z. (2016). FeCl₃-Catalyzed Ring-Closing Carbonyl–Olefin Metathesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(35), 10410-10413.

Maha.A., Purcell, P. J., y 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.

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.

Marquez, J. J. R. (2015). Viabilidad de la fotólisis del peróxido de hidrógeno (H₂O₂/uv) para la reutilización de aguas residuales industriales: aplicación a las aguas de una refinería de

petróleo (Doctoral dissertation, *Universidad de Cádiz*). Recuperado de:
<https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=51119>

Martínez, F., Calleja, G., Melero, J.A., & Molina, R. (2004). Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 60:181–190.

Montes, M. V. (2014). Assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, PCDD/Fs, in the application of advanced oxidation processes: Evaluación de dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos policlorados, PCDD/Fs, en la aplicación de procesos de oxidación avanzada (Doctoral dissertation), *Universidad de Cantabria*). Recuperado de:
<https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=43831>

Noguera, G. y Lara, M., (2013) Uso de aguas agrias y H₂S para la preparación de soluciones metálicas de [MoS₄]²⁻. [Informe Técnico]. Los Teques, Venezuela: *Intevep. 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: *Intevep., Documento técnico n°: INT- 14040*, 2012.

Palacios, P. R., De Los Santos Valladares, L., Bustamante, A., & González, J. C. (2012). Estudio de la deshidroxilación en el óxido férrico hidratado denominado limonita. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 78(3), 198-207.

Pereira & Oliveira (2012), Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions: a review, *Clay Minerals* 47, 285-302.

Pirela, M., García, & Rondón, M. (2012). Caracterización y Origen de Muestras de Agua de Formación en el área Carabobo, Faja Petrolífera del Orinoco, Venezuela. Gerencia de Exploración, INTEVEP. Recuperado de:
https://alago.org/alago/docs/ALAGO_2012/POSTER/3_/Pirela%20et%20al%20%20Caracterizacio%20y%20Origen%20de%20Muestras%20de%20Agua%20d%20Formacion%20en%20el%20Area

%20Carabobo.pdf

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.

Poyatos, J. M., Muñio, M. M., Almecija, 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(1-4), 187.

Ramírez, V. J. C. (2010) Evaluación del Proceso de Desalación Actual del Crudo Merey. Trabajo de grado presentado en la *Universidad de Oriente*, Venezuela. Recuperado de: <http://saber.ucv.ve/bitstream/10872/19386/1/TRABAJO%20ESPECIAL%20DE%20GRADO.pdf>

Ramos, K (2017) 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.

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*, 28(3): 574-582.

Rios-Enriquez, M. A., Bossmann, S. H., Oliveros, E., Shahin, N., Braun, A. M., & Duran-de-Bazua, C. (2003). A "well-known" advanced oxidation reaction revisited. The photo-Fenton-oxidation of 4-chlorophenol and 2, 4-dichloro-phenol in a homogeneous and a heterogeneous system. Recuperado de: <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/20475882>

Rizzo, A., Ocanto, O., & Luis, M. Á. (2012). Reacciones de hidrotreatmento catalítico en asfaltenos: una alternativa para su estudio estructural. *Revista Digital de Investigación y*

Postgrado, 2(3), 154-167.

Rodriguez, T., Botelho, D., & Cleto, E. (2008). Tratamiento de efluentes industriales de naturaleza recalcitrante usando ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta. *Revista Facultad de Ingeniería*, (46), 24-38.

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.

Salgado, P., Melin, V., Contreras, D., Moreno, Y., & Mansilla, H. D. (2013). Fenton reaction driven by iron ligands. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 58(4), 2096-2101.

Saputra, E., Muhammad, S., Sun, H., Ang, H. M., Tadó, M. O., & Wang, S. (2012). Red mud and fly ash supported Co catalysts for phenol oxidation. *Catalysis Today*, 190(1), 68-72.

Silverstein, R. M., Webster, F., & Kiemle D.(2005). Spectrometric identification of organic compounds. Seventh edition . Jhon Wiley and son, inc. New York, USA.

Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 4500-Cl- B. (2017). Chlorine, Iodometric method.

Sutar, H., Mishra, S. C., Sahoo, S. K., & Maharana, H. S. (2014). Progress of red mud utilization: An overview. *Chemical Science International Journal*, 255-279.

Torres-Calderón, S., Paucar-Palomino, M. J., & Pampa-Quispe, N. B. (2020). Adsorción de sulfuro de hidrógeno del biogás mediante virutas de hierro pretratadas para su reaprovechamiento energético. *Revista de Ingeniería Hidráulica y Ambiental*, 41(1), 18-29.

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.

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

U.S. EPA. 2014. "Method 6020B (SW-846): Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry," Revision 2. Washington, USA.

Vairavamurthy, A., & Mopper, K. (1987). Geochemical formation of organosulphur compounds (thiols) by addition of H₂S to sedimentary organic matter. *Nature*, 329(6140), 623-625.

Vásquez- Moreno.,& Blanco- Valera (1981) Tabla de frecuencias y espectros de absorción infrarroja de compuestos relacionados con la química del cemento. Consejo Superior de Investigaciones Científicas Licencia Creative Commons 3.0. España. Recuperado de: <http://materconstrucc.revistas.csic.es/index.php/materconstrucc/article/view/1007/0>

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
Recuperado de: DOI: 10.2166/wst.2016.309.

Villacís-García, M., Ugalde-Arzate, M., Vaca-Escobar, K., Villalobos, M., Zanella, R., & Martínez-Villegas, N. (2015). Síntesis en laboratorio de goethita y ferrihidrita de tamaños de partícula controlados. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 67(3), 433-446.

Walling, C., & Goosen, A. (1973). Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates. *Journal of the American Chemical Society*, 95(9), 2987-2991.

Werne JP, Lyons TW, Hollander DJ, Formolo MJ, Sinninghe Damst'e JS. (2003). Reduced sulfur in euxinic sediments of the Cariaco Basin: sulfur isotope constraints on organic sulfur formation. *Chem. Geol.* 195:159–79.

Wu, Q., Hu, X. J., y Yue, P. L. (2005, November). Mechanistic and kinetic studies of heterogeneous UV/Fenton process for the oxidation of aqueous organic pollutants: Electron transfer at catalyst surface to initiate the redox process. *In AIChE Annual Meeting and Fall Showcase* (pp. 5801-5806). Cincinnati, USA.

**CAPÍTULO VI: EVALUACIÓN
ECOTOXICOLÓGICA CON *Poecilia
reticulata* DE AGUAS AGRIAS
PETROLERAS TRATADAS
MEDIANTE PROCESOS DE
OXIDACIÓN AVANZADA SOLAR**

PREÁMBULO DE LA INVESTIGACIÓN

Los contaminantes presentes en las aguas agrias petroleras contienen compuestos que hacen que las muestras de aguas agrias sea una matriz compleja (Castillo-Cubillo, 2012), estos compuestos se bioacumulan a lo largo de la cadena trófica, representando una seria amenaza para los ecosistemas (Rubio-Clemente *et al.*, 2014). Dadas sus características y sus propiedades fisicoquímicas, estos requieren de un tratamiento para su degradación y mineralización efectiva. Esta mezcla compleja de contaminantes dificulta su remoción de los efluentes industriales, siendo sustancias extremadamente resistentes, que no pueden ser degradadas por las plantas de tratamiento residuales de forma eficiente (Dopar *et al.*, 2011)

Por otro lado, los procesos convencionales de oxidación biológica usados para el tratamiento de aguas residuales petroleras dependen fuertemente de los constituyentes presentes y sus concentraciones (Hasan *et al.*, 2012). Cuando estos contaminantes se encuentran en grandes cantidades, pueden inhibir el tratamiento biológico. De hecho, los efluentes originados en las refinerías de petróleo presentan altos niveles de compuestos aromáticos y alifáticos, los cuales pueden ser extremadamente tóxicos para los microorganismos encargados del proceso de degradación biológica (Dopar *et al.*, 2011). Por todo esto, se hace necesario aplicar otros métodos que pudiesen degradar este tipo de contaminantes (Hasan *et al.*, 2012)

Para el tratamiento de aguas agrias, se ha utilizado procesos de oxidación avanzada (POA), los cuales están basados en la oxidación química o fotoquímica de contaminantes recalcitrantes e involucran la generación y uso de especies químicas transitorias poderosas (radical hidroxilo OH•) (Clemente, 2010). Los POA son clasificados como de oxidación química, cuando la reacción se realiza sin la presencia de radiación. En los POA 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). Estos sistemas terciarios de tratamientos de aguas, se hacen eficientes energéticamente cuando se aprovechan las condiciones de radiación

solar de las zonas de aplicación, haciendo que estas técnicas se conviertan en procesos sostenibles energéticamente.

Para el seguimiento de los contaminantes orgánicos prioritarios en los distintos compartimentos ambientales, así como la evaluación y el mantenimiento de la calidad de las aguas superficiales, se han desarrollado distintos métodos analíticos como la cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS) o de líquidos de alta eficiencia (HPLC). Sin embargo, el control de calidad de las aguas residuales basado en medidas químicas globales de la carga de contaminación orgánica total, como la demanda química de oxígeno (DQO) o la detección de contaminantes específicos, no es suficiente para evaluar el riesgo ambiental (Devesa, *et al.*, 2019).

Para la determinación de contaminantes complejos en cuerpos de agua, el enfoque basado en la toxicidad, generalmente se reconoce como el mejor método para evaluar el potencial impacto de una sustancia en el ambiente. Por lo tanto, la contaminación se puede estimar utilizando dos enfoques: uno de especificidad química y otro basado en la toxicidad. En el primer caso, se realizan análisis químicos y los resultados se comparan con los valores umbral. En el segundo caso, la toxicidad se mide directamente mediante pruebas biológicas (Hernando, *et al.*, 2006).

Tomando en cuenta este segundo enfoque, los bioensayos ecotoxicológicos evalúan la toxicidad de los productos químicos o muestras ambientales con base en modelos biológicos estándar, integrando los efectos de los factores de estrés físico, químico y biológico en los ecosistemas acuáticos y terrestres (Manfra, *et al.*, 2017., Devesa, *et al.*, 2019). Por lo que este enfoque se convierte es un importante indicador del impacto que tiene un tratamiento y sus componentes en las organismos de pruebas, transformándose en una posible respuesta del ambiente y sus componentes bióticos ante agentes y tratamientos fisicoquímicos.

Por todo lo anteriormente expuesto, esta investigación tiene como propósito la evaluación ecotoxicológica con *Poecilia reticulata* de las aguas agrias del mejoramiento de CP y XP tratadas mediante POA, utilizando radiación solar y lodo rojo (LR) como catalizador.

MATERIALES Y MÉTODOS

Simulación en laboratorio de un reactor biológico PTAR

Para la simulación experimental del reactor biológico fue necesario neutralizar con hidróxido de sodio (NaOH) al 0,1 M (Sigma Aldrich) el agua agria luego de ser tratada por el proceso de fotoxidación. Se obtuvo una muestra lodo activado del reactor biológico de la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de PDVSA, conformado principalmente por especies de microorganismo autóctonos como: bacterias, protozoos, hongos y algas. Para la simulación se utilizó las proporciones de diseño efluente-lodos recomendada por Rivas-Mijares (1978) y Pulido (2014). La reacción biológica inicio luego de entrar en contacto el agua agria tratada con lodo biológico extraído del tanque de aireación de la PTAR, y mantenido en agitación magnética (SLHS-SI Analytics) por 24h. Realizándole nuevamente filtración (filtro de papel Whatman 0,45 μm) y posterior medición de la DQO.

Ensayos ecotoxicológicos

La especie utilizada en los bioensayos fue *Poecilia reticulata*, los organismos son procedentes de la localidad circundante a PDVSA, de la Quebrada La Virgen, en Los Teques, Estado Miranda, Venezuela (Figura 6.1). Debido al origen y características ambientales, los peces podrían presentar diferentes respuestas en bioensayos ecotoxicológicos, por lo que previamente se evaluó la sensibilidad de los organismos con la prueba de dicromato de potasio (Scharlau al 99 % de pureza) (Prieto, *et al.*, 2008; Martínez-Jerónimo, *et al.*, 2013).

En la experimentación se emplearon peces juveniles, los cuales fueron capturados en la Quebrada la Virgen y aclimatados por 8 días a las condiciones del laboratorio, alimentándolos con algas deshidratadas. Las condiciones fisicoquímicas del agua se garantizaron mediante la aireación contante, así como el seguimiento del pH y del oxígeno disuelto con el equipo YSI 5000 Modelo Portable. Como criterio de aceptabilidad se consideró una supervivencia mayor al 90% en la fase de aclimatación. Luego, fueron seleccionados ejemplares para la instalación del bioensayo, Figura 6.1.

Se realizaron pruebas estáticas bajo la norma USEPA OPPTS 850.1075 (1996), el tiempo de montaje fue de 96 h; manteniéndose la temperatura a 20 ± 2 °C, con fotoperiodos de 12 h de luz y 12 h de oscuridad. Se emplearon vasos de precipitado de vidrio con un volumen de reactivo y agua de 600 mL, donde se incorporaron 5 alevines juveniles por vaso de precipitado, la alimentación se suspendió durante el desarrollo de las pruebas. Las concentraciones de agua agria a evaluar fueron 0,03; 0,10; 0,30 y 1% como valor máximo para este bioensayo. Para las pruebas luego del reactor biológico, se utilizaron estas concentraciones 1, 10, 50 y 100 %. Se realizaron tres réplicas para todos los tratamientos incluidos los controles. El análisis de los datos se realizó mediante el programa estadístico LC₅₀ versión 2.5, donde se determinó la mortalidad para el 50% de la población (LC₅₀) con un 95% de confianza mediante el modelo Probit.

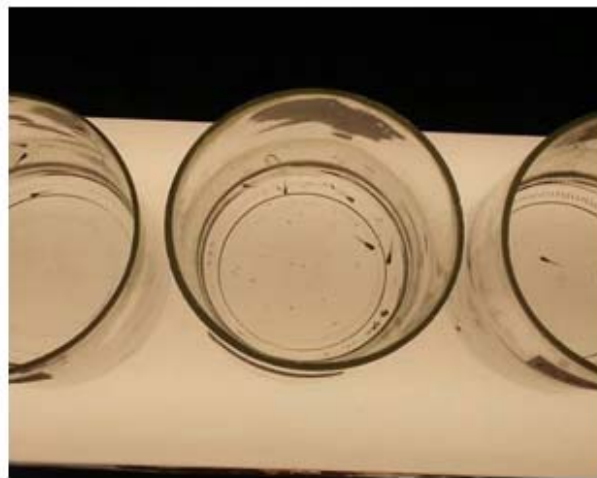


Figura 6.1 Montaje del ensayo ecotoxicológico del agua agria tratada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Simulación en el laboratorio del reactor biológico de la PTAR

La determinación de las proporciones entre las aguas agrias y el lodo biológico de la PTAR se realizó simulando la actividad del reactor biológico según los criterios de Rivas-Mijares (1978) y Pulido, 2014. Los lodos biológicos activos se mantuvieron vivos mediante una aireación constante en el laboratorio y al agregarles las aguas agrias tratadas con pH neutro, se observó el crecimiento microbiano como consecuencia de una asimilación microbiológica a través de los mecanismos metabólicos, promoviendo la multiplicación de los microorganismos en el medio (Rivas-Mijares, 1978).

Este proceso de biosorción y crecimiento del lodo es observable en segundos, mostrando así la remoción de la materia orgánica en las aguas agrias tratadas, que como se identificó por GC-MS corresponden a compuestos orgánicos del grupo carbonilo, carboxilos e indolizina, y por IC se identificó la concentración del sulfato con valores altos. La DQO puede ser variable y se determina según la materia que puede ser oxidada en estas aguas, las bacterias activan sus procesos metabólicos sorbiendo los nutrientes degradables de las aguas y enriqueciéndolas de oxígeno, capaz de oxidar el material restante disminuyendo la DQO (Baquero, *et al.*, 2014). El lodo activado de la PTAR-PDVSA posee 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. Teniendo como consecuencia la asimilación a través de sus mecanismos metabólicos (Rivas-Mijares 1978., Cárdenas, *et al.*, 2012).

En la Tabla 6.1 se observa que este bioproceso en el laboratorio arrojó valores de rendimiento del 88,89; 87,50 y 84,72% por la disminución de la DQO con los lodos activos de la PTAR. Estos datos demuestran la capacidad del tratamiento biológico, para oxidar el material proveniente de las aguas agrias tratadas, con proporciones eficientes de aguas

agrias: lodos activos fueron 100: 75 y 100: 50 por 24 h de reacción, siendo este el tiempo estimado por los diseñadores de la PTAR para la oxidación de los efluentes en el reactor biológico (Pulido, 2014).

Tabla 6.1 Proporción de las aguas agrias y lodos para el tratamiento en el reactor biológico.

Muestra	Agua Agria Tratada ± 1 mL	Lodo PTAR ± 1 mL	pH ± 0,01	DQO Final ± 0,1 mg/L	Rend. DQO PTAR ± 0,01 %
1	100	100	5,99	611,2	69,44
2	100	75	6,53	222,2	88,89
3	100	50	6,20	250,0	87,50
4	100	25	6,88	361,2	81,94
5	100	100	6,35	527,8	73,61
6	75	100	6,99	305,6	84,72
7	50	100	6,53	666,6	66,67
8	25	100	6,15	1027,8	48,61

Se puede afirmar, según la simulación en el laboratorio del reactor biológico de la PTAR, que la disminución de DQO es efectiva y permite el vertido de las aguas agrias fototratadas en los cuerpos de agua naturales, debido a que alcanza valores de la DQO incluso inferiores a los permitidos por la norma venezolana 883 (1995) de 350 mg de O₂/L de la DQO para la descarga de aguas residuales en cuerpos de aguas naturales como la Quebrada la Virgen. El POA de tipo fotoquímico solar reduce la DQO del agua agria de 18100 a 2000 mg de O₂/L, teniendo un rendimiento en la reducción de 88,95 % y en el proceso biológico de oxidación se redujo de 2000 a 222,2 mg de O₂/L representando un 88,89 % de reducción de la DQO. La combinación de los POA de tipo fotoquímico y el tratamiento biológico aplicado a las aguas agrias petroleras, permitieron reducir la DQO de 18100 a 222,2 mg de O₂/L, representando una disminución de esta variable en un 98,77%.

Evaluación ecotoxicológica

En el área de la ecotoxicología acuática, los cambios biológicos que ocurren en los organismos, poblaciones o comunidades sirven como señales de posible alteración para un ecosistema debido al impacto que generan las actividades de origen antropogénico (Argota, *et al.*, 2013). Cada respuesta biológica representa una señal de los niveles de contaminación en un área determinada y sirve como indicador del riesgo toxicológico a una población natural, que está siendo expuesta por la acción de una perturbación física o química. En esta investigación el agua agria fototratada que contienen sustancias orgánicas del grupo carbonilo, carboxilo y heterociclo, así como también una alta concentración de sulfato será la perturbación que efecte a los individuos acuáticos. La combinación de los compuestos identificados en las aguas agrias tratadas en los ecosistemas puede incrementar o modificar de alguna forma la toxicidad sobre los organismos. La respuesta de las especies ante estos compuestos puede variar de acuerdo a la naturaleza de los organismos y de las diferentes sustancias.

Con el fin de validar la respuesta de estos organismos en las condiciones del laboratorio, ante un tóxico, se aplicó un bioensayo estándar con dicromato de potasio según las normas de la USEPA. Esta prueba permitió obtener la respuesta de los peces ante un tóxico conocido y estandarizado como es el cromo (VI) (Tabla 6.2), obteniéndose valores típicos de mortalidad en el número de individuos experimentales, según se incrementa la concentración del químico en evaluación.

Tabla 6.2 Modelo Probit para los ensayos ecotoxicológicos con *Poecilia reticulata* del agua agria tratada con y sin simulación del reactor biológico.

Ensayo	Límite inferior	LC ₅₀	Límite superior
Cromo (Cr ⁺⁶)	17,78 mg/L	27,58 mg/L	41,17 mg/L
Sin reactor Biológico	0,18 %	0,26 %	0,40 %

Los juveniles de *Poecilia reticulata* silvestres responden a la prueba de forma satisfactoria. El resultado del modelo Probit para mortalidad a 96 h con un 95 % de confianza (Tabla 6.2) en este ensayo resultó una concentración letal del 50% (LC₅₀) de 27,58 mg/L de dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇), como límite inferior 17,78 mg/L y límite superior de 41,17 mg/L de concentración tolerable por los peces de prueba. La toxicidad aguda del K₂Cr₂O₇ en los peces, se explica debido a que el Cr (VI) existe en las formas aniónicas como CrO₄²⁻, HCrO₄⁻ o Cr₂O₇²⁻, dependiendo esta especiación del pH del medio y teniendo la capacidad de ingresar a la célula, utilizando la vía de los canales proteicos transportadores de aniones. Al ingresar al espacio intracelular, el cromo(VI) interacciona con agentes reductores e inicia un proceso reductivo a los estados Cr (V), Cr (IV) y Cr (III), generando una fuerza oxidativa capaz de producir lesiones en el ADN. (Prieto, *et al.*,2008; León y Lara, 2016).

Luego de normalizada la respuesta de los *Poecilidae* de origen silvestre, se desarrolló una biobúsqueda de tolerancia de los peces a varias concentraciones del agua agria fototratada, para ellos se utilizó tres tipos de concentraciones y un blanco que permitió obtener información de la máxima concentración tolerable por los peces para aplicar el bioensayo. El agua agria tratada por POA, con una DQO de 2000 mg/ L y una conductividad de 64 µS/cm es tolerable a una concentración inferior al 1%.

Una vez obtenida la información de la biobúsqueda, se procedió a desarrollar el bioensayo con valores de agua agria tratada inferior al 1 %, donde se pudo observar cómo la mortalidad de los peces se incrementa en la misma medida que la concentración de la sustancia aumentaba. Cuando se le aplica el modelo Probit para determinar la LC₅₀ con un 95% de confianza, se obtuvo que esta se encuentra en 0,26 % del agua agria fototratada

(Tabla 6.2), con un límite inferior de concentración de 0,18 % y un límite superior de 0,40 %. Si consideramos los criterios de toxicidad para peces según Helfrich *et al.*, (1996), se puede considerar que estos efluentes son tóxicos, conservan toxicidad debido al alto contenido de materia orgánica (DQO) y sulfato en el efluente fototratado. Estos valores obtenidos van a reflejar la concentración a la que se debe llevar el agua agria tratada con POA, para ser descargada directamente en cuerpos de aguas como ríos y lagos, sin que cause impacto en el ecosistema de descarga.

En un estudio realizado con sulfato de bario realizado por Paredes y Miglio (2018) se estimó que la concentración de sulfato para *Poecilia* juveniles está alrededor de 890 mg/L y para este estudio la concentración de sulfato fue de 36900 mg/L, por lo que se puede afirmar de acuerdo con los investigadores citados, que el efecto crónico del compuesto podría estar influyendo en la reducción de áreas de intercambio gaseoso en las agallas del pez, o ingresando vía digestiva incorporada mediante la solubilización del compuesto en el organismo. En un estudio realizado con *Poecilia reticulata* y su efecto al sulfato de zinc, mostró que su LC_{50} a las 96 h a diferentes concentraciones de sulfato de zinc fue de 30,8 mg/L. Describiendo que los cambios de comportamiento de los peces observados fueron: nado desequilibrado, patrones de natación vertical y descendente, zozobra, lentitud en el movimiento, hundimiento hasta el fondo. Estos efectos tóxicos aumentaron a medida que aumentó la dosis. (Ali, *et al.*,2009).

Con respecto a las sustancias presentes en el agua agria fototratada tenemos la presencia del grupo carbonilo como una hexanodiona, este compuesto podría ejercer un efecto a través de la narcosis del pez. El grupo carbonilo aumenta logarítmicamente su toxicidad a medida que se incrementa el grupo alifático tendiendo a actuar como irritadores del sistema respiratorio en el caso de los carbonilos inferiores, y los superiores más bien como anestésicos, por lo que estos compuestos generan una acumulación lipídica en los *Poecilia*. Su efecto tóxico procede de la interacción del compuesto con la fases acuosas dentro del organismo (Deneer, *et al.*,1988). En un estudio realizado por Schultz, *et al.*, (1995), encontraron que las cetonas tienen un efecto tóxico que se relaciona con su

bioreactividad representando un mecanismo de narcosis por el efecto polar del compuesto, el cual va ser dependiente de su hidrofobicidad.

Otros de los compuestos generados luego del POA son los ácidos carboxílicos, debido a que las reacciones de oxidación lo que buscan es llevar los compuestos orgánicos a unas de menor impacto ambiental o biodegradables, que en este caso son los ácidos carboxílicos. En el caso particular de este estudio se determinó que existe el ácido acético y el ácido propanoico (Tabla 5.5). En el estudio realizado sobre la toxicidad del ácido butírico en *Poecilia reticulata* realizado por Saarikoski, *et al* en el 1986, se discute que la ruta principal de absorción es a través de epitelio branquial. Explican que es de esperar teniendo en cuenta la gran área y la delgadez de este epitelio. La absorción a través de la piel fue más lenta, pero una parte sustancial del total absorbido se realizó por el epitelio del pez, aproximadamente 3/4 del ácido. La velocidad de absorción por esta vía está determinada por la permeabilidad de la membrana celular, que a su vez está relacionada con la lipofilia y el tamaño molecular del compuesto. Sin embargo, varios factores hacen que la absorción a través del epitelio sea más compleja que la mera difusión a través de las membranas celulares. En el caso de los ácidos débiles, su grado de ionización en estos diversos compartimentos también afecta la tasa de absorción. Con respecto a la indolizina y su toxicidad, se ha demostrado que esta sustancia junto con algunos compuestos derivados que no sean halogenados no tenían efecto tóxico sobre algas, larvas de insectos y mamíferos (Sousa, *et al.*, 2019).

Luego de aplicar el bioensayo ecotoxicológico a las aguas agrias tratadas, se decidió someter también a este estudio a las aguas agrias fototratadas con POA y que se haya aplicado una oxidación biológica en el laboratorio con lodos activos de la PTAR. El efluente tratado con POA y oxidación biológica resulta en condiciones fisicoquímicas de ser descargadas en los cuerpos de aguas cercanos a la zona de operación. Debido a que una vez probadas las condiciones de diseño de la PTAR el agua agria quedó a una concentración de la DQO por debajo de 350 mg/L, lo cual indica que los valores de materia orgánica en el agua son bajos y seguros, según las normas de tratamiento de aguas

venezolana (Decreto 883), para descargas de efluentes en cuerpos de aguas naturales. Para este bioensayo se le aplicó el modelo Probit de mortalidad, para la determinación de la concentración letal para 50% de la población (LC_{50}) con un 95 % de confianza, arrojando como resultado que no es calculable para este ensayo, ya que el efluente resultó no tóxico, debido a la baja mortalidad de bioindicadores en el ensayo (2 muertes de 60 individuos). Por lo que se puede decir que las condiciones de toxicidad que presentan las aguas agrias tratadas con POA solar con una caracterización de sulfatos, carbonilos, carboxilos e indolizinas disminuyeron considerablemente con la aplicación del proceso de oxidación biológica, que permitió la metabolización por parte de los microorganismos presentes en el lodo biológico activo de la planta de tratamiento de aguas residuales de PDVSA.

CONCLUSIONES.

La simulación experimental del reactor biológico de la planta de tratamiento resultó ser un excelente proceso complementario que permitió la biooxidación del contenido remanente de materia orgánica después del proceso de oxidación avanzada, reduciendo estos valores por debajo del máximo permitido por la norma nacional para descargas en cuerpos de aguas naturales. Resultando que la combinación de técnicas de oxidación avanzada de tipo fotoquímica utilizando LR como catalizador y radiación solar en combinación con la oxidación biológica se puede reducir la carga contaminante de un efluente en un 98,77 %.

Los individuos silvestres de *Poecilia reticulata* mostraron ser unos buenos bioindicadores para ensayos ecotoxicológicos demostrado mediante la prueba de normalización con dicromato de potasio. Se determinó a partir de ensayos de toxicidad con el pez *Poecilia reticulata* que el agua agria tratada solo con POA tiene LC_{50} de 0,26%, lo que indica que este es un efluente que conserva toxicidad, debido a la combinación de sustancias orgánicas e inorgánicas que contienen estas aguas fototratadas. Los bioensayos aplicados al efluente luego del tratamiento POA y oxidación biológica muestran que el efluente no es tóxico, debido a que los microorganismos que componen los lodos biológicos son capaces de metabolizar las sustancias contaminantes que aún se mantienen en el efluente, por lo que la combinación de los tratamientos de oxidación fotoquímica y biológica arrojan un efluente inocuo para las individuos acuáticos utilizados como bioindicadores, y por lo tanto no tóxico para el ecosistema de la quebrada La Virgen donde se descarga el efluente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ali, G. Ü. L., Yilmaz, M., & Isilak, Z. (2009). Acute toxicity of zinc sulphate (ZnSO₄. H₂O) to guppies (*Poecilia reticulata* P., 1859). *Gazi University Journal of Science*, 22(2), 59-65.
- Argota, G., Iannacone, J., & Fimia, R. (2013). Características de *Gambusia punctata* (Poeciliidae) para su selección como biomonitor en ecotoxicología acuática en Cuba. *The biologist*, 11(2).
- Baquero, A., Lara-Borrero, 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. Pontificia Universidad Javeriana. Bogotá, Colombia.
Recuperado de: https://issuu.com/mercadeoepuj/docs/estudio_de_tratabilidad_-_libro
- 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 Cubillos, M. (2012). Proyecto De Diseno Y Desarrollo De Un Agente Secuestrante Para El Tratamiento De Aguas Agrias, Ricas En Sulfuro De Hidrogeno, Procedentes De Procesos De Refinación De Crudo (Doctoral dissertation), Universidad Industrial de Santander, Escuela De Ing. Química). Recuperado de: <https://docplayer.es/16681693-Angel-mauricio-castillo-cubillos.html>
- Clemente, I. 2010. Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamientos y reutilización de efluentes textiles. (Tesis doctoral), *Universidad Politécnica de Valencia*, España. Recuperado de: <https://riunet.upv.es/handle/10251/2241>
- Deneer, J. W., Seinen, W., & Hermens, J. L. M. (1988). The acute toxicity of aldehydes to the guppy. *Aquatic toxicology*, 12(2), 185-192.
- Devesa, J. A., Martínez-Sagarra, G., & Ortúñez, E. (2019). Sobre el status taxonómico de *Festuca cordubensis devesa*. *Acta Botanica malacitana*, 44, 89-91.

Dopar, M., Kusic, H., & Koprivanac, N. (2011). Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process. Part I: The optimization of process parameters using design of experiments (DOE). *Chemical Engineering Journal* 173(2), 267-279.

EPA, U. (1996). Ecological Effects Test Guidelines OPPTS 850.1075 Fish Acute Toxicity Test, Freshwater and Marine. Washinton, USA

Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5.021. (1995). Decreto N° 883, Normas para la Clasificación y Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos. Caracas, Venezuela.

Hasan, D.B., Aziz, A.R.B., & Daud, W.M.A.W. (2012). Oxidative mineralisation of petroleum refinery effluent using Fenton-like process. *Chemical Engineering Research and Design*, 90 (2), 298–307.

Helfrich, L. A., Weigmann, D. L., Hipkins, P., & Stinson, E. R. (1996). Pesticides and aquatic animals: A guide to reducing impacts on aquatic systems. *Virginia Cooperative Extension*. Virginia State University. Recuperado de: <https://www.pubs.ext.vt.edu/420/420-013/420-013.html>

Hernando, M. D., Mezcuca, M., Fernández-Alba, A. R., & Barceló, D. (2006). Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 69(2), 334-342.

Manfra, L., Rotini, A., Bergami, E., Grassi, G., Faleri, C., & Corsi, I. (2017). Comparative ecotoxicity of polystyrene nanoparticles in natural seawater and reconstituted seawater using the rotifer *Brachionus plicatilis*. *Ecotoxicology and environmental safety*, 145, 557-563.

Martínez-Jerónimo, F. F., & Espinosa-Chávez, F. (2008). Ensayo de toxicidad aguda con larvas y juveniles de los peces *Brachydanio rerio* y *Poecilia reticulata*. En: Ramírez-Romero, P. y Mendoza-Cantú, A.,(Comp.). Ensayos toxicológicos para la evaluación de sustancias químicas en agua y suelo. La experiencia en México. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), México, 114-126.

Paredes, C., & Miglio, M. C. (2018). Evaluación del riesgo ecológico de la barita (BASO₄) empleando pruebas ecotoxicológicas con doce organismos. *Ecología aplicada*, 17(1), 23-37.

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.

Prieto, Z., León-Incio, J., Quijano-Jara, C., Fernández, R., Polo-Benites, E., Vallejo-Rodríguez, R., & Villegas-Sanchez, L. (2008). Efecto Genotóxico del Dicromato de Potasio en eritrocitos de sangre periférica de *Oreochromis niloticus* (Tilapia). *Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Pública*, 25(1), 51-58.

Pulido, L. L. (2014). Trenes de Tratamiento para Agua de la Industria Petrolera. Editorial Kuxulkab, 17(33).

Rivas Mijares, G. (1978). Tratamiento de aguas residuales (No. 628.3 R5 1978) *Publicaciones Universidad Central de Venezuela*, Caracas.

Rubio-Clemente, A., Chica, E. L., & Peñuela, G. A. (2014). Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico. *Ingeniería y competitividad*, 16(2), 211-223.

Saarikoski, J., Lindström, R., Tyynelä, M., & Viluksela, M. (1986). Factors affecting the absorption of phenolics and carboxylic acids in the guppy (*Poecilia reticulata*). *Ecotoxicology and environmental safety*, 11(2), 158-173.

Schultz, T. W., Sinks, G. D., & Hunter, R. S. (1995). Structure-toxicity relationships for alkanones and alkenones. *SAR and QSAR in Environmental Research*, 3(1), 27-36.

Sisinno, C. L. S., & Oliveira-Filho, E. C. (2013). Principios de toxicología ambiental. In *Principios de toxicología ambiental* (pp. 198-198).

Sousa, J. R., Silva, F. A., Targanski, S. K., Fazolo, B. R., Souza, J. M., Campos, M. G., ... & Soares, M. A. (2019). Synthesis and larvicidal activity of indole derivatives against *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae). *Journal of Applied Entomology*, *143*(10), 1172-1181.

**CAPÍTULO VII: EVALUACIÓN DEL
IMPACTO AMBIENTAL
GENERADO POR LAS AGUAS
AGRIAS PETROLERAS Y SU
MITIGACIÓN MEDIANTE
PROCESOS DE OXIDACIÓN
AVANZADA SOLAR.**

PREÁMBULO DE LA INVESTIGACIÓN

Actualmente la mayor parte de los recursos petroleros y energéticos de Venezuela provienen de crudos pesados (CP) y extrapesados (XP), por esta razón las compañías petroleras desean explotar estos hidrocarburos por lo que las industrias han enfocado sus esfuerzos a la investigación y producción de este tipo de crudos (Alboudwarel *et al* 2006). Para el desarrollo de la explotación de hidrocarburos existen diferentes métodos y técnicas, para llevar a cabo la extracción y mejoramiento de los crudos. Los mejoradores experimentales de CP y XP de Petróleos de Venezuela, S.A (HDH) generan en sus plantas piloto un agua residual denominada aguas agrias, la cual no cumple con las condiciones paramétricas nacionales establecida en la norma venezolana de vertidos de aguas residuales (Decreto 883, 1995) para ser vertida en los efluentes de la empresa y ser tratados en las plantas de aguas residuales convencionales, lo que genera un problema logístico y ambiental para la organización, ya que estas aguas son almacenadas mientras se envían a las refinerías para ser reinyectadas en los procesos.

Para el tratamiento de estos efluentes se propone utilizar el proceso de oxidación avanzada (POA) como técnicas de química verde, que permite reducir o eliminar las sustancias químicas peligrosas contenidas en ellas, a través del uso de los lodos rojos el cual es un residuo o desecho industrial metalúrgico de la Corporación Venezolana de Guayana-Bauxilum, utilizándolo como catalizador heterogéneo de tipo fotoquímico, debido a su contenido de óxido de hierro III, titanio y manganeso.

Las reacciones de oxidación avanzada de tipo fotoquímico permiten disminuir la concentración de compuestos orgánicos e inorgánicos, transformándolos en sustancias degradables o metabolizables por microorganismos, reduciendo considerablemente su impacto en el medio ambiente (Sanchis *et al.*, 2012). De la misma forma estos procesos son capaces de oxidar sustancias inorgánicas, haciéndolas más benignas al estar en contacto con los factores bióticos y abióticos de un ecosistema.

Una estrategia para comprobar si los proyectos llevados a cabo por una empresa podría generar un impacto ambiental es la matriz de Leopold de causa y efecto como técnica de Evaluación de Impacto Ambiental (EIA), siendo uno de los instrumentos para materializar la política ambiental de una institución. Tiene un carácter fundamentalmente preventivo porque propone, desde los primeros momentos, una actividad que modifique el medio ambiente (Coria, 2008). La información que brinda la EIA permiten analizar las consecuencias ambientales de un proyecto o actividad antropogénica, lo que unido a una valoración social y económica, define las decisiones sobre la viabilidad del mismo (Perevochtchikova, 2013). Uno de los métodos más utilizados para realizar la EIA son las matrices causa–efecto o de interacción, donde se cruzan las acciones humanas con los indicadores de impacto ambiental y son muy útiles para identificar el origen de los diferentes impactos causados a un ecosistema (Álvarez *et al.*, 2007).

La industria petrolera es una de las actividades humanas de mayor impacto ambiental por tal motivo es conocida la aplicación de los EIA en sus actividades, un ejemplo de ellos es el estudio desarrollado por Cuellar *et al.*, (2004) ante un derrame costero en México, determinando mediante análisis biofísicoquímicos y matriz de Leopold, que los efectos de los derrames petroleros en los componentes del ecosistema estudiado se consideran puntuales, pero no se ha establecido la magnitud de los efectos a largo plazo, por lo que los investigadores consideran que es difícil distinguir el impacto ambiental atribuible a la industria petrolera en la región, de aquellos causados por factores naturales (cambios climáticos, hidrográficos y aflojamientos naturales de petróleo) e impactos antropogénicos (pesca comercial, contaminaciones industriales, etc). En un estudio realizado Álvarez *et al.*, (2007) a la industria petrolera bajo la misma metodología ambiental, determinaron que de todos los factores del medio evaluados, el suelo es el más vulnerable a la actividad petrolífera, ya que posee una contaminación muy alta por hidrocarburos en las costas cubanas estudiadas y las aguas residuales del proceso arrastran gran cantidad de materia orgánica y el SO₂ como principales contaminantes.

En este mismo orden de ideas los autores López-Morales *et al* (2019) determinaron que la EIA en la Industria petrolera mexicana (PEMEX), tiene un impacto significativo clasificado como moderado en las localidades cercanas a sus complejos de refinación. El estar cerca del complejo y de otras instalaciones petroleras, incide en la calidad de vida de las personas, esto debido a que están en contacto con las emanaciones de azufre entre otros tóxicos que se derivan del procesamiento del gas amargo, aunado a ellos los derrames tienen un impacto significativo en el suelo y el agua de la zona.

Según Vargas-Guarín, (2020) la matriz causa y efecto les permitió determinar el impacto ambiental de la situación actual del tratamiento de aguas de producción en Colombia con énfasis en la empresa Ecopetrol, y de aquellas tecnologías por implementar para reducir al máximo los contaminantes de estas aguas residuales industriales.

En esta investigación se buscó evaluar el impacto ambiental con un análisis causa-efecto (matriz de Leopold) generado por la producción y almacenamiento de las aguas agrias provenientes del proceso de mejoramiento de CP y XP, y su propuesta de mitigación mediante POA aplicando luz solar y lodo rojo como catalizador, técnica que se convierte en una posible alternativa de bajo costo para el tratamiento de aguas agrias petroleras.

MATERIALES Y MÉTODOS

Evaluación del impacto ambiental mediante matriz causa y efecto (Matriz de Leopold)

El diagnóstico de los impactos en los factores bióticos, abióticos y humanos que generan el agua agria almacenada y su tratamiento mediante el POA solar se realizó con un enfoque cualitativo de investigación mediante la matriz de causa-efecto de Leopold. Esta herramienta es considerada como una lista de control bidimensional, donde en una dimensión se muestran las características individuales de un proyecto (actividades y elementos de impacto) mientras que en la otra se identifican los factores ambientales que

pueden ser afectados por el proyecto (Álvarez *et al.*, 2007; Coria, 2008; Perevochtchikova, 2013).

La evaluación y valoración de los impactos socioambientales, toman en cuenta la información recolectada por las técnicas de caracterización fisicoquímica aplicada para la matriz de causa-efecto de acuerdo con la metodología propuesta por Peralta y Barrios (2012), llevándose a cabo los siguientes procedimientos:

- Se identificaron las actividades principales del proceso productivo que podrían generar un impacto ambiental (columna).
- Se identificaron los impactos ambientales asociados con estas actividades (fila).
- La intersección entre una actividad y su impacto ambiental se representa con un valor en la celda pertinente. Posteriormente, se califica la magnitud e importancia del impacto como se aprecia en la Tabla 7.1, para determinar el valor de cada celda se deben multiplicar las dos calificaciones.
- Una vez obtenidos los valores para cada celda, se procede a determinar cuántas acciones del proceso afectan el ambiente y cuántos elementos del ambiente son afectados por el proceso, desglosando la información en positivos y negativos.
- Una vez calificadas todas las celdas relevantes, se hace una sumatoria algebraica y su respectiva media aritmética de cada columna y cada fila, para poder registrar el resultado final y determinar cuán beneficiosa o nociva es la acción propuesta y cuán beneficiado o perjudicado es el factor ambiental.
- Finalmente, si los valores de las acciones cruzados con los componentes ambientales, tienen un signo positivo, todo el proyecto para la etapa de análisis producirá un beneficio ambiental. Si el signo es negativo, deberán tomarse medidas de corrección o mitigación para las acciones que mayor detrimento ambiental ocasionen (Ordoñez-Díaz y Rueda-Quiónéz, 2017; Álvarez *et al.*, 2007).

Tabla 7.1 Calificación de la magnitud e importancia del impacto ambiental en la matriz de Leopold (tomado de Peralta y Barrios, 2012).

Impactos negativos					
Magnitud			Importancia		
Intensidad	Afectación	Calificación	Duración	Influencia	Calificación
Baja	Baja	-1	Temporal	Puntual	+1
Baja	Media	-2	Media	Puntual	+2
Baja	Alta	-3	Permanente	Puntual	+3
Media	Baja	-4	Temporal	Local	+4
Media	Media	-5	Media	Local	+5
Media	Alta	-6	Permanente	Local	+6
Alta	Baja	-7	Temporal	Regional	+7
Alta	Media	-8	Media	Regional	+8
Alta	Alta	-9	Permanente	Regional	+9
Muy alta	Alta	-10	Permanente	Nacional	+10

Impactos Positivos					
Magnitud			Importancia		
Intensidad	Afectación	Calificación	Duración	Influencia	Calificación
Baja	Baja	+1	Temporal	Puntual	+1
Baja	Media	+2	Media	Puntual	+2
Baja	Alta	+3	Permanente	Puntual	+3
Media	Baja	+4	Temporal	Local	+4
Media	Media	+5	Media	Local	+5
Media	Alta	+6	Permanente	Local	+6
Alta	Baja	+7	Temporal	Regional	+7
Alta	Media	+8	Media	Regional	+8
Alta	Alta	+9	Permanente	Regional	+9
Muy alta	Alta	+10	Permanente	Nacional	+10

Cálculo de la magnitud e importancia de una actividad en un EIA

Si una actividad antropogénica tiene un impacto ambiental se determina su valor semicuantitativo utilizando la Tabla 7.1 de cuantificación de un impacto para matriz de Leopold. Primero se clasifica el impacto de positivo o negativo, según su efecto en el entorno. Luego se selecciona la magnitud, esta propiedad se subdivide en intensidad del impacto que puede ser baja, media o alta, y después se selecciona la afectación ambiental que puede ser baja, media o alta para cada subdivisión de la magnitud.

Por ejemplo: Reactividad por sulfuro y su impacto en el factor abiótico suelo, específicamente capa superficial. Debido a que la concentración de sulfuro en el agua agria es elevado y afecta a la microbiota y a la fisicoquímica del suelo, podemos decir que produce un impacto ambiental negativo de intensidad muy alta con una alta afectación en el factor suelo, resultando una magnitud de -10.

Una vez obtenido este dato se procede a seleccionar la importancia del impacto ambiental, ubicando primero la duración del impacto ambiental que se produce en el entorno, pudiendo esto ser temporal, medio o permanente. Para luego seleccionar la influencia del impacto desde el punto de vista espacial clasificándose en puntual, local y regional, según la propagación del agente contaminante.

Siguiendo con el ejemplo anterior determinaremos la importancia ambiental del sulfuro en el suelo, por lo que un derrame de estas aguas sulfurosas tendría un impacto de duración permanente en el suelo y una influencia puntual (en la zona del derrame), teniendo una importancia de +3. Una vez obtenidos la cuantificación de la magnitud y la importancia del impacto ambiental, estos valores se multiplican resultando este valor en -30.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

FASE I: EVALUACIÓN DE IMPACTO AMBIENTAL DE LA PRODUCCIÓN Y ALMACENAMIENTO DEL AGUA AGRIA EN PDVSA-INTEVEP

Para el EIA se construyó la matriz de causa- efecto tomando en cuenta que las actividades causantes de un posible impacto ambiental en la producción y almacenamiento de las aguas agrias son: la generación del efluente (A), la identificación del envase de almacenamiento (B), la caracterización del efluente (C) y las condiciones de almacenamiento (D), que se encuentran formando las columnas de la Tabla 7.2. Los elementos del ecosistema que pudiesen resultar dañados por algún posible derrame de estas aguas son: el factor abiótico, el factor biótico y humano, con sus respectivas subdivisiones se encuentran formando las filas de la Tabla 7.2. El cruce entre cada uno de ellos se realizó tomando en cuenta los componentes principales que se encuentran en la Tabla 6.2. La relación existente entre las actividades de producción y almacenamiento de las aguas agrias y los componentes el ecosistema, se marcan con una X.

Para el desarrollo de la EIA se realizó primero la explicación y la caracterización de las actividades causantes de un posible impacto ambiental en la producción y almacenamiento de las aguas agrias, las cuales están identificadas con códigos entre paréntesis con una letra y un número, representando las columnas de la Tabla 7.2, permitiendo definir los aspectos que podrían afectar a los elementos y características ambientales conformados por los factores ambientales estudiados que se expresan en las filas de la Tabla 7.2. Los elementos ambientales o factores ambientales están identificados con un código entre paréntesis iniciando con la letra F, un número y una letra minúscula. Luego se procedió a realizar el análisis con los cruces mostrados en la Tabla 7.2, que permitió establecer las relaciones entre las actividades y su efecto en los factores del ecosistema estudiado. Las calificaciones de estos cruces entre filas y columnas se representan numéricamente en la Tabla 7.4.

Tabla 7.2 Cruce de actividades de producción y almacenamiento del agua agria y los elementos característicos del ambiente en estudio

Elementos y características ambientales		Actividades causantes de posibles impactos ambientales del agua agria petroleras	a. Generación		b. Identificación				c. Caracterización		d. Almacenamiento	
			1. Mejoramiento de crudo pesado	1. Etiquetado	1. Metales	2. Compuestos orgánicos	3. NOx, SOx y Cox	4. Sólidos precipitados	5. Corrosividad por pH	6. Reactividad por sulfuros	1. Patios a cielo abierto	2. Almacén cerrado
Factores Abióticos	1. Suelo	a. Capa superficial	X		X	X	X	X	X	X	X	X
		b. Capa intermedia (subsuelo)	X		X	X	X	X	X	X	X	X
	2. Agua	a. Superficiales	X		X	X	X	X	X	X	X	X
		b. Acuíferos	X		X	X	X	X	X	X	X	X
	3. Aire	a. Troposfera baja	X				X			X	X	X
		b. Troposfera	X				X			X	X	X
Factores bióticos	4. Flora	a. Cobertura vegetal	X		X	X	X	X	X	X		
		b. Vegetación acuática	X		X	X	X	X	X	X		
	5. Fauna	a. Terrestres	X		X	X	X	X	X	X	X	X
		b. Avifauna	X				X			X	X	X
		e. Especies acuáticas	X		X	X		X	X	X	X	X
Factor Humano	6. Calidad de vida	a. Personal técnico calificado	X	X		X		X	X	X	X	X
		b. Comunidades circundantes	X			X			X	X	X	X
		c. Comunidad interna	X			X			X	X	X	X

Generación del efluente (A)

Las aguas agrias provienen de los procesos experimentales de investigación y desarrollo (HDH) para el mejoramiento de crudos en las plantas pilotos de PDVSA-Intevep (Figura 7.1), debido a sus características se hace necesario manejarlo como un desecho peligroso, todo esto tomando en cuenta las características fisicoquímicas descritas en la Tabla 7.3.



Figura 7.1 Agua agria del mejoramiento de crudos pesados y extrapesado.

Tabla 7.3 Caracterización del agua agria mediante diferentes técnicas analíticas.

Técnica analítica	Valor
DQO	18100 ± 1 ppm
TPH	99,000 ± 0,001 ppm

pH	10,50 ± 0,01
Conductividad	2,8± 0,1 μS/Cm
Turbidez	35,99 ± 0,01 NTU
Sólidos disueltos	7878 ±1 ppm
Sólidos suspendidos	7476 ±1 ppm
Sólidos totales (ST)	15354 ±1 ppm
Cloruros	86 ± 9 ppm
Sulfato	1,19 ± 0,01%
Sulfuro	2,40± 0,01%
Metales por ICP-MS	Ni, V, Mo, Cu, Mn, Fe : 1,00± 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
Compuestos orgánicos por GC-MS	Azufrados: tiofeno,metanotiol, etanotiol. Nitrogenados: Pirrolina, dimetil-pirrolina, propanonitrilo,o-amino-tolueno, 2,4-dimetil-piridina, dimetil- pirrol, 1,2,3-trimetil-pirrol.
	Carbonilos: acetona, butanona, 3- hexanona, 2-hexanona. Aromáticos: fenol. Otros: 2-etil- 1-octeno, 2,3-dimetil-hexeno.

Mejoramiento de crudos pesados (CP) y extrapesados (XP) (A1)

Una de las tecnologías experimentales desarrolladas en PDVSA-Intevep (HDH) y probada en las plantas piloto es una tecnología para la recuperación de residuos de vacío (VR) y para el mejoramiento de CP y XP venezolanos. Es un proceso que involucra un catalizador a base de hierro o molibdeno dispersados en la alimentación de VR por medio de un emulsión catalítica, un material sólido (por ejemplo, coque) con un tamaño de partícula ajusta la dinámica del fluido en el reactor para ayudar a controlar la formación de espuma, promoviendo así la fase líquida y mejorar la distribución radial del gas, (Negretti, Rivas y Funatsu. 2009). En el tambor de alimentación de la lechada, que recibe VR de la unidad de destilación al vacío, se agregan partículas de coque y se mezclan con VR. En el agitado la lechada se alimenta a la planta y se calienta. En el horno el catalizador y el hidrógeno, se

inyectan en la alimentación de la suspensión de VR. El no convertido se envía como un residuo del fondo del reactor (líquido de suspensión espesa) a la torre flash de vacío en la unidad de tratamiento de residuos, para recuperar los materiales ligeros en la fracción no convertida. (Bellussi *et al* 2013; Negretti, Rivas & Funatsu. 2009).

Otra de las técnicas de mejoramiento de crudos (Aquaconversion), se fundamenta en el nivel de transferencia del hidrógeno del agua, este método se acerca mucho al procesos de hidrocraqueo moderado (Pereira *et al* 1999). Sí se acepta que el agua puede utilizarse como reactivo para transferir su hidrógeno a CP y XP para mejorarlos, lo primero que salta como obstáculo es la baja disociación en hidrógeno molecular, a condiciones de presión y temperatura de campo o refinería.

Esta baja disociación impide plantearse elevadas capacidades de hidrogenación convencional con hidrógeno producido del agua. Sin embargo, se sabe utilizar el agua para producir hidrógeno por la vía del vapor reformado catalítico, este proceso es casi exclusivamente la fuente del hidrógeno de uso industrial y utiliza precisamente hidrocarburos para generarlo mediante la oxidación total de estos. Como consecuencia del interés que el empleo del agua despierta para su utilización directa en la transformación de hidrocarburos y así reemplazar el hidrógeno en algunas de sus aplicaciones (Pereira *et al* 1999).

Ambos procesos producen aguas agrias como subproducto para la sorción de heteroátomos presentes en el crudo como sales, H₂S, amoníaco y compuestos orgánicos, que son arrastrados y separados del proceso de refinación en medio acuoso. Estas aguas pueden ser despojadas de azufre y reinyectadas al sistema de refinación en forma de vapor de baja, media y alta presión (Bellussi *et al* 2013).

Impacto de generación del efluente

El proceso de generación de las aguas agrias produce un impacto ambiental en los factores abióticos, bióticos y humanos. Esto debido a que en el proceso de mejoramiento de CP y

XP, se produce H₂S de forma gaseosa y disuelta en agua, producto de la inyección de hidrógeno y/o vapor a altas y medias presiones en los procesos, arrastrando en su condensación compuestos orgánicos disueltos y suspendidos (Naranjo y Lara 2013; Noguera, Rivas, González y Hernández, 2012). Dentro de las características de estas aguas de producción, también se encuentran una serie de metales producto del desmenuamiento del petróleo, como: sodio, magnesio, potasio y calcio (Castellanos, 2016).

Impacto de los factores abióticos

La afectación de la generación de las aguas agrias en los factores abióticos se manifiesta en el suelo impactando la capa superficial (F1a) y el subsuelo (F1b) por la incorporación de compuestos orgánicos (Ac2) e inorgánicos (Ac1), que comprometen el comportamiento fisicoquímicos del mismo (Vílchez-Fernández y Ulloa-Carcasés, 2015). Estas aguas de producción son también un factor de contaminación para las aguas superficiales (F2a) y acuíferos (F2b), que se encuentran en las cercanías Intevep (Moronta-Riera y Riverón-Zaldívar, 2016). En el aire, el impacto del mejoramiento de CP y XP, se produce por la liberación de H₂S (Ac6) y COV, que afectan la calidad del aire en la troposfera baja (F3a) y en la troposfera (F3b).

Impacto de los factores bióticos

La afectación de los factores bióticos se ven directamente impactados afectando a la flora en la cobertura vegetal (F4a) y la vegetación acuática (F4b) de la Quebrada La Virgen si ocurre algún derrame de envergadura (Machado-Allison, 2017). El impacto de estas aguas de producción a la fauna se manifiesta por la afectación a especies terrestres (F5a), avifauna (F5b) y las especies acuáticas (F5c) del lugar (Rodríguez, 2001).

Impacto de los factores humanos

El impacto de la producción de las aguas agrias a los factores humanos, se ven afectados principalmente en la afectación de la calidad de vida de los operadores de las refinerías (F6a), las comunidad interna (F6c) por la emanación de olores (H₂S), además la posible liberación de este compuesto en la industria afecta principalmente la salud ocupacional del talento humano que labora en la empresa, siempre que no se cumpla con las medidas de seguridad planteadas por la misma (Portillo *et al.*, 2008).

Identificación del envase de almacenamiento (B)

Es el proceso mediante el cual se describe en los envases mediante una etiqueta las características de una sustancia o desecho contenido, según su composición fisicoquímica o factores de riesgo implícitos en esta sustancia. De acuerdo con el decreto 2635 Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos (1998) en su artículo 17 establece:

Los envases rígidos para contener materiales peligrosos recuperables deben ser resistentes a los efectos del material, provistos de tapa hermética y en condiciones que no presenten riesgos de fugas, derrames ni contaminación. Cada envase debe tener la etiqueta que indique nombre del producto, condición peligrosa con su símbolo correspondiente, estado físico, cantidad, procedencia y fecha de envasado (p.8)

Etiquetado (B1)

Los materiales peligrosos recuperables y desechos peligrosos deben ser identificados, los elementos de identificación deben poseer la siguiente información: nombre del desecho, cantidad, fecha de generación, generador responsable, proceso que lo generó. (Norma PDVSA para la gestión integral de materiales peligrosos recuperables y desechos peligrosos, 2005).

Impacto de la identificación

El proceso de etiquetado de los envases contenedores de agua agria pudieran tener un impacto en el factor humano específicamente en el personal técnico calificado, debido a la manipulación de los envases y su posible contacto con el efluente, siempre que el operador no cumpla con las medidas de seguridad necesarias.

Caracterización (C)

Se refiere a la determinación de las propiedades y características fisicoquímicas, que puede presentar un material o compuesto.

Metales (C1)

El análisis químicos por espectrometría de masas con plasma acoplado Inductivamente (ICP) a las aguas agrias producidas en PDVSA-Intevep, arrojan que los metales presentes en la muestra son: Ni, V, Mo, Cu, Ca, K, Mg, Mn, Fe y Na. Este análisis mostró que los que se encuentran en mayor proporción son K, Na y Ca.

Compuestos orgánicos (C2)

Con respecto a la caracterización cualitativa de los compuestos orgánicos presentes en el agua agria determinados por GC-MS para caracterización de muestras híbridas, dio como resultado compuestos orgánicos: azufradas, nitrogenadas, cetonas, aromáticos, alifáticos y otros. Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son contaminantes del aire, se presentan en estado gaseoso a la temperatura ambiente o que son muy volátiles a esta temperatura. Suelen presentar una cadena con un número de carbonos inferior a doce y contienen otros elementos como oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno (Cárdenas-Escobar, 2013).

Liberación NO_x, SO_x y CO_x (C3)

Una de las principales fuentes de contaminación atmosférica son los procesos industriales petroleros, debido a que en el mejoramiento de CP y XP con las características respectivas del crudo venezolano (Faja Petrolífera del Orinoco) generan dióxido y monóxido de carbono (CO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x) y de azufre (SO_x), entre otros contaminantes (Álvarez y Linares, 2015; Zamora y Ramos, 2010).

Sólidos precipitados (C4)

Las muestras en estudio en estado de reposo presentan la formación de sólidos precipitables ricos en azufre sólido y compuestos orgánicos, fueron determinados a través de un analizador LECO carbono-azufre. Además presentan una alta cantidad de sólidos disueltos y sólidos totales, determinados a través de métodos gravimétricos.

Corrosividad por pH (C5)

Las aguas agrias causan el deterioro del material de almacenamiento (envases de hierro y plástico) a consecuencia de un ataque electroquímico a los envases metálicos, propiciado por su alcalinidad que ronda el pH 10, y en el caso de los envases plásticos mediante un envejecimiento a la intemperie.

Reactividad con sulfuros (C6)

Las aguas agrias presentan alto contenido de sulfuro con una concentración de 24000 ppm, debido a que proceden del proceso de hidrosulfuración de los CP y XP. Por lo tanto estas aguas presentan una gran cantidad de H₂S disuelto, otorgándole un olor característico.

Impacto de la caracterización del agua agria de la refinería petrolera experimental

En la etapa de caracterización ante un posible derrame de estas aguas almacenadas, va a afectar de forma significativa los siguientes factores:

Impacto de metales

Impacto en el factor abiótico

Los metales totales (C1) presentes en el agua agria afectaría negativamente a los factores abióticos como el suelo y el agua, debido a que estos metales se encuentran en una matriz acuosa con una abundante cantidad de materia orgánica tóxica, que van a influir en la composición fisicoquímica del suelo en sus capas superficiales (F1a) e intermedias (F1b). De la misma manera el agua se va a ver afectada por la concentración de metales presente en la misma, teniendo consecuencias en la calidad de cuerpos de aguas superficiales (F2a) y subterráneas (F2b).

Impacto en el factor biótico

Los metales pesados como el vanadio (V) y molibdeno (Mo) afectan directamente a la fauna (F5a, b y c) y la flora (F4 ay b) por la bioacumulación en la vegetación y por ende a la fauna por su biodisponibilidad (Argota *et al.*, 2012).

Impacto en el factor humano

De la misma manera los factores humanos se ven afectados por los metales debido a que al pasar al suelo y luego a los acuíferos (F2b), que surte de agua a la población afecta directamente la salud de las comunidades internas de Intevep (F6b) y comunidades circundantes (F6c), que se abastecen por medio de pozo profundo (Reyes et al., 2016).

Impacto de compuestos orgánicos

Impacto en el factor abiótico

Los compuestos orgánicos (c2) presentes en las aguas agrias son sustancias azufradas, nitrogenadas, aromáticos, cetonas y alifáticos, que afectarían directamente al suelo en todas sus capas (F1a y b), produciendo degradación del mismo (Vílchez-Fernández y Ulloa-Carcases, 2015). De la misma manera estas sustancias afectarían el agua debido a que elevan la concentración de carbono en las mismas, incrementando los valores de DQO y DBO, factores directamente relacionados con la contaminación de las aguas superficiales (F2a) y según su cantidad pudiesen afectar los acuíferos (F2b) de la zona de impacto en un posible derrame de la misma Saval *et al.*, 2004).

Impacto en el factor biótico

Estas sustancias afectan directamente a los factores bióticos específicamente a la flora (F4a) por afectación directa del suelo. La vegetación acuática (F4b), se vería una proliferación relacionadas directamente con la eutrofización (Rivas *et al.*, 2011). La liberación del H₂S contenido en estas aguas afectaría la fauna terrestre (F5a), la avifauna (F5b) y la fauna acuática (F5c) debido a que este compuesto afectaría el suelo, el aire y el agua de la zona de derrame.

Impacto en el factor humano

Estos compuestos impactan al factor humano, debido a que existe la posibilidad de contaminar los acuíferos, afectando la salud por el consumo de agua contaminada por las comunidades internas (F6c) y externas (F6b) que se abastecen de estos (Reyes *et al.*, 2016).

Impacto en el factor abiótico

La liberación de SO_x, NO_x y CO_x (c3), va tener un impacto importante en el aire (F3a y b), debido a que va afecta la composición química del mismo, elevando la concentración de estas sustancias nocivas que cuando están en contacto con el agua de lluvia va a generar ácidos, produciendo la denominada lluvia ácida que afecta directamente a los otros factores abióticos como el suelo (F1a y b) y el agua (F2a y b) por la incorporación a estos de ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido carbónico afectando directamente el pH del resto de los factores abióticos y por ende su propiedades fisicoquímicas (Juez, 2005).

Impacto en el factor biótico

Al mismo tiempo esta afectación de sustancias peligrosas van a afectar indirectamente la vegetación terrestre (F4a) por la acidificación del suelo y la vegetación acuática (F4b) por la disminución del pH del agua. Es por este motivo que también se verá afectada la fauna en el suelo (F5a) y en el agua (F5c), sino que directamente va afectar mayormente la avifauna (F5b) causando su disminución en la zona.

Impacto en el factor humano

Estas sustancias en el aire afectan al factor humano directamente en la salud, debido a que se elevan los afecciones respiratorias causando que el trabajador (F6c) disminuya su calidad de vida (Romero-Placeres *et al.*, 2006). Otro impacto indirecto es debido a que la lluvia ácida afecta la infraestructura del centro de investigaciones, desmejorando la calidad estructural del edificio (F6c) y la infraestructura circundante (F6b).

Impacto de sólidos precipitados

Impacto en el factor abiótico

Sólidos precipitados (c4) de las aguas agrias están directamente relacionados con la precipitación de sustancias orgánicas de alta masa molecular, que se encuentran en el agua, y cuando está en reposo aparece en forma de precipitado, de la misma manera ocurre con

los polisulfuros presentes en el agua, que van a formar incrustaciones en los envases contenedores de almacenamiento (Lobelles-Sardiñas *et al.*, 2016; Marcano *et al.*, 2003). Estos sólidos tendrían un impacto directo en el suelo debido a que estas sustancias van a afectar la capa superficial (F1a), intermedia del suelo (F1b) incorporando hidrocarburos en el mismo que va producir degradación en el mismo. El azufre es un micronutriente del suelo que en proporciones adecuadas es beneficiosos para el suelo (García, 2014), pero en grandes cantidades tiene un efecto fungicida, que va afectar la riqueza de la microbiota del suelo, de igual manera estas sustancias al estar en contacto con el suelo pueden infiltrarse a los acuíferos (F2b) contaminando esta acumulación natural de agua en el subsuelo.

Impacto en el factor biótico

La producción de estos sólidos afecta también los factores bióticos sobre todo en la vegetación (F4a), ya que los hidrocarburos inhiben el crecimiento de la vegetación y alteran la vegetación acuícola (F4b) (Adams *et al.*, 2008). La fauna se ve directamente afectada si se afecta el suelo y el agua, debido a que los hidrocarburos y la gran cantidad de azufre van a afectar la calidad del agua y del suelo, por ende la vida en ellos principalmente la fauna terrestre (F5a).

Impacto en el factor humano

El factor humano pudiese verse impactado por estos sólidos, debido a que el azufre sólido tiene efectos en la salud directamente en contacto con los ojos, piel, ingestión e inhalación, causando daños severos en el personal (F6a y F6c) que mantenga contacto con este subproducto.

Impacto por corrosividad por pH

Impacto en el factor abiótico

El pH básico del agua agria (c5) afectaría directamente al suelo (F1a y b), debido a que al liberar las aguas agrias alcaliniza el suelo empobreciéndolo y generando una baja infiltración y poca permeabilidad, permitiendo el suelo se compacte y se degrade con facilidad (Ochoa et al., 2004). De la misma manera esto afectaría los acuíferos (F2b) debido a que va afectar su llenado en las épocas de lluvia, pudiendo causar además de su contaminación su desaparición si la afectación es en gran volumen y extensión.

Impacto en el factor biótico

Los factores bióticos afectados son directamente la flora (F4a), que se pudiese encontrar afectada debido a no resistir el cambio abrupto de pH y la contaminación en el lugar.

Impacto en el factor humano

Las comunidades internas y cercanas que consuman aguas mediante pozo profundo como la comunidad interna del instituto y las comunidades cercanas, que tengan este servicio de agua (F6 a, b y c).

Impacto por reactividad por sulfuros

Impacto en el factor abiótico

La reactividad por sulfuros (c6) impacta las tuberías y envases contenedores de las aguas agrias, acelerando su descomposición por la reacción directa en el H₂S y el hierro (Ballesteros *et al.*, 2010), aumentando las posibilidades de derrame del agua en condiciones de almacenamiento, si estos se encuentran también expuestos a los cambios climáticos,

donde el sol y la lluvia influyendo en el comportamiento del material del envase, siendo esto también aplicable a los envases plásticos por el envejecimiento a la intemperie. Esta posible afectación tendría lugar directamente en el suelo, debido a la posibilidad del derrame del agua afectando las características fisicoquímicas del suelo en las capas superficiales (F1a) e intermedias (F1b). Si llega al suelo estas aguas, también es posible que llegue a las fuentes de agua, afectando vía torrenteras las aguas superficiales (F2a) y por el suelo a los acuíferos (F2b). El aire (F3a y b) también se verá afectado debido a la liberación de H₂S, que contienen esta agua disuelta y la cantidad de compuestos orgánicos volátiles que serían liberados.

Impacto en el factor biótico

Esta afectación al suelo va igualmente a impactar en la biota directamente en la flora (F4a y b) y en la fauna (F5a, b y c) (Crosara, 2012).

Impacto en el factor humano

Las consecuencias al ser humano (F6a, b y c) es en la salud debido a la exposición prolongada a sustancias tóxicas presentes en las aguas agrias.

Almacenamiento del agua agria (D)

El impacto realizado por las aguas agrias debido al contenido de materia orgánica y H₂S disuelto a los envases de almacenamiento, estos compuestos van a aumentar la probabilidad de derrame en envases de metal, debido a que el contenido de H₂S es capaz de reaccionar con el hierro presente en los envases metálicos y acelerar su corrosión sobre todo cuando este se encuentra a la intemperie acelerando las condiciones de degradación del material por la oxidación (Ballesteros et al. 2010), poniendo esta situación en peligro a la zona de almacenamiento a cielo abierto (Ad1) con la posible contaminación por derrame del agua agria. Igualmente ocurre en los envases plásticos que contienen esta sustancia, debido a que

el plástico en condiciones de radiación solar prolongada acelera la degradación del material por envejecimiento, convirtiéndose en una posible zona de posible afectación ambiental por el derrame de esta sustancia (Rojas-Flórez, 2013).

Según el Decreto 2635 de 1998 referente a las norma para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos, en su artículo 16 apartado 1 establece:

El área destinada al almacenamiento de los materiales y el diseño y construcción de dichas instalaciones debe reunir las características y la capacidad acorde con el tipo de material a almacenar, su clase de riesgo, las condiciones peligrosas presentes, la cantidad a almacenar y el tiempo que permanecerá almacenado. Además de cumplir con los lineamientos establecidos en la Norma COVENIN 2670 (R) Materiales Peligrosos. Guía de Respuestas de Emergencias e Incidentes o Accidentes (p.8)

Almacenamiento a cielo abierto (d1)

El almacenamiento temporal del desecho debe hacerse cumpliendo la normativa ambiental vigente de PDVSA (ma-01-02-11), que establece que este almacenamiento debe hacerse delimitando el espacio y manteniendo un estricto control de inventariado, y el tiempo en estos espacios temporales no deben ser mayor a 1 mes en barriles y estos no deben exceder los 1000 tambores de 208 L de un material resistente al ataque químico del material.

Almacenamiento cerrado (d2)

Las áreas techadas a ser utilizadas para el almacenamiento de materiales peligrosos recuperables y desechos peligrosos deben cumplir con las especificaciones que establece el Decreto 2635 relativo a las Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos. Esta norma en el artículo 16 apartado 3 establece:

El material debe mantenerse protegido de la intemperie, para que no sea factible su arrastre por el viento, ni el lavado con la lluvia; se deberá contar con sistemas de drenaje que conduzcan a un tanque de almacenamiento de vertidos y con el sistema de tratamiento correspondiente (p.8).

Impacto del almacenamiento

El almacén con área techada (d2) permite un almacenamiento prolongado del agua agria, debido a que el material del contenedor no se encuentra expuesto a las condiciones ambientales que acelera su descomposición. Pero de igual manera las sustancias presentes en el efluente, generaría un ataque químico al material debilitando su estructura a lo largo del tiempo (Ballesteros, *et al* 2010).

Impacto en el factor abióticos

Estos espacios de almacenamiento generaría impacto ante un posible derrame en el suelo (F1a y b), en las aguas (F2 a y b) en el aire (F3 a y b).

Impacto en el factor bióticos

Estos impactos abióticos repercute en la flora (F4 a y b) y en la fauna (F5a, b y c).

Impacto en el factor humano

Al mismo tiempo el almacenamiento pudiese afectar al personal (F6a y c) y a las comunidades circundantes (F6b), por los olores ante un posible derrame por la liberación de sustancias tóxicas.

Tabla 7.4 Estudio causa- efecto mediante matriz de Leopold del impacto ambiental del agua agria del mejoramiento de crudos pesados y extrapesados en PDVSA-Intevep

Elementos y características ambientales		Actuaciones causantes de posibles impactos ambientales del Agua Agria Petroleras												
		a. Generación		b. Identificación			c. Caracterización				d. Almacenamiento		Total	Media Aritmética
		1. Mejoramiento de crudo pesado	1. Etiquetado	1. Metales	2. Compuestos Orgánicos	3. NOx, SOx y Cox	4. Sólidos precipitados	5. Corrosividad por pH	6. Reactividad por sulfuros	1. Patios a cielo abierto	2. Almacén Cerrado			
Factores Abióticos	1. Suelo	a. Capa superficial	-18	0	-27	-16	-35	-16	-27	-30	-30	-14	-213	-21,3
		b. Capa intermedia (subsuelo)	-24	0	-36	-24	-42	-24	-36	-40	-40	-21	-287	-28,7
	2. Agua	a. Superficiales	-80	0	-42	-63	-35	-49	-80	-80	-35	-20	-484	-48,4
		b. Acuíferos	-70	0	-35	-48	-3	-25	-42	-42	-24	-15	-304	-30,4
	3. Aire	a. Troposfera baja	-42	0	0	0	-49	0	0	-50	-50	-15	-206	-20,6
		b. Troposfera	-30	0	0	0	-30	0	0	-24	-24	-10	-118	-11,8
Factores bióticos	4. Flora	a. Cobertura vegetal	-30	0	-18	-27	-8	-24	-28	-27	0	0	-162	-16,2
		b. Vegetación acuática	-70	0	-28	-36	-20	-36	-32	-36	0	0	-258	-25,8
	5. Fauna	a. Terrestres	-16	0	-27	-14	-20	-16	-16	-27	-27	-12	-175	-17,5
		b. Avifauna	-42	0	0	0	-35	0	0	-36	-36	-18	-167	-16,7
		e. Especies acuáticas	-63	0	-42	-48	-24	-42	-54	-54	-28	-20	-321	-32,1
Factor Humano	6. Calidad de vida	a. Personal técnico calificado	-81	-10	0	-10	-15	-10	-21	-27	-27	-25	-226	-22,6
		b. Comunidades circundantes	-20	0	0	-20	-20	0	-35	-35	-35	-25	-190	-19,0
		c. Comunidad interna	-21	0	0	-24	-15	0	-35	-27	-27	-25	-174	-17,4
Total		-607	-10	-255	-330	-351	-242	-406	-535	-383	-220			
Media Aritmética		-43,3	-0,7	-18,2	-23,5	-25	-17,2	-29	-38,2	-27,3	-15,7			

Según las Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos (Decreto 2635,1998), en su artículo 8 establece: Los materiales peligrosos recuperables y los desechos peligrosos presentan diferentes niveles de riesgo, atendiendo a sus características y condiciones peligrosas. Los niveles de riesgo se presentan en cinco (5) clases de peligrosidad creciente, las cuales deben ser identificadas y evaluadas para definir las medidas de seguridad, los planes de contingencia y la contratación de pólizas de seguros contra daños a terceros y daños ambientales.

En el caso de las aguas agrias se pudiesen clasificar según esta norma en el nivel de riesgo clase 5, debido a que presenta las siguientes características:

Sólidos, líquidos o gases que pueden producir reacciones explosivas, o ser fácilmente inflamables, muy reactivos, corrosivos, desprenden gases y vapores tóxicos, alto potencial de propagación o diseminación, efecto letales a las personas o letales y persistentes al ambiente, pueden causar destrucción o contaminación a decenas de metros del accidente (p.8).

El nivel de riesgo de las aguas agrias es de clase 5 se puede apreciar en la matriz causa-efecto analizada, debido a que se puede observar como las actividades estudiadas tienen impacto en casi todas los factores ambientales estudiados, demostrando el grado de peligrosidad de estas aguas para el ecosistema y el microclima de la zona, así como del personal que labora en la institución. Como se puede observar en la Tabla 7.3 entre las actividades que causan mayor impacto ambiental se encuentran primero la generación del agua agria, ya que una posible liberación de este efluente en este punto causaría un daño considerable en la zona y al personal involucrado.

Las aguas agrias debido a su contenido de sulfuroso y su alta reactividad, sería la segunda actividad que pudiese tener una afectación importante en los factores biótico, abióticos y humanos, involucrados en la zona del posible derrame, debido a su efecto y mortalidad. Como tercera actividad el almacenamiento a cielo abierto, es un punto vulnerable para el medio ambiente, debido que es posible que las condiciones de intemperie ocasionen daño

considerable al envase contenedor del efluente y por su contenido de compuestos reactivos, pudiesen afectar la estructura del envase y colapsar durante alguna manipulación del mismo, causando este evento una posible afectación al entorno. En el cuarto y quinto lugar se encuentran la cantidad de materia orgánica contenida en el agua agria que al ser liberada pudiese afectar de manera considerable, el suelo, el agua y el aire de la zona, afectando directamente las especies vegetales y la fauna, que hace vida en la zona impactada por el posible derrame.

Cuando analizamos la matriz en el impacto que pudiesen tener estas actividades en los factores ambientales, se observa como un posible derrame de estas aguas pudiesen afectar considerablemente las aguas superficiales y los acuíferos de la zona, debido a que en el lugar se encuentran torrenteras que pudiesen llevar directamente las aguas a la quebrada perimetral afectando la flora y la fauna acuática, debido al contenido de compuestos orgánicos e inorgánicos tóxicos que contienen estas aguas. Otro de los factores que resultarían altamente impactados serían los acuíferos, debido a la infiltración del efluente hasta los depósitos subterráneos de agua, contaminando así el agua potable suministrada a la comunidad interna y posiblemente a las comunidades externas de PDVSA-Intevep.

El suelo es otro de los factores abióticos, que se vería altamente afectado debido al contenido de material orgánico y de azufre en exceso, que se pudiese incorporar al suelo afectando su composición fisicoquímica y por ende la cobertura vegetal de la zona afectada.

Como se puede observar los valores sumatorios y promedios son negativos y altos numéricamente, indicando el potencial altamente nocivo que tienen estas aguas con relación a su impacto en los factores ambientales estudiados. En tal sentido la institución debería centrar sus esfuerzos de investigación y desarrollo, para mitigar este problema logístico-ambiental de la empresa.

FASE II: EVALUACIÓN DE IMPACTO AMBIENTAL PARA EL TRATAMIENTO DE MITIGACIÓN DE LAS AGUAS AGRIAS MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA SOLAR

La propuesta de mitigación producto de la investigación en procesos de oxidación avanzada (POA) utilizando radiación solar y lodo rojo como catalizador está representado en la Figura 7.2 con un rectángulo azul para delimitar la zona de análisis, que consta de un filtro (1) que permitirá eliminar la cantidad de sólidos suspendidos en el agua agria, seguido se procederá al proceso de acidificación del agua agria filtrada y el lodo rojo calcinado con ácido sulfúrico, en este paso se ajusta el pH a condiciones experimentales. El reactor solar tipo carrusel a cielo abierto, consta de dos motores de agitación equidistantes y un sistema de adición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

En el filtro 2 se realizará la separación de las fases obteniéndose el agua agria tratada, que es llevada al proceso de neutralización con hidróxido de sodio, luego de alcanzar el pH necesario el agua es pasada por un filtro 3 para la remoción del lixiviado de hierro, tal y como se aprecia en el diagrama de flujo de procesos (Anexo 4). Luego de esta batería de procesos el agua agria cuenta con las condiciones necesarias, para ser descargada en la planta de tratamiento de aguas residuales de la empresa. El EIA se realizó analizando cada una de estas etapas como actividades, que pudiesen tener impacto en los factores ambientales estudiados como los abióticos, bióticos y humanos (Tabla 6.5).

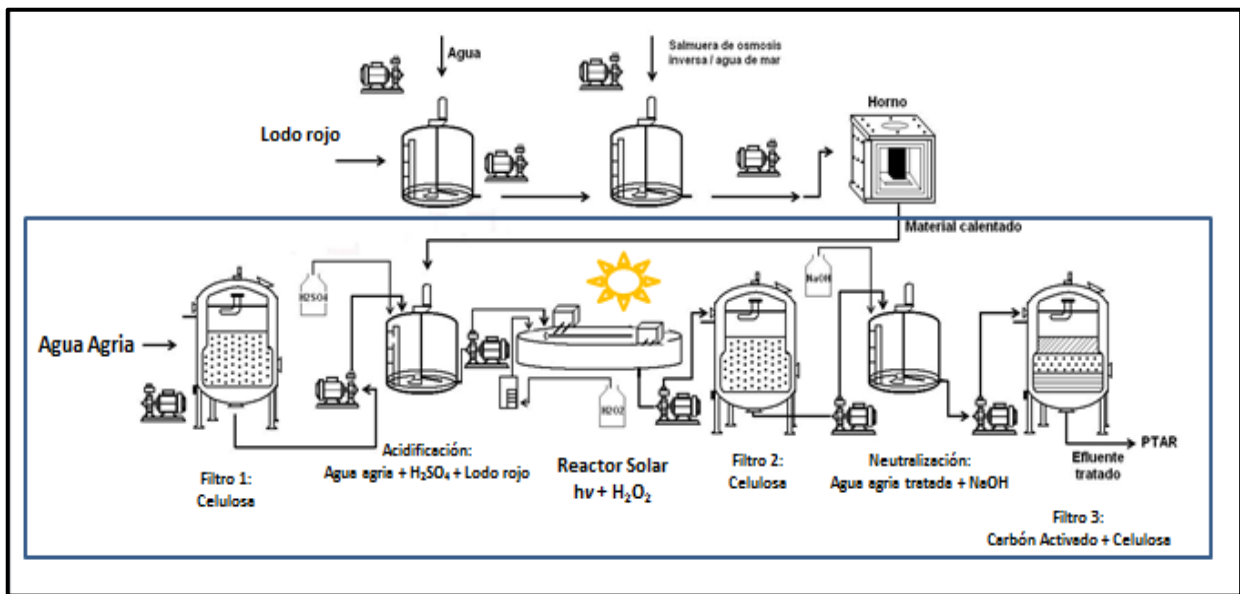


Figura 7.2 Propuesta de mitigación para el tratamiento de aguas agrias mediante procesos de oxidación avanzada utilizando radiación solar y lodo rojo como catalizador.

Para el EIA, se construyó la matriz de causa- efecto, tomando en cuenta que las actividades causantes de posibles impactos ambientales del POA solar aplicado a las agua agria petroleras son: los pasos de la reacción PAO solar (A) y la caracterización del agua agria tratada con esta técnica (B), que se encuentran formando las columnas de la Tabla 7.5. Los elementos y características del ecosistema que podrían resultar dañados por algún posible derrame de estas aguas fototratada son: el factor abiótico, el factor biótico y humano, con sus respectivas subdivisiones se encuentran formando las filas de la Tabla 7.5. El cruce entre cada uno de ellos se realizó tomando en cuenta los componentes principales que se encuentran en la Tabla 7.5. La relación existente entre las actividades de producción y almacenamiento de las aguas agrias y los componentes el ecosistema, se marcan con una X.

Para el desarrollo de la EIA, se realizó primero la explicación y caracterización de las actividades causantes de posibles impactos ambientales del POA solar aplicado a las agua agria petroleras, las cuales están identificadas con códigos entre paréntesis, con una letra y un número. Los elementos ambientales o factores ambientales están identificados con un

código entre paréntesis iniciando con la letra F, un número y una letra minúscula. Luego se procedió a realizar el análisis con los cruces mostrados en la Tabla 7.5, que permitió establecer las relaciones entre las actividades y su efecto en los factores del ecosistema estudiado.

Tabla 7.5 Cruce entre las actividades causantes de posibles impactos ambientales del POA solar aplicado a las aguas agrias petroleras y los elementos y características ambientales

Elementos y Características ambientales		a. Pasos de la reacción POA solar						b. Caracterización					
		1. Filtración 1	2. Acidificación	3. Reacción POA	4. Filtración 2	5. Neutralización	6. Filtración 3	1. Metales	2. Compuestos orgánicos	3. NOx, SOx y COx	4. Sólidos gastados y generados	5. Corrosividad por pH	6. Reactividad por sulfuro
Factores Abióticos	1. Suelo	a. Capa superficial	X			X		X	X		X	X	
		b. Capa intermedia (subsuelo)	X			X		X	X		X	X	
	2. Agua	a. Superficiales	X	X	X		X	X	X	X			X
		b. Acuíferos	X	X	X		X	X	X	X			X
	3. Aire	a. Troposfera baja		X	X		X		X	X			
		b. Troposfera		X	X		X		X	X			
Factores bióticos	4. Flora	a. Cobertura vegetal	X			X		X	X		X	X	
		b. Vegetación acuática	X	X	X		X		X	X	X		X
	5. Fauna	a. Terrestres	X			X		X	X		X	X	
		b. Avifauna		X	X		X				X		
		c. Especies acuáticas	X	X	X		X		X	X	X		X
Factor Humano	6. Calidad de vida	a. Personal técnico calificado	X	X	X	X	X	X		X	X		
		b. Comunidades circundantes	X	X	X		X		X		X		
		c. Comunidad interna	X	X	X	X	X		X		X	X	

Pasos del proceso de oxidación avanzada (PAO) solar (A)

Filtración 1: Filtración del agua agria (A1)

El proceso de filtración consiste en la separación de los sólidos suspendidos y precipitables del agua agria, utilizando un filtro de celulosa de 0,45 micras. En las fases separadas principalmente se encuentran sólidos 100% carbonos orgánicos procedentes del mejoramiento de crudos. La cantidad de sólidos totales determinada fue la siguiente 15352 mg/L, la de sólidos suspendidos 7476 mg/L.

Impacto de la filtración 1

La filtración genera desechos en fase sólida que pudiesen impactar directamente en la calidad del suelo (F1 a y b) y del agua si no se almacenan o tratan debidamente, debido a que incorpora materia orgánica de alta masa molecular derivados del petrolero y azufre elemental, alterando el suelo y la química del agua superficial y por infiltración la subterránea (F2 a y b) (Vílchez-Fernández y Ulloa-Carcases, 2015; Rodríguez, 2001; Saval et al, 2004).

Impacto en el factor abiótico

Esta posible alteración en la incorporación de materia orgánica tendría un impacto importante en la flora (F4a y b) y la fauna terrestre y acuática (F5a y c), debido a que pudiese alterar las condiciones de vida de dichas especies. Cabe destacar que la cantidad de materia orgánica generada para el volumen tratado, es bajo por lo que el manejo y disposición del desecho se hace manejable a gran escala, además la desecación y la separación de estos pudiese hacer aprovechable el azufre para otros procesos. El azufre es un micronutriente necesario para el crecimiento de las plantas siempre y cuando este se encuentre en el equilibrio necesario en el suelo (García, 2014; Marcano *et al.* 2003).

Acidificación del agua agria y del catalizador (A2)

La acidificación consiste en la adición de H_2SO_4 en una concentración del 5% permite reducir el pH 10 del agua agria y del catalizador, hasta un pH de $2 \pm 0,01$ permitiendo garantizar las condiciones fotoactivas en las superficies cristalinas del catalizador. Durante este proceso el contenido de H_2S disuelto en el agua agria, se transforma en sulfato debido a la acción catalítica en medio ácido del óxido de manganeso contenido en el catalizador, eliminando del medio el olor característico de este compuesto altamente tóxico, y generando una especie inorgánica de menor impacto en la fisicoquímica de efluente. Además durante este proceso se generan vapores que pudiesen contener COV así como también CO_2 y SO_2 , debido a la oxidación de algunos compuestos orgánicos debido a la acción del ácido sulfúrico.

Impacto de acidificación

Impacto del factor abiótico

En el proceso de acidificación de las aguas agrias, la generación de sulfatos depende de la concentración de sulfuros. El sulfato producido tendría un impacto menor en las aguas (F2 a y b), debido a que en bajas concentraciones forma parte de la fisicoquímica del agua bajo ciertos límites de concentración, establecidos en la norma venezolana de aguas residuales decreto 883 (1995). También esta actividad pudiese generar impacto en el aire (F3a y b), debido a que se liberan vapores que pudiesen afectar la calidad del mismo.

Impacto del factor biótico

Lo anteriormente expuesto afecta la avifauna (F5b) debido al incremento de vapores en la zona de reacción (Ballesteros y Aristizabal, 2007). La concentración de sulfatos cuando se eleva por encima de los valores contemplados en la norma 883 afecta la flora (F4b) y fauna acuática (F5c).

Impacto del factor humano

El factor humano afectado es directamente el personal técnico especializado (F6a), que manipule la técnica sin el respectivo equipamiento de seguridad industrial e higiene ocupacional (Belio, 2011).

Reacción de oxidación avanzada solar (POA) (A3)

Consiste en llevar a cabo en un reactor fotoquímico de vidrio borosilicato el agua agria y el catalizador con ajuste de pH, además de un agente oxidante como el H_2O_2 (Yamal- Turbay *et al.*, 2013), expuestas a una fuente de radiación lumínica que en este caso particular, se utiliza la radiación solar debido a que en el catalizador se encuentran sustancias que absorben energía a diferentes longitudes de onda. Además entra en consonancia con los principios de química verde y la eficiencia energética disminución del consumo de electricidad, aprovechando las energías alternativas (Ramos y Jiménez, 2016). Esta reacción fotoquímica y fotocatalítica, va a permitir la degradación a compuestos orgánicos en el agua, además de su mineralización a CO_2 . Además de favorecer la reacción de los compuestos inorgánicos azufrados con la oxidación del a sulfato. Es importante destacar que a escala de laboratorio se utilizó un reactor de borosilicato, pero en la propuesta tecnológica se utilizará un reactor solar tipo carrusel, a cielo abierto.

Impactos del POA

Impacto del factor abiótico

Esta reacción produce compuestos orgánicos biodegradables como ácidos carboxílicos, los cuales en medio acuoso (F2 a y b) (Ramos, 2018), pueden ser metabolizados por microorganismos en el agua y el suelo (Serna-Posso, 2016). La oxidación de los compuestos azufrados va a realizar un aporte en la concentración de sulfatos en el agua tratada, impactando la composición salina de la misma (Herszage, 2001). Como

subproductos de la oxidación en el reactor se generan CO₂ y compuestos orgánicos volátiles que son liberados a la atmosfera (F3 ay b) (Ramos y Jiménez, 2016).

Impacto del factor biótico

Se puede afectar la flora (F4b) y la fauna acuática (F5c) por la concentración de ácidos carboxílicos, que va a depender directamente de la concentración de compuestos orgánicas en las aguas agrias (18100 ppm de DQO y 99 ppm de TPH).

Impacto del factor humano

Existe una afectación al factor humano debido a la liberación de los COV y del CO₂, estos influyen directamente en el personal técnico especializado (F6a), que manipule la técnica sin el respectivo equipamiento de seguridad industrial e higiene ocupacional (Romero-Placeres, 2006).

Filtración 2: Filtración del agua agria tratada (A4)

Se realiza la filtración del agua agria tratada utilizando un filtro de celulosa de 0,45 micras, para la eliminación de los sólidos especialmente del catalizador gastado. La muestra de sólido se le realizó difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para determinar variaciones del catalizador gastado, y se determinó mediante estas técnicas que el catalizador no vario las fases cristalinas presentes, pero se identificó que es capaz de sorber azufre y sulfatos.

Impacto de la filtración del agua agria tratada

Impacto del factor biótico

Debido a que el catalizador gastado presenta sorciones de azufre, este pudiese impactar el suelo (F1a y b) si se almacena en grandes volúmenes de forma inadecuada, afectaría la flora (F4a) y la fauna (F5a).

Impacto del factor abiótico

En vista que el catalizador es capaz de incorporar azufre en pocas concentraciones, este catalizador gastado puede ser utilizado como enmienda de suelos, siempre y cuando estos posean una característica ácida y de baja salinidad, como la mayoría de los suelos venezolanos (López de Rojas y Comerma, 1985). Otra disposición para este lodo rojo gastado pudiese ser la industria de la construcción para la producción de bloques y adoquines (Rodríguez et al., 1999).

Neutralización de aguas agrias tratadas mediante POA (A5)

El proceso de neutralización se realiza luego del POA del agua, y consiste en adicionar hidróxido de sodio al 0,1 M para llevar la reacción de un pH menor a 2 hasta un pH neutro entre 6,5 y 7. Estos valores de pH van a permitir enviar esta agua hasta la planta de tratamiento de agua residual. Durante este proceso de neutralización ocurre que se reversa la oxidación inorgánica del sulfato, llevando una pequeña parte de este nuevamente hasta sulfuro por lo que se liberan olores de H₂S, pero en una menor proporción que al inicio de las reacciones con el agua agria sin tratar.

Impactos de la neutralización

Impacto en el factor humano

El proceso de neutralización se realiza con hidróxido de sodio un reactivo peligroso para el ambiente y para el ser humano durante su manipulación (Belio, 2011). De la misma manera en este paso se liberan olores de sulfuro, debido a la regresión de una parte sulfato a sulfuro que pudiese afectar la atmósfera (F3a y b) del lugar teniendo un impacto en el personal (F6a) que maneja el proceso sin las medidas de protección necesarias.

Filtración 3: Filtración de la neutralización (A6)

Se realiza la filtración del agua agria tratada utilizando un filtro de celulosa de 0,45 micras y de carbón activado, para la eliminación de los sólidos precipitados especialmente el hierro lixiviado debido a la disminución del pH en la fotorreacción, precipitando en forma de un oxihidróxido de hierro (limonita). La muestra de sólido se le realizó DRXy FTIR para corroborar los compuestos presentes.

Impactos de la filtración en la neutralización

Durante el proceso de filtrado de la neutralización se realiza la separación del precipitado del óxido de hierro hidratado, que se forma debido al incremento del pH en el sistema. Este compuesto amorfo de hierro denominado limonita no genera ningún impacto en el medio ambiente, ya que la cantidad que se forma es baja y al mismo tiempo el compuesto forma parte naturalmente de las características fisicoquímicas del suelo (F1a) (García, G y García, S, 2013). Su uso como enmienda proporcionaría al suelo mayor cantidad de hierro disponible para las plantas.

Caracterización del agua agria tratada mediante POA (B)

Se refiere a la determinación de las propiedades y características fisicoquímicas, que puede presentar el efluente aguas agrias luego de realizado el proceso de oxidación orgánica e inorgánica, utilizando radiación solar y lodos rojos activado como catalizador heterogéneo (Figura 7.3). En la Tabla 7.6 se presentan las propiedades medidas en el agua agria tratada.



Figura 7.3 Agua agria tratada por el proceso de oxidación avanzada utilizando radiación solar y lodo rojo como catalizador.

Tabla 7.6 Características fisicoquímicas del agua agria tratada mediante procesos de oxidación avanzada solar.

Técnica analítica	Valor
DQO	2000 ± 1 ppm
TPH	0,000 ± 0,001 ppm
pH	6,50 ± 0,01
Conductividad	64,5 ± 0,1 µS/Cm
Turbidez	18,99 ± 0,01 NTU
Cloruros	89± 9 ppm
Sulfato	3,69 ± 0,01%
Sulfuro	< 1 ± 0,1 ppm
Metales por ICP-MS	Ni, V, Mo, Cu,: 1,00± 0,05 ppm
	Ca: 120,00± 0,05 ppm
	K: 540,00 ± 0,05 ppm
	Mg: 4,77 ± 0,05 ppm
	Na: 311,00 ± 0,05 ppm
	Fe: 56, 00 ± 0,05 ppm
	Mn: 45,00± 0,05 ppm
Compuestos orgánicos por GC-MS	Carbonilo: 2,5 hexanodiona,
	Carboxílicos: ácido propanóico y ácido acético, Nitrogenado: octahidroindolizina
	Inorgánico: Azufre elemental

Metales (B1)

Las aguas agrias producidas en PDVSA presentan según análisis químicos por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente con espectroscopia de masa (ICP-MS), donde arrojan que los metales presentes en la muestra son: Ni, V, Mo, Cu, Ca,

K, Mg, Mn, Fe y Na. El análisis de ICP-MS luego de la reacción arrojó que el proceso de oxidación incrementa la concentración de Na, Ca, Fe, Mn y Mg.

Compuestos orgánicos (B2)

Con respecto a la caracterización cualitativa de los compuestos orgánicos presentes en el agua agria, determinados a través de una cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas para caracterización de muestras híbridas, dio como resultado compuestos orgánicos altamente oxidados como 2,5- hexanodiona, ácido propanoico, ácido acético, y octahidroindolizina. Estas sustancias pueden ser totalmente eliminadas en una planta de tratamiento de aguas residuales, debido al nivel de degradación alcanzado por el proceso fotoquímico. La temperatura ambiente en los altos mirandino oscila los 25 °C normalmente, pero en el reactor POA de borosilicato la temperatura de reacción se eleva entre 48 a 55 °C, a estas temperaturas se pueden volatilizar compuestos de cadenas cortas como: metano, etano, propano, formaldehidos, cetonas, por lo que se considera probable la presencia de estos compuestos en la reacción de foto-oxidación cuando se realice esta reacción en un reactor tipo carrusel.

Liberación NO_x, SO_x y CO_x (B3)

El POA del efluente tiene como objetivo principal degradar y mineralizar la cantidad de materia orgánica presente en al agua agria, mediante estas condiciones la mineralización se realiza llevando una cantidad de materia orgánica hasta CO_x, los compuestos nitrogenadas presentes en el medio se generan óxidos nitrosos NO_x, así como cualquier otro compuesto que se volatilizó mediante estas condiciones extremas de oxidación orgánica.

Sólidos gastados y precipitados (B4)

Las muestras en estudio en estado de reposo presentan la formación de sólidos precipitables ricos en azufre sólido, determinados a través de un analizador LECO carbono-azufre, DRX

y FTIR. Entre los sólidos gastados tenemos al catalizador gastado y entre los precipitados tenemos la formación de un oxihidróxido de hierro.

Corrosividad por pH (B5)

Las aguas agrias tratadas mediante POA solar, disminuyen el pH del agua tratada de pH 2 a 1,6. Lo anterior indica que es una sustancia ácida, debido a la presencia de carboxílicos como ácido propanóico y ácido acético, producto de la oxidación de la materia orgánica presente en el agua agria tratada debido a la reacción con especies radicales de oxígeno. Este pH luego será neutralizado con hidróxido de sodio al 20%, para poder ser descargado a la planta de tratamiento de aguas residuales.

Reactividad con sulfuros (B6)

Las aguas agrias presentan un contenido de azufre, debido a que estas aguas presentan H₂S disuelto en 24000 ppm de sulfuro (S⁻²), que mediante el POA fue llevado a sulfato (SO₄⁻) en un 98,96 % determinado mediante Cromatografía Iónica.

Impacto de la caracterización del agua agria tratada mediante procesos de oxidación avanzada

Impacto de metales

Impacto abiótico

Los metales (Ab1) presentes en el agua agria tratada pudiesen impactar el pH de los factores abióticos como el suelo (F1a y b) y el agua (F2a y b), debido a que estos metales alcalinos y alcalinotérreos y de transición determinados en el agua tratada forman parte de la composición fisicoquímica del suelo en sus capas superficiales e intermedias (López de Rojas y Comerma, 1985).

Impacto biótico

Pero a diferencias que en las aguas agrias originales estos metales se van a encontrar en una matriz orgánica biodegradable y con una carga aniónica de sulfato. Los metales que pudiesen tener un negativo que posiblemente afecte de alguna forma son el vanadio (V) y el

molibdeno (Mo) detectado en el agua tratada colocándolo disponible en el suelo, estos metales pesados pueden ser bioacumulados por las plantas (f4a y b) de la zona (Zarraga et al., 2009). De la misma manera el agua (F2a y b) se va a ver afectada por la concentración de metales presente en la misma, teniendo consecuencias en su calidad en cuanto a la dureza cálcica y la salinidad. Los metales afectan directamente a la fauna (F5a y c) por la bioacumulación (Argota et al., 2012). En este caso los otros metales presentes en las aguas tratadas como el Na, Mg y Fe, no presentan ningún impacto negativo para estos factores mencionados.

Impacto en el factor humano

De la misma manera el factor humano no se verá afectado por la cantidad y la concentración de metales, debido a que la disposición del efluente es directamente una planta de tratamiento de aguas residuales, para terminar de procesar los metales presentes, y luego ser liberada en una corriente de agua superficial en la zona.

Impacto de los compuestos orgánicos

Impacto en el factor abiótico

Las aguas fototratadas contienen sustancias oxidadas como carbonilos y ácidos carboxílicos, que en caso de un posible derrame no afectarían significativamente al suelo, ya que estos compuestos permiten el acondicionamiento por biodisposición de materia orgánica para las plantas como los ácidos húmicos, siempre y cuando el suelo sea de tipo básico (Páez et al., 2016; Abascal et al., 2018), pero en un suelo de tipo ácido, estos compuestos pudiesen realizar una disminución significativa del pH del suelo (F1a y b) en el caso de algún posible derrame del mismo (López de Rojas y Comerna, 1985).

Impacto en el factor abiótico

De la misma manera estas sustancias afectan el agua (F2a y b), debido a que elevan la concentración de carbono en las mismas, incrementando los valores de DQO y DBO debido a su contenido de carbono, pero son compuestos metabolizables por microorganismos. La vegetación terrestre (F4a) y acuática (F4b), pudiese verse afectada debido a los ácidos

carboxílicos pudiesen acidificar el medio acuático y el suelo, afectando plantas y peces de no ser neutralizadas las mismas.

Impacto en el factor humano

Estos compuestos pudiesen impactar al factor antropológico si no es neutralizado y tratado luego por una PTAR, debido a existe la posibilidad de contaminar los acuíferos por derrames de grandes cantidades, afectando la calidad de los acuíferos (F6b y c), que se abastecen a las comunidades internas y externas.

Impacto en la liberación NO_x y CO_x

Impacto en el factor abiótico

Va tener un impacto importante en el factor abiótico aire (F3a y b), debido a que va afectar la composición química del mismo, elevando la concentración de estos compuestos que cuando están en contacto con el agua de lluvia va a generar sustancias ácidas (ácido nítrico, ácido carbónico y ácido sulfúrico), afectando directamente el pH del resto de los factores abióticos (F1a y b; F2a y b) (Juez, 2005).

Impacto en el factor bióticos

Estas sustancias ácidas van a afectar indirectamente la vegetación (F4a y b) por la acidificación del suelo y el agua. La cantidad de agua a tratar es manejable y no pudiese representar un impacto importante en los factores bióticos y abióticos, por la liberación de este tipo de sustancias gaseosas afectando el microclima de la zona.

Impacto en el factor humano

Estas sustancias en el aire afectan a las personas directamente en la salud, debido a que se elevan las afecciones respiratorias causando que el trabajador disminuya su calidad de vida. Otro impacto indirecto antropológico es que la lluvia ácida afecta la infraestructura del

centro de investigaciones, desmejorando la calidad estructural del edificio y de las comunidades circundantes (F6b y c) (Romero-Placeres, 2006).

Impacto de la caracterización sólidos gastados y precipitados

Impacto en el factor abiótico

La caracterización de los sólidos gastados y precipitados (b4) de las aguas agrias fototratadas, van a estar directamente relacionados con la disposición final del catalizador gastado en la reacción, y del sólido generado por la precipitación de oxihidróxidos de hierro formado a partir de la neutralización del agua agria tratada. La cantidad de sólido es relativamente bajo y no presenta ningún impacto en los factores abióticos estudiados, siempre y cuando se disponga adecuadamente este desecho. Estos sólidos tienen un impacto directo en el suelo, debido a que estas sustancias en la capa superficial del suelo (F1a), pueden ser de provecho para el suelo, permitiendo elevar su pH, asumiendo su incorporación en suelos ácidos.

Impacto en el factor bióticos

Como se ha indicado, el azufre es un micronutriente de plantas (F4a), en estos procesos la cantidad de azufre generado en bajo, si no se controla de igual manera estas sustancias al estar en contacto con el suelo pueden infiltrarse a los acuíferos (F2b) contaminando el reservorio de agua en el subsuelo. Esta sustancia cuando se encuentra en exceso afecta el ciclo biogeoquímico del elemento, dañando el equilibrio del suelo (García, 2014; Marcano et al., 2003). La fauna (F5a) se va ver directamente afectada si se afecta el suelo y el agua.

Impacto en el factor humano

En el factor humano el impacto por estos sólidos va influir directamente a la salud humana, si no se usan los implementos de seguridad necesarios, debido a que el azufre sólido tiene efectos en la salud en contacto con los ojos, piel, ingestión, causando daños severos en el ser humano (F6a) (Arellano, 2014). Estos efectos adversos se pondrían de manifiesto si el

volumen de azufre es elevado, lo cual en este proceso se mantiene en disolución en forma de sulfato, y el azufre sólido es sorbido en el catalizador es bajo.

Impacto por la corrosividad por pH

Impacto en el factor abiótico

La corrosividad del pH (Ab5) va afectar directamente al suelo (F1a), debido a que la posible liberación de las aguas agrias tratadas por PAO son neutralizadas alcanzando un pH de 6,5 a 7,5, lo cual no va presentar ningún impacto ambiental en los factores estudiados.

Impacto de la reactividad por sulfuros

Impacto en el factor abiótico

La reactividad por sulfuros (b6) de las aguas agrias, debido al POA tuvo un éxito en la eliminación de este compuesto en un 99,96%, transformándose en sulfato (SO_4^-). Esta genera una acidificación y salinidad del suelo (F1a y b) (Russi et al, 2010), en los mismos términos que el caso anterior se afectara la salinidad del agua (F2a y b).

Impacto en el factor biótico

Las especies biológicas vegetales terrestres (F4a) y acuáticas (F4b) se verán afectadas por este compuesto, de la misma manera ocurrirá con la fauna (F5 a y c), debido a que los peces son sensibles a estos compuestos salinos, cuando la concentración se incrementa a 600 ppm en el agua (Scotto et al., 2017)

Tabla 7.7 Análisis causa- efecto mediante matriz de Leopold del estudio de impacto ambiental del tratamiento de mitigación de las aguas agrias mediante procesos de oxidación avanzada solar

Elementos y Características ambientales		Actividades causantes de posibles impactos ambientales del POA solar aplicado a las Agua Agria Petroleras												Total	Media Aritmética	
		a. Pasos de la reacción POA solar						b. Caracterización								
		1. Filtración 1	2. Acidificación	3. Reacción POA	4. Filtración 2	5. Neutralización	6. Filtración 3	1. Metales	2. Compuestos orgánicos	3. NOx, SOx y COx	4. Sólidos gastados y generados	5. Corrosividad por pH	6. Reactividad por sulfuro			
Factores Abióticos	1. Suelo	a. Capa superficial	-15	0	0	-10	0	-8	-12	0	-30	-10	0	0	-85	-7,08
		b. Capa intermedia (subsuelo)	-10	0	0	-10	0	-4	-12	0	-25	-6	0	0	-67	-5,6
	2. Agua	a. Superficiales	-40	-40	-22	0	-18	0	-22	-10	-18	0	0	-1	-171	-14,3
		b. Acuíferos	-35	-30	-16	0	-15	0	-18	-8	-3	0	0	-1	-126	-10,5
	3. Aire	a. Troposfera baja	0	-18	-15	0	-10	0	0	0	-45	0	0	0	-88	-7,3
		b. Troposfera	0	-15	-10	0	-8	0	0	0	-22	0	0	0	-47	-3,9
Factores bióticos	4. Flora	a. Cobertura vegetal	-15	0	0	-6	0	-6	-8	0	-6	-8	0	0	-49	-4,1
		b. Vegetación acuática	-35	-36	-15	0	-20	0	-9	-8	-15	0	0	-1	-139	-11,6
	5. Fauna	a. Terrestres	-15	0	0	-8	0	-7	-8	0	-12	-8	0	0	-58	-4,8
		b. Avifauna	0	-20	-8	0	-6	0	0	0	-28	0	0	0	-62	-5,2
		e. Especies acuáticas	-35	-40	-28	0	-18	0	-6	-6	-18	0	0	-1	-152	-12,6
Factor Humano	6. Calidad de vida	a. Personal técnico calificado	-8	-18	-6	-6	-10	0	0	0	-18	-4	0	0	-70	-5,8
		b. Comunidades circundantes	-6	-12	-4	0	-4	0	-6	0	-15	0	0	0	-47	-3,9
		c. Comunidad interna	-8	-18	-4	-4	-6	0	-6	0	-18	-4	0	0	-68	-5,6
Total		-232	-247	-128	-44	-115	-25	-107	-32	-276	-40	0	-4			
Media Aritmética		-19,3	-20,6	-10,6	-3,6	-9,6	-2,1	-8,9	-2,6	-22,7	-3,3	0	-0,3			

Según las Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos (Decreto 2635, 1998), podría clasificarse el agua agria tratada según su caracterización fisicoquímica dentro del nivel de riesgo clase 2, debido a que presenta las siguientes características normativas:

Materiales y desechos semisólidos o líquidos, hidrosolubles, no inflamables ni reactivos, ni corrosivos, con elementos tóxicos en concentraciones que no puedan causar un envenenamiento masivo, ni perdurable en el ambiente; no son irritantes ni tóxicos por inhalación; su riesgo mayor está relacionado con su condición fluida que dificulta su recuperación en caso de derrame (p.8).

El nivel de riesgo de las aguas agrias es de clase 5, pero luego del tratamiento con oxidación avanzada solar el nivel de riesgo del agua agria baja hasta 2, por lo se considera que las sustancias presentes luego del proceso no son inflamables ni reactivos, ni corrosivos, con elementos tóxicos en concentraciones que no puedan causar un envenenamiento masivo, ni perdurable en el ambiente; no son irritantes ni tóxicos por inhalación; su riesgo mayor está relacionado con su condición líquida que dificulta su recuperación en caso de derrame.

Este nivel con la que se clasifica el efluente de producción tratado, afectaría directamente los factores abióticos, bióticos y humanos, debido a que estas aguas generarían un impacto al ambiente si son descargadas directamente en un cuerpo de agua.

La matriz de Leopold demostró los beneficios del proceso de oxidación de las aguas agrias logrando disminuir su nivel de riesgo ambiental. Una vez tratadas estas aguas presentan las condiciones de salida para ser enviadas a una planta de tratamiento de aguas residuales y salir en condiciones óptimas (según el decreto 883), para ser descargadas en el cuerpo de agua más cerca a las instalaciones del centro de investigaciones.

Partiendo de que la materia orgánica contentiva en el efluente luego del tratamiento POA, se ve degradada en compuestos consumibles por los microorganismos presentes en el reactor biológico y el decantador de la planta de tratamiento de aguas residuales,

terminando de degradar la cantidad de materia orgánica existente en el agua agria tratada. De la misma forma la cantidad de materia inorgánica, puede ser asimilada por las especies microbiológicas autóctonas presentes en este reactor, que son capaces de metabolizar sustancias azufradas típicas de los crudos venezolanos. Los metales presentes pueden ser eliminados del agua en el proceso de separación de sólidos y convertirlos en parte del lodo de la planta.

CONCLUSIONES

Mediante la caracterización fisicoquímica del efluente, se pudo clasificar este efluente en el nivel 5 de riesgo de contaminación y con la aplicación de matriz de Leopold se evidenció el impacto ambiental que este potencialmente tiene al ambiente, arrojando como resultado la vulnerabilidad del suelo y de las aguas (superficiales y acuíferos) ante un posible derrame.

La materia orgánica e inorgánica presentes en las aguas agrias pone en peligro los factores abióticos y bióticos de todo lo que entre en contacto con ellas. La alta concentración de H_2S disuelto pone en peligro los factores bióticos y humanos en la zona de un posible derrame.

La EIA evidenció la vulnerabilidad en las condiciones de almacenamiento de estas aguas dentro de las instalaciones del instituto. El factor humano es uno de los más afectados debido al posible impacto que tuviese un derrame de estas aguas agrias en el personal de la institución y las comunidades circundantes.

Para la mitigación de este problema logístico- ambiental de PDVSA-Intevep, se propuso un POA solar utilizando lodo rojo como catalizador heterogéneo y radiación solar. Luego de aplicar esta técnica fotoquímica se caracterizó fisicoquímicamente el agua tratada y se pudo determinar que esta técnica reduce considerablemente el nivel de riesgo ambiental del efluente a 2. La cantidad de materia orgánica se degradó a compuestos orgánicos e inorgánicos de alto grado de oxidación.

En la evaluación de impacto ambiental de la propuesta de mitigación, se pudo conocer que los factores bióticos y abióticos se impactarían ante un posible derrame masivo de las aguas agrias. Si bien es cierto que el proceso de oxidación es efectivo aún mantiene concentraciones de la DQO fuera de las normas nacionales para descarga sin tratamiento. Por lo que esta propuesta de mitigación es eficiente para minimizar los riesgos de las aguas agrias y llevarlos a condiciones de descarga en la planta de tratamiento de aguas residuales sin causar daño en el buen funcionamiento del reactor biológico de la misma.

La aplicación de la matriz causa-efecto mostró que en el proceso de fotorreacción se generan gases de efecto invernadero como los NO_x, SO_x y CO_x, debido a la aplicación de un reactor solar tipo carrusel (*raceways*).

En el proceso de mitigación es importante que la organización imponga al personal que asumirán las actividades operativas, las medidas de seguridad necesarias para preservar la salud del personal.

Los estudios de impacto ambiental mediante matriz de Leopold análisis de causa-efecto, permitió conocer como las actividades de cada uno de los procesos analizados tienen un impacto significativo en los factores bióticos, abióticos y humanos. Esto genera una perspectiva de los posibles cambios que ocurrirían en el ambiente si no se construyen y asumen las medidas de mitigación para disminuir los impactos en los factores ambientales estudiados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abascal, P., & Gerardo, A. (2018). Efecto de los ácidos carboxílicos como acondicionador de suelo Promesol® 5X y bioestimulante radicular Nutrisorb® L y micorriza Mycoral R en el suelo y la variedad de frijol Amadeus 77. Recuperado de:
<https://bdigital.zamorano.edu/bitstream/11036/6317/1/CPA-2018-T002.pdf>

Adams, R. H., ZaVala-Cruz, J., & García, F. A. M. (2008). Concentración residual de hidrocarburos en suelo del trópico. II: afectación a la fertilidad y su recuperación. *Interciencia*, 33(7), 483-489.

Alboudwarej, H., Félix, J., Taylor, S., Badry, R., Bremner, C., Brough, B. & Beshry, M. (2006). La importancia del petróleo pesado. *Oilfield review*, 18(2), 38-58.

Álvarez, J. N., Rodríguez, A. Á., Pompa, N. P., Reyes, A. M., & Franco, E. D. (2007). Impacto ambiental de la industria petrolífera de Santiago de Cuba. Caracterización. *Tecnología Química*, 27(2), 83-91.

Álvarez, R., & Linares, C. (2015). Uso de precursores catalíticos NiMo/óxidos mixtos Zn-Al para ser empleados en reacciones de hidrotatamiento. *Revista Agrollania*, 12.

Arellano, Á. (2014). Crisis del coque y el azufre en el Complejo Criogénico José Antonio Anzoátegui. Recuperado de:<https://es.slideshare.net/asearellano/todo-sobre-la-crisis-del-coque-en-pdvsa-venezuela>

Argota, G., González, Y., Argota, H., Fimia, R., & Iannacone, J. (2012). Desarrollo y bioacumulación de metales pesados en *Gambusia punctata* (Poeciliidae) ante los efectos de la contaminación acuática. *REDVET. Revista electrónica de Veterinaria*, 13(5), 1-12.

Ballesteros, D. Y. P., Torres, S. R. P., & Quintero, C. V. (2010). Evaluación de la corrosión del acero AISI-SAE 1020 en un ambiente multifásico de salmuera CO₂-H₂S. *Ingeniería y Desarrollo*, (27), 187-213.

Ballesteros, H. O. B., & Aristizabal, G. L. (2007). Información técnica sobre gases de efecto

invernadero y el cambio climático. Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, nota técnica del IDEAM, IDEAM-METEO/008-2007, Bogotá, Colombia. Recuperado de: <http://www.ideam.gov.co/documents/21021/21138/Gases+de+Efecto+Invernadero+y+el+Cambio+Climatico.pdf/7fabbbd2-9300-4280-befe-c11cf15f06dd>

Belio, M. M. (2011). Prevención de riesgos en el manejo de sustancias químicas. *Técnica Industrial*, 296, 62-70.

Bellussi G ,Giacomo R ,Landoni A, Millini L, Molinari D, Montanari E, Moscotti D & Pollesel P (2013). Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: Developments and perspectives. *Journal of catalysis*, 308, 189-200.

Cárdenas Escobar, D. (2013). Evaluación de calidad de aire, compuestos orgánicos volátiles-VOC's, en zona aledaña del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) ECOPETROL SA. (Trabajo especial de grado) Universidad Pontificia Bolivariana. Bucaramanga, Colombia. Recuperado de: <https://repository.upb.edu.co/handle/20.500.11912/511>

Castellanos, F. J. (2016). Estudio del efecto de compuestos polares neutros en desemulsionantes a ser empleados en crudos pesados (Bachelor's thesis), Universidad de Carabobo. Valencia, Venezuela. Recuperado de: <http://mriuc.bc.uc.edu.ve/handle/123456789/4545?show=full>

Coria, I. D. (2008). El estudio de impacto ambiental: características y metodologías. *Invenio*, 11(20), 125-135.

Crosara, A. (2012). El suelo y los problemas ambientales. Recuperado de <http://edafologia.fcien.edu.uy>.

Cuéllar, J. A. G., Sánchez, F. A., Vázquez, S. H., & Cota, D. B. L. (2004). Impacto ecológico de la industria petrolera en la Sonda de Campeche, México, tras tres décadas de actividad: una revisión. *Interciencia*, 29(6), 311-319.

Gaceta Oficial 5.245-3 (1998). Decreto 2635: Normas para el control y manejo de materiales y desechos peligrosos. Caracas, Venezuela.

Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5.021 (1995). Decreto N° 883, Normas para la Clasificación y Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos. Caracas, Venezuela.

García, F. O. (2014). Fertilidad de suelo y fertilización de cultivos. INTA, Buenos Aires, Argentina.

García, G. N., & García, S. N. (2013). Química agrícola, química del suelo y de nutrientes esencial. Mundi-Prensa Libros.

Herszage, J. (2001). Oxidación de compuestos sulfurados en presencia de óxidos metálicos de interés en química de medio ambiente (Doctoral dissertation), Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales), Argentina. Recuperado de:
https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/download/tesis/tesis_n3388_Herszage.pdf

Juez, J. M. (2005). Análisis y evaluación de las emisiones de gases de efecto invernadero en la industria del petróleo y el gas (Doctoral dissertation), Universidad Politécnica de Madrid), España. Recuperado de: <http://oa.upm.es/278/>

Lobelles-Sardiñas, G. O., López-Bastida, E. J., Pedraza-Garciga, J., & Peralta Suárez, L. M. (2016). Metodología con enfoque de economía ecológica para la gestión integral de aguas sulfurosas en una refinería de petróleo. *Centro Azúcar*, 43(4), 50-62.

López de Rojas, I., & Comerma, J. (1985). Caracterización de los suelos ácidos de Venezuela basada en algunas propiedades físicas y químicas. *Agronomía Trop*, 35, 83-102.

Machado-Allison, A. (2017). La conservación de ambientes acuáticos: petróleo y otras actividades mineras en Venezuela. Douglas Rodríguez Olarte, 189. Recuperado de:
<http://erevistas.saber.ula.ve/index.php/ecotropicos/article/view/E0008>

Marcano, Á. E., Rodríguez, J. C., & Mohsin, M. (2003). Efecto del azufre elemental sobre el pH y la solubilidad de algunos nutrimentos en fosfocomposts. *Interciencia*, 28(9), 504-511.

Morales, A. L. L., Martínez, S. L., Hernández, E. S. L., & Arcos, S. A. R. (2020). Impactos

asociados a actividades petroleras en zonas aledañas al complejo procesador PEMEX gas-Macuspana. *Journal of Basic Sciences*, 5(15).

Moronta-Riera, J., & Riverón-Zaldívar, B. (2016). Evaluación de la calidad fisico-química de las aguas y sedimentos en la costa oriental del lago de Maracaibo. *Minería y Geología*, 32(2), 102-111.

Negretti, V, Rivas, G, and Funatsu, S. (2009). "First commercial HDHPLUS /SHP plant in Puerto La Cruz refinery, Venezuela." Canada.

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.,& 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.

Ochoa, G., Oballos, J., Jaimes, E., & Manrique, J. (2004). Relación entre el material parental y el pH de los suelos en los Andes venezolanos. *Revista Geográfica Venezolana*, 45(2), 281-288.

Ordoñez-Díaz, M. M., & Rueda-Quiñónez, L. V. (2017). Evaluación de los impactos socioambientales asociados a la producción de panela en Santander (Colombia). *Ciencia y Tecnología Agropecuaria*, 18(2), 379-396.

Páez, L. E. C., Realpe, I. D. S. B., Peinado, F. J. M., & Flores, J. C. M. (2016). Extracción secuencial de metales pesados en dos suelos contaminados (Andisol y Vertisol) enmendados con ácidos húmicos. *Acta Agronómica*, 65(3), 232-238.

PDVSA MA-01-02-11 (2005) Norma PDVSA para la gestión integral de materiales peligrosos recuperables y desechos peligrosos. Caracas, Venezuela.

Peralta C & Barrios P. (2012). Proyecto de creación de una fundación para el manejo y tratamiento de los residuos sólidos reciclables. Repositorio DSpace. Quito, Ecuador. Recuperado de:

<http://www.dspace.espol.edu.ec/xmlui/handle/123456789/21085>

Pereira, P., Machin, I., Salerno, G., Cotte, E., Higuerey, I., Andriollo, A & Rivas, G. (1999). Research and development in heavy and extra heavy oil upgrading in PDVSA-Intevep: aqua conversion. *Acta Científica Venezolana*, 50(suppl. 1), 48-53.

Perevochtchikova, M. (2013). La evaluación del impacto ambiental y la importancia de los indicadores ambientales. *Gestión y política pública*, 22(2), 283-312.

Portillo, R., Bellorín, M., Sirit, Y., & Acero, C. (2008). Perfil de salud de los trabajadores de una planta procesadora de olefinas del Estado Zulia, Venezuela. *Revista de salud pública*, 10, 113-125.

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*, 28(3): 574-582.

Reyes, Y., Vergara, I., Torres, O., Lagos, M. D., & Jiménez, E. E. G. (2016). Contaminación por metales pesados: Implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. *Ingeniería Investigación y Desarrollo: I2+ D*, 16(2), 66-77.

Rivas, Z., Márquez, R., Troncón, F., Sánchez, J., Colina, M., & Hernández, P. (2011). Contribución de principales ríos tributarios a la contaminación y eutrofización del Lago de Maracaibo. *Ciencia*, 13(1).

Rodríguez, G. (2001). El Lago de Maracaibo como cuenca anaeróbica natural: Uso de líneas de base históricas en estudios de impacto ambiental. *Interciencia*, 26(10), 450-456.

Rodríguez, G. P., Rivera, F. G., & Aza, S. (1999). Obtención industrial de materiales cerámicos a partir de lodos rojos del proceso Bayer. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 38(3), 220-226.

Rojas Florez, M. L. (2013). Estudio De Envejecimiento Natural A La Intemperie De La Tuberia De Polietileno (Pe) Y Policloruro De Vinilo (Pvc) (Doctoral dissertation), Universidad Industrial de

Santander, Escuela De Ing. Química. Recuperado de:

<http://noesis.uis.edu.co/handle/123456789/4086>

Romero-Placeres, M., Diego-Olite, F., & Álvarez-Toste, M. (2006). La contaminación del aire: su repercusión como problema de salud. *Revista cubana de higiene y epidemiología*, 44(2), 2-14.

Russi, D., Boem, F. G., Prystupa, P., & Rubio, G. (2010). Análisis interlaboratorios de sulfatos en suelo. II Análisis de exactitud. Actas XXII Congr. Arg. Ciencia del Suelo. Rosario Argentina, 31.

Sanchis, 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 (Disertación Doctoral). Recuperado del repositorio digital de la Universidad Autónoma de Madrid. Madrid, España (Handle 10486/11349). Recuperado de:

https://repositorio.uam.es/bitstream/handle/10486/11349/56570_sanchis_perez_sonia.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Saval, S., Lara, F., Lesser, J. M., & Nieto, J. M. (2004). Contaminación de acuíferos con hidrocarburos: Causas, efectos, riesgos asociados y medidas de prevención. El agua en México vista desde la Academia. *Academia Mexicana de Ciencias*. México, DF ISBN, 968-7428.

Scotto, C., Arrilucea, M., Vargas, G., Salas, J., & Ybañez, J. (2017). Implementación de una metodología toxicológica para la rápida determinación del CL50 del sulfato de cobre en peces Cebra (*Danio rerio*) a 24, 48, 72, 96 y 120 horas de exposición. *Cátedra Villarreal*, 4(2).

Serna-Posso, E. J. (2016). Evaluación de la producción de ácidos orgánicos en Microorganismos rizosféricos y sus efectos en la solubilización de fosfatos. (Tesis de Maestría). Universidad Pontificia Bolivariana, Bucaramanga, Colombia.

Recuperado de: <https://www.virtualpro.co/biblioteca/evaluacion-de-la-produccion-de-acidos-organicos-en-microorganismos-rizosfericos-y-sus-efectos-en-la-solubilizacion-de-fosfatos>

Vargas-Guarín, L. D. (2020). Impactos ambientales de la producción petrolera en Colombia y su relación con la innovación tecnológica en los últimos quince años (Bachelor's thesis), Universidad de América, Colombia. <http://repository.uamerica.edu.co/handle/20.500.11839/7843>

Vílchez-Fernández, O., & Ulloa-Carcasés, M. (2015). Evaluación del impacto ambiental por presencia de hidrocarburos en el fundo Los Clavelitos. *Minería y Geología*, 31(3), 91-108.

Yamal-Turbay, E., Jaén, E., Graells, M., & Pérez-Moya, M. (2013). Enhanced photo-Fenton process for tetracycline degradation using efficient hydrogen peroxide dosage. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 267: 11– 16.

Zamora, A. C., & Ramos, J. (2010). Las actividades de la industria petrolera y el marco ambiental legal en Venezuela. Una visión crítica de su efectividad. *Revista geográfica venezolana*, 51(1), 115-144.

CONCLUSIONES GENERALES

Esta investigación contribuyó al estudio y aplicación de un desecho de la industria metalúrgica como un nuevo tipo de catalizador heterogéneo para degradar y mineralizar sustancias orgánicas de matriz compleja en efluentes del proceso de mejoramiento de crudos pesados y extrapesados de la industria petrolera nacional, mediante procesos de oxidación avanzada utilizando radiación solar.

Se comprobó que el lodo rojo neutralizado y calcinado tiene aplicaciones como catalizador heterogéneo en los procesos de oxidación avanzada, y sus características fisicoquímicas permiten actuar de forma sinérgica en la degradación de compuestos contaminantes. El lodo rojo como catalizador presenta una disminución de su actividad catalítica por encima del pH 3 debido a las fuerzas electrostáticas que evitan la interacción con el agente oxidante

Es posible la degradación de fenol a altas concentraciones mediante procesos de oxidación avanzada utilizando radiación solar y lodo rojo como catalizador. Los productos de la degradación del fenol como molécula modelo mediante la aplicación de procesos de oxidación avanzada utilizando radiación solar y lodo rojo como catalizador son ácidos carboxílicos de cadena corta como ácido acético, oxálico y fórmico, coincidiendo con lo reportado en la literatura.

Se comprobó que la radiación solar en la zona de alta montaña del país posee la energía suficiente, para activar procesos de oxidación avanzada de forma efectiva, alcanzado su cenit solar entre la 1:00 pm y 1:30 pm.

El lodo rojo neutralizado y calcinado como catalizador en los procesos de oxidación avanzada de tipo fotoquímico es efectivo para oxidar compuestos inorgánicos presentes en las aguas petroleras.

Los procesos de oxidación avanzada utilizando radiación solar y lodo rojo como catalizador permitió degradar materia orgánica e inorgánica petrolera a productos como cetonas, ácidos carboxílicos y sulfatos, de mayor grado de oxidación.

Se comprobó que las aguas agrias tratadas mediante procesos de oxidación avanzada no afectan el reactor biológico de la planta de tratamiento de aguas de la empresa. Se determinó mediante bioindicadores que el agua agria tratada por procesos de oxidación avanzada presenta una concentración letal al 50% (LC50) aún muy alto, por lo que es necesario aplicar procesos biológicos para terminar de degradar la materia orgánica existente y descargar el efluente con seguridad en cuerpos de aguas naturales.

La evaluación de impacto ambiental para la producción y almacenamiento de las aguas agrias, determinó que es un producto de nivel de riesgo 5, altamente tóxico y contaminante, para el medio ambiente circundante.

La evaluación de impacto ambiental de la propuesta de mitigación del agua agria mediante procesos de oxidación avanzada, utilizando radiación solar y lodos rojos como catalizador, redujo su nivel de riesgo a 2, evidenciando la eficiencia en la disminución del impacto ambiental de este efluente petrolero.

RECOMENDACIONES

Realizar análisis de carbono orgánico total (COT) de las disoluciones de fenol y del efluente oxidado bajo este procedimiento. Estos resultados permitirán realizar un mejor estudio de la oxidación generada.

Calcular el rendimiento cuántico, para el reactor aplicado y escalable.

Realizar un estudio de cinética, para determinar las variables para el escalamiento industrial

Hacer el escalamiento en un reactor tipo *raceways* en escala banco, para comprobar la eficiencia del catalizador y el proceso a volúmenes más grandes.

Realizar un estudio de factibilidad técnico económico para ampliar las posibilidades de aplicación del lodo rojo como catalizador y su posterior aplicación en procesos de remediación ambiental.

Hacer evaluación ecotoxicológica con otros organismos de la cadena trófica del sistema dulceacuícola y marino costero.

APÉNDICES DE DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

APÉNDICE DE DIVULGACIÓN DE RESULTADOS 1

Rev. Tekhné. Vol. 21, Núm 4 (2018):026-040



Uso de Lodos Rojos como catalizador en los procesos de oxidación avanzada: una aproximación al estado del arte

Guillermo Centeno Bordonés¹, Ygmar Jimenez²
gocenteno1@uc.edu.ve
guillemocenteno15@hotmail.com

¹Profesor de la Universidad de Carabobo, cursante del Doctorado en Química Tecnológica de la Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, Valencia-Venezuela.

²Dra. En Química de la Universidad Central de Venezuela, Profesora de la Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, Centro de Investigaciones Ambiente, Biología y Química, Valencia-Venezuela.

Historia del Artículo

Recibido: 21 de Mayo de 2018

Aceptado: 12 de Noviembre de 2018

Disponible online: 30 de Noviembre de 2018

Resumen: Esta investigación aborda el uso de los lodos rojos (desecho de la industria del aluminio) como catalizador en los procesos de oxidación avanzada en el escenario retrospectivo del tratamiento de efluentes. En una primera parte se describe a los lodos rojos desde sus propiedades físicas y químicas como condición para aplicación en tecnologías de oxidación avanzada, contribuyendo así a las nuevas corrientes de química verde. En una segunda parte se ahondó en las principales características de estos procesos como el Fenton, fotoFenton, fotocatalisis y otros, para en un apartado final esbozar las tendencias en investigación desarrolladas utilizando a los lodos rojos en los procesos de oxidación avanzada. Desde el punto de vista metodológico, se trata de una investigación documental, con un diseño bibliográfico. La recolección de la información se realizó en las bases de datos (Open Access), en un periodo de estudio desde 2007 al 2017, el tratamiento de la información se realizó mediante el análisis crítico y relacional. Como hallazgos tenemos que el uso de los lodos rojos en los procesos de oxidación avanzada, ha sido una tecnología catalítica novedosa para la aplicación de este pasivo ambiental en este tipo de procesos, teniendo excelentes resultados oxidativos exitosos en los procesos químicos (Fenton, Fenton-like) y Fotoquímicos (fotoFenton y fotocatalisis).

Palabras Claves: Lodo Rojo, Fenton, FotoFenton, Fotocatalisis, Procesos de Oxidación Avanzada.

Use of Red Sludge as a catalyst in advanced oxidation processes: an approach to the state of art

Abstract: This research addresses the use of red sludge (waste from the aluminum industry) as a catalyst in advanced oxidation processes in the retrospective and prospective scenario of effluent treatment. In the first part red sludge is described from its physical and chemical properties as a condition for application in advanced oxidation technologies, thus contributing to the new green chemistry streams. In a second section we delved into the main characteristics of these processes such as Fenton, photoFenton, photocatalysis and others, in a final section outline the trends in research developed using red sludge in advanced oxidation processes. From the methodological point of view, it is a documentary research, with a bibliographic design. The information was collected in open access databases or directories (Open Access), in a study period from 2007 to 2017, the information was processed through critical and relational analysis to determine the frequencies in the themes. As findings we have that the use of red sludge in advanced oxidation processes, has been a novel catalytic technology for the application of this

26

environmental liability in this type of processes, having excellent oxidative success in chemical processes (Fenton, Fenton-like) and Photochemicals (fotoFenton and photocatalysis).

Keywords: Red Mud, Fenton, FotoFenton, Photocatalysis, Advanced Oxidation Processes.

I. INTRODUCCIÓN

Los procesos de oxidación avanzada representan el tratamiento más atractivo para el tratamiento terciario de las aguas contaminadas de origen industrial y doméstico, conforme a las exigencias medioambientales de países desarrollados y en vía de desarrollo. En específico las reacciones Fenton y fotoFenton (FF) comprenden un conjunto de reacciones donde se remueven los contaminantes en el agua, mediante la acción catalítica del hierro, de un agente oxidante y la radiación ultravioleta (UV) para el proceso FF. Estas reacciones involucran la generación de radicales OH[•] [1], que tienen la capacidad de mineralizar una serie de compuestos contaminantes de manera no selectiva [2, 3, 4, 5].

Los catalizadores empleados con mayor frecuencia en los procesos de oxidación avanzada de tipo fotoquímica como el fotoFenton son las sales y óxidos de hierro, promoviendo una reacción de óxido-reducción que genera una alta actividad catalítica ya que posee una buena superficie específica [2, 5].

Los lodos rojos tienen alta concentración de óxidos de Hierro, Aluminio, Silicio, Titanio y Calcio según Arteaga [6] en un estudio realizado en el 2015, donde se reportaron especies utilizadas en catalizadores de procesos de oxidación avanzada en estos lodos. Al mismo tiempo Bhatnagar et al; [7] reporta que 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 residuales con lodo rojo es una tecnología prometedora para la adsorción y la degradación de compuestos contaminantes, tal como lo expresan investigadores como Li [8] y Liu y Wu [9]. Esto daría valor agregado a un pasivo ambiental, que afecta a ecosistemas completos.

De acuerdo a esto y a las propiedades físicas del material, los lodos rojos podrían aplicarse para el tratamiento de aguas contaminadas mediante los procesos de oxidación avanzada.

Según Glaze et al en 1987 citado por Clemente en el 2010 [1], los procesos de oxidación avanzada (POA) están basados en la oxidación química o fotoquímica de contaminantes que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, fundamentalmente el radical hidroxilo OH[•], especie de gran poder oxidante debido a su elevado potencial óxido-reductor (2,80 V), superado solo por el flúor [1, 10].

La presencia de radiación ultravioleta (UV) promueve nuevas rutas de reacción que aumentan de la velocidad de generación de radicales HO[•] [10, 11], gracias a lo cual se puede alcanzar un mayor grado de mineralización, entendiendo esto como el mayor grado de oxidación de las especies orgánicas hasta alcanzar su conversión total en dióxido de carbono, logrando al mismo tiempo reducir el consumo de reactivos, comparado con la reacción térmica (Fenton) [12].

El proceso foto-Fenton ha sido efectivo en la degradación de compuestos alifáticos [13], aromáticos clorados [14, 15, 16], nitroaromáticos [17, 18, 19, 20], colorantes azo [21]. El FF es un buen oxidante de herbicidas, solventes, colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su demanda química de oxígeno (DQO) [22, 23] y también se ha aplicado exitosamente en la reducción de demanda bioquímica de oxígeno (DBO) de aguas municipales y subterráneas, así como también en el tratamiento de lodos [24, 25]. Lo que permite suponer su efectividad en la mineralización de efluentes complejos provenientes de de la industria.

Algunos autores [26, 18, 27], han empleado el catalizador inmovilizado sobre sólidos en los procesos foto-Fenton, lo que facilita la recuperación y reutilización del catalizador, minimizando la disposición final de este como pasivo ambiental. Es así que han surgido los procesos foto-Fenton heterogéneo en los que se ha estudiado el uso de distintos materiales sólidos (arcillas, sílicas y zeolitas, resinas, entre otros) como soporte de compuestos de hierro [17, 18].

En los procesos de oxidación avanzada de tipo fotoquímicos, dentro de los que se encuentran las reacciones fotoFenton (H₂O₂/Fe²⁺/UV), la radiación UV se puede realizar mediante exposición a la luz solar, aprovechando así la radiación UV y UV Visible que proporciona, disminuyendo de esta manera costos de equipamiento y costos energéticos. Este factor energético es muy importante debido a las potencialidades en energía solar que poseen los países tropicales. En un estudio realizado por Posso et al [28] se afirma que en términos generales y según la información analizada, en los países del norte de Suramérica existe un potencial de energía solar que puede hacer factible el aprovechamiento de la radiación solar como fuente de energía alternativa en el 80 % de los países, y en especial en Venezuela, siendo este potencial en promedio 5.1 kWh/m²/día, que según la clasificación De La Cruz [29] se considera excelente, y en la región norte costera, con más de 6 kWh/m²/día, lo

que lo ubica en la categoría premium. Es decir, que se cuenta con las condiciones de radiación óptima para realizar procesos de oxidación avanzada de tipo fotoquímico solar, gracias por la cantidad de radiación fotónica que recibe el país en la zona norte costera principalmente.

II. METODOLOGÍA

En el presente trabajo de investigación es de tipo documental [30] y se llevó a cabo realizando una revisión de los artículos publicados durante los últimos diez años (desde el 2007 hasta el 2017) en directorios de acceso abierto (Open Access) tales como SciELO (Scientific Electronic Library Online), DOAJ (Directory of Open Access Journals), Redalyc (Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal), e-Revistas (Plataforma Open Access de Revistas Científicas Electrónicas Españolas y Latinoamericanas) y Dialnet (Portal bibliográfico de acceso libre de la Universidad de la Rioja, España). Una vez revisados, los artículos fueron clasificados de acuerdo al tipo de temática abordada. Se usaron como palabras claves procesos de oxidación avanzada, lodo rojo, lodo rojo en procesos de oxidación avanzada.

III. Los Lodos Rojos

Los lodos rojos son el residuo insoluble de la extracción de alúmina a partir de la bauxita por el proceso Bayer. Este desecho industrial, está mayormente constituido por una mezcla de óxidos e hidróxidos de hierro, aluminio, titanio, cuarzo, con cantidades menores de arcillas, y otros minerales [31, 32]. Por su parte, los lodos rojos pueden definirse como un fango rojo de hembrumbre brillante, altamente alcalino, con un pH superior a 11 y con alta concentración de sodio, que resulta del procesamiento de la bauxita por el método Bayer [31, 33]. Según el decreto 2635 de la legislación venezolana, publicado en gaceta oficial extraordinaria número 5245 el 03 de Agosto de 1998 [34], los lodos rojos son considerados un desecho peligroso, tóxico y corrosivo.

Este material es dispuesto y almacenado en grandes estanques diseñados para el depósito temporal bajo condiciones controladas y ambientalmente seguras, mientras aguardan por su disposición final y eventual aprovechamiento. En la Figura 1, se puede observar una fotografía del sistema de estanques de almacenamiento de lodos rojos en ese país.



Figura 1: Vista aérea de los estanques de la empresa CVG-Bauxilum Venezuela [36]

La Corporación Venezolana de Guayana-Bauxilum (CVG-Bauxilum) uno de los mayores productores de aluminio de Suramérica, cuenta con tres lagunas para estos fines [36]. Una de ellas para depósito de arenas y dos lagunas rebalseras del Río Orinoco para disposición de lodos. Estas fueron diseñadas para una vida útil de 20 años [37], a una tasa de producción de 1 millón de toneladas métricas anuales (MTMA). Debido a los procesos de expansión que ha desarrollado la empresa, la producción se ha incrementado a 1,7 MTMA [38], por tanto existe un mayor volumen de deposición, lo cual ha acortado el tiempo de servicio originalmente concebido para estos depósitos.

Los elevados volúmenes de residuos generados como los lodos rojos, procedentes del proceso de obtención de la alúmina a partir de la bauxita, suponen un grave problema medioambiental, ya que estos desechos son una de las fuentes de contaminación de aguas subterráneas y superficiales [31], que aquejan los ecosistemas frágiles de las riberas del río Orinoco, impactando negativamente en el suelo, los recursos hídricos, en la flora y en la fauna de la región oriental de Venezuela.

IV. CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DE LOS LODOS ROJOS

Se presenta en la tabla 1 la composición química cuantitativa para el lodo rojo CVG Bauxilum, generados en la región de Guayana determinado por Arteaga [6] mediante un estudio de Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X. Donde los componentes mayoritarios del lodo rojo son Al, Fe, Si y Ti (~97, en conjunto), conteniendo además cantidades considerables de Calcio y de compuestos de Sodio [39]. En general, la composición química determinada para estos lodos se encuentra en cantidades de Aluminio por encima de la media mundial que según Rubinos [37] está alrededor de 20-30% en peso.

Tabla I: Composición química mayoritaria de los Lodos Rojos CVG Bauxilum, [8, 32, 38, 41]

Compuesto	Composición (% en peso)
Al	43,944
Fe	36,432
Si	13,111
Ti	3,315
Ca	2,489
Zr	0,281

Por otra parte, es de destacar que el elevado contenido de Fe, le proporcionan al lodo rojo una elevada reactividad superficial y resistencia química, reforzada por la cantidad de Al y Ti, principalmente en forma de anatasa según estudios de Moronta [30]. Proporcionando gran actividad para aplicaciones de los lodos rojos en catalisis. De modo general se ha estimado en estudios de Rubinos [40, 42] que el lodo rojo contiene aproximadamente un 3 a 4% de óxido de sodio, este porcentaje aporta aproximadamente el 70% de la alcalinidad en disolución del material, proporcionando así un pH alrededor de 10-13 [30, 36, 40]. En relación a la superficie específica de los lodos rojos es muy importante porque es una propiedad física de los sólidos que ha sido utilizada como indicador de su reactividad potencial. Para Rubinos [37] la actividad catalítica se relaciona en gran medida con la superficie específica de los óxidos, particularmente para los óxidos de Al, Fe, Si y Ti la caracterización de la porosidad interna afecta sustancialmente al valor final de la superficie específica y en consecuencia afecta a la capacidad para entender y evaluar correctamente la reactividad de esos productos [43]. Es necesario acotar que los lodos rojos CVG-Bauxilum [6] tienen una superficie específica de 16,0 m²/g, propiedad que le proporciona gran potencial para incrementar su área superficial con tratamientos con neutralización y calcinación. En la Tabla II se muestran la superficie específica de los lodos rojos españoles tratados, donde es de gran interés para este estudio la activación del lodo rojo con calor y ácido, para el incremento de la superficie específica [6, 43].

Tabla II: Superficie específica de lodos rojos de la Coruña, España con diferentes pretratamientos [40]

Material	SE (m ² /g)
Lodo rojo (lavado con agua)	14,2
Lodo rojo (activado con ácido)	20,7
Lodo rojo (activado con calor y ácido)	28,0
Lodo rojo activado (tratado con H ₂ O ₂)	108
Lodo rojo neutralizado (Bauxol)	30

La composición mineralógica del lodo rojo es compleja, esto debido a los diversos óxidos que lo componen. Por lo que la caracterización de las fases cristalinas presentes en la muestra de lodo rojo aporta información sobre sus propiedades, reactividad y estabilidad química. Entre los componentes mayoritarios, destaca la hematita (Fe₂O₃) (Tabla III), tal y como lo expresan los trabajos realizados por Arteaga [6], Rubinos [40] y Liu [43]. En general los óxidos de hierro, responsables del color rojo del material, se presentan como cristales muy pequeños, lo cual supone una gran superficie reactiva, óptima para aplicaciones catalíticas, sin embargo, a pesar de su pequeño tamaño de partícula presenta una solubilidad muy baja en medio ácido [42].

Tabla III: Composición Mineralógica de lodos rojos CVG Bauxilum [8, 38].

Fase Cristalina	Composición (%)
Cuarzo (SiO ₂)	37,3
Coquimbita (Fe ₂ (SO ₄) ₃ · 9H ₂ O)	26,4
Hematita (Fe ₂ O ₃)	19,8
Óxido de calcio (CaO)	5,6
Manganosita (MnO)	5,6
Anortita (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	5,3
Sodalita (Na ₄ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ Cl)	Trazas

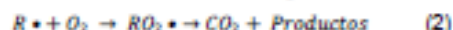
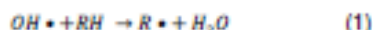
En estudios desarrollados por Rubinos [40] y Arteaga [6] se demostró que el contenido de zeólitas tipo cancrinita sodalita fue calculado para el lodo rojo de España en 10,7%, coincidiendo con el valor de 10,6% obtenido por Sutar et al [42]. Una análisis importante que se extrae de los resultados obtenidos por las Investigaciones citadas, es que esta cantidad de zeolita va a presentar sitios de intercambio catiónico del lodo rojo, y por tanto no son sitios accesibles a los iones de gran radio de los metales pesados ni a las moléculas orgánicas de gran tamaño, como las de tintes orgánicos [44].

También se han realizado estudios en lodos rojos logrando determinar la distribución de tamaños de poro mediante el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) [31, 38, 40] los parámetros de porosidad calculados mediante este método resultaron de 15,9 nm (159 Å). Rubinos afirma que aunque los mesoporos se definen como poros con diámetro entre 2 y 50 nm, es posible que existan poros inter-partícula (20-100 nm) para partículas con un diámetro de aproximadamente 100 nm y mayores, sobre todo si el material presenta tendencia a la agregación. Para realizar una estimación del porcentaje de porosidad estructural, el autor define los poros intra-partícula como aquellos poros con diámetro comprendido entre 2 y 20 nm, tal como afirman Liu [43] y Goyne et al [45]. De acuerdo con Rubinos [40] la gran mayoría de la superficie específica (~76%) en el lodo rojo se localiza en poros estructurales. Lo que se traduce en un aumento de los

sitios activos del material, resultando así muy ventajosa la utilización de este material para aplicaciones catalíticas, [31, 32].

V. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los procesos de oxidación avanzada (POA) están basados en la oxidación química o fotoquímica de contaminantes recalcitrantes e involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, fundamentalmente el radical hidroxilo $\text{OH}\cdot$ [1, 46]. Los radicales $\text{OH}\cdot$ generados en disolución son los responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos [RH en (1)] por captura de Hidrógeno y formación de un radical orgánico (1), que puede reaccionar con el oxígeno atmosférico formando peroxirradicales (2) que dan lugar a una serie de reacciones de degradación oxidativa, alcanzando en algunos casos la degradación completa de la materia orgánica [10, 42]. Apoyado en este principio Clemente [1], afirma que los radicales $\text{OH}\cdot$ generados en disolución son los responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos, mediante el siguiente mecanismo:



En función del mecanismo de generación de los radicales $\text{HO}\cdot$ y de la utilización de agentes reactivos adicionales los procesos de oxidación avanzada por sus siglas en inglés AOPs, se clasifican en dos grupos principales:

- [1] No Fotoquímicos: El radical hidroxilo es generado por cualquier vía que implique el uso de especies químicas o de energía que no sea radiación luminosa. A este grupo pertenecen los procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) [47, 48].
- [2] Fotoquímicos: La luz puede desempeñar un doble papel, causando la destrucción directa de los contaminantes (fotólisis), o como activador de los procesos de generación de radicales $\text{HO}\cdot$ y otras especies reactivas como el proceso tipo foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) [47, 48].

VI. MÉTODO DE OXIDACIÓN AVANZADA TIPO NO FOTOQUÍMICO

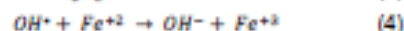
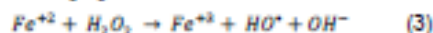
A. Fenton homogéneo

Entre los POAs, el proceso Fenton es muy atractivo debido a su simplicidad, sus condiciones de operación suaves o moderadas y el bajo costo, disponibilidad y poca toxicidad de sus reactivos [49]. Los radicales hidroxilos en las reacciones Fenton son generados a partir de la descomposición del peróxido de hidrógeno en medio ácido, catalizada por iones ferrosos en medio acuoso. Cuando la reacción de activación del H_2O_2 se lleva a cabo por otros cationes, tales como Fe^{2+} , Co^{2+} ,

Mn^{2+} y Cu^{2+} en lugar de Fe^{2+} , el proceso es llamado "tipo-Fenton" [49, 50]. En comparación con otros oxidantes, el peróxido de hidrógeno es relativamente barato, seguro, fácil de manejar, y no es persistente en el medio ambiente, ya que se descompone en agua y oxígeno [49]. Del mismo modo, el hierro es comparativamente barato, seguro, abundante e inocuo. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y las limitaciones de transferencia de masa entre fases no constituyen un problema por tratarse de un sistema homogéneo [51].

Los tratamientos Fenton y tipo-Fenton, llevados a cabo en las condiciones apropiadas de operación (temperatura, pH, concentración, estrategia de agregado del catalizador y oxidante, etc.) representan una técnica útil capaz de degradar contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales en forma significativa [52]. Según el caso, su aplicación puede oxidar la materia orgánica hasta un cierto nivel de toxicidad que permita la aplicación posterior de métodos convencionales [47, 48] o incluso lograr la oxidación total a sustancias inocuas posibilitando su descarga segura sin requerir de un tratamiento posterior. Entre las aplicaciones del proceso Fenton se incluyen el tratamiento de efluentes textiles, de la industria cosmética, de la industria farmacéutica, de la industria alimentaria, de plantas de celulosa, de la degradación del fenol, refinerías, etc [26, 27, 46].

El complejo mecanismo del proceso Fenton ha sido presentado por varios autores. Se expone a continuación una representación del mismo basada en Malato et al [10], Pignatello et al. [24] y Neyens & Baeyens [53]. En primer lugar, se muestran las reacciones que ocurren en ausencia de sustancias orgánicas. Luego se analizan las reacciones con compuestos orgánicos y por último, algunos posibles caminos de reacción que pueden tener lugar en presencia de oxígeno. El ion ferroso (Fe^{2+}) inicia y cataliza la descomposición del H_2O_2 , dando como resultado la producción de radicales hidroxilo, $\text{HO}\cdot$, reacciones (3) y (4). La generación de estos radicales implica una compleja secuencia de reacciones en solución acuosa [54].



A su vez, los iones férricos formados pueden ser reducidos por peróxido de hidrógeno en exceso para formar nuevamente el ion ferroso, y más radicales, de acuerdo con la reacción (4). Esta reacción es llamada "Tipo-Fenton" y es la etapa limitante de la velocidad global [55]. La reacción Tipo-Fenton permite la regeneración del Fe^{2+} , y además produce radicales hidroperóxido ($\text{HO}_2\cdot$), capaces de degradar moléculas orgánicas con un menor poder oxidante que los $\text{HO}\cdot$.



Este mecanismo de reacción en cadena se termina por la recombinación de radicales



El estado de oxidación del hierro varía cíclicamente entre +2 y +3 y, en ausencia de cualquier otra sustancia oxidable la reacción neta es la conversión catalítica de H_2O_2 a oxígeno molecular y agua, según:



La reacción (13) ocurre en cierto grado incluso en presencia de contaminantes orgánicos, representando una utilización ineficiente del oxidante [55]. Las reacciones (3) a (12) presentadas demuestran que el proceso Fenton sigue un complejo mecanismo de reacción. La producción de radicales hidroxilo ocurre a partir de la reacción de iniciación (3). Sin embargo, las especies necesarias para la formación de HO^* , actúan como secuestrantes de los Fe^{+2} mediante la reacción (4) y el H_2O_2 según la reacción (9). Además, los radicales HO_2^* generados también pueden ser inhibidores de los radicales hidroxilo [reacción (12)], y hasta puede tener lugar el efecto auto-secuestrante del propio HO^* (11).

El radical hidroxilo es un oxidante fuerte con baja selectividad que puede oxidar rápidamente muchos compuestos orgánicos (RH) para producir radicales orgánicos (R^*) [56, 57]. Se puede observar en la Figura 2, que el ataque inicial de los HO^* es por adición electrófila a enlaces C=C o a anillos aromáticos, por transferencia electrónica.

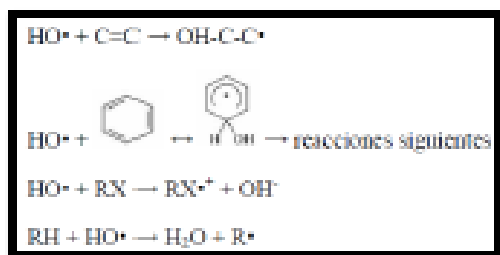


Figura 2: Esquema de las reacción Fenton, mostrando la formación del radical orgánico [10, 24, 63, 66]

Los radicales orgánicos formados son altamente reactivos y pueden seguir oxidándose hasta alcanzar, bajo condiciones de operación adecuadas, altas conversiones a CO_2 , agua y sales inorgánicas [reacciones (14 y 15)].



En fase homogénea, el proceso Fenton sólo depende de la naturaleza de las interacciones entre las especies reactivas, de la concentración de las mismas, y de los compuestos orgánicos que son degradados [55].

B. Fenton heterogéneo

Si bien los procesos homogéneos descritos presentan importantes ventajas para el tratamiento de contaminantes orgánicos en solución acuosa, su aplicación puede traer aparejados ciertos inconvenientes [58]. Algunos de ellos son: I) un limitado rango de pH dentro del cual son eficientes; II) la formación de complejos entre iones de hierro y materia orgánica, productos de reacción e iones inorgánicos, que conlleva a una disminución de la velocidad de reacción y de la eficiencia en el consumo de H_2O_2 ; III) la generación de lodos que deben ser correctamente eliminados o tratados; IV) un elevado consumo de H_2O_2 ; V) la necesidad de remoción del catalizador del sistema antes de ser descargado, agregando etapas adicionales al tratamiento [58]. Estas desventajas generan limitaciones en la aplicación de los procesos Fenton homogéneos e incrementan notablemente sus costos [51, 60, 61]. El desarrollo de catalizadores sólidos para llevar a cabo los denominados procesos "tipo-Fenton" heterogéneos surge como una interesante alternativa. Los sistemas catalíticos sólidos suelen ser eficientes en un rango de pH más amplio; los catalizadores heterogéneos son fáciles de separar de los productos líquidos, son reutilizables, no son corrosivos, suelen ser materiales "amigables" para el medio ambiente; y la liberación de fase activa a solución es limitada, al encontrarse inmovilizada sobre un soporte [51, 61].

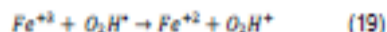
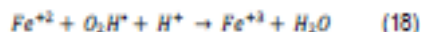
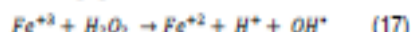
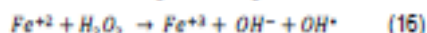
En fase heterogénea, debe considerarse que, para que la reacción ocurra sobre los sitios activos del catalizador, es necesario que los reactivos alcancen dichos sitios. Por esto, la velocidad de degradación puede estar limitada por resistencias a la transferencia de masa relacionadas con el transporte hacia la superficie del catalizador, difusión dentro de la matriz que contiene los sitios activos, adsorción de las moléculas reactivas sobre la superficie del sólido, y la posterior desorción de los productos formados, liberando los sitios activos que ocupaban [61].

Los requerimientos generalmente deseados para los catalizadores heterogéneos en el proceso Fenton son: alta actividad y eficiencia en la remoción de contaminantes y descomposición de H_2O_2 , lúcido

mínimo de la fase activa, estabilidad durante largos períodos de aplicación y efectividad en amplios rangos de pH y temperatura [62]. Por lo tanto debe tenerse en cuenta, no sólo la masa de catalizador, las concentraciones de oxidante, de compuestos orgánicos e inorgánicos y las condiciones de operación (pH, temperatura, etc.), sino también las características de la fase sólida heterogénea [63]. La porosidad, densidad, volumen de poros, distribución de tamaño de poros y el área superficial constituyen factores fundamentales que deben ser tomados en consideración ya que pueden afectar significativamente la cinética de degradación, la eficiencia y la estabilidad en las reacciones tipo-Fenton [62].

C. Reducción de Fe³⁺ o Fenton-like.

La combinación de sales ferrosas solubles y peróxido de hidrógeno en proporciones adecuadas se denomina reactivo de Fenton (16); si el ion ferroso se sustituye por el hierro (III) se denomina reactivo Fenton-like (17) [64]. La regeneración de hierro ferroso ocurre en reacciones del hierro (III) con los radicales intermedios del proceso de degradación de los radicales hidroxilo, las cuales están representadas por las ecuaciones 18 y 19, todas estas ecuaciones ya fueron estudiadas y publicadas en la literatura [50, 65, 66].



VII. MÉTODOS DE OXIDACIÓN AVANZADA DE TIPO FOTOQUÍMICO

Las tecnologías no fotoquímicas proveen una amplia batería de métodos, cada uno de los cuales tiene una serie de capacidades y de limitaciones. La excelente capacidad de los radicales hidroxilo de oxidar compuestos orgánicos sugiere también la utilidad de explorar su generación fotoquímica. Este apartado se muestra que el uso de luz proporciona ciertas ventajas en el tratamiento de aguas [67, 68], que no se limitan al aprovechamiento del HO[•] como potente oxidante. Entre los más utilizados tenemos:

A. Foto-Fenton y sus variaciones

El tratamiento Foto-Fenton (FF) consiste básicamente en la adición de radiación UV/Visible al proceso Fenton. La presencia de radiación promueve nuevos caminos de reacción que, principalmente tienen que ver con el aumento de la velocidad de producción de radicales HO[•] [10, 11, 69]. Este proceso permite aumentar la velocidad de degradación de contaminantes orgánicos, alcanzar un mayor grado de mineralización y reducir el consumo de reactivos, comparado con la reacción térmica ("en oscuridad").

La principal ventaja del proceso foto-Fenton es la absorción de luz con una longitud de onda de hasta 580 nm que comprende el 35% del espectro solar [21]. A continuación se explican en detalle la reacción FF (20) y un esquema (Figura 3) involucradas:

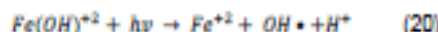


Figura 3: Esquema del ciclo catalítico del proceso Foto-Fenton [21]

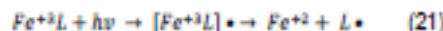
B. Foto-Fenton Heterogéneo

En los procesos foto-Fenton se ha planteado la alternativa de utilizar el catalizador inmovilizado sobre sólidos, lo que facilita su recuperación y reutilización. Es así que han surgido los procesos foto-Fenton heterogéneos en los que se ha estudiado el uso de distintos materiales sólidos como soporte de compuestos de hierro: arcillas, sílicas y zeolitas, resinas, entre otros [17, 18].

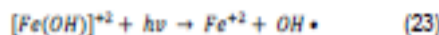
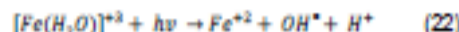
El proceso foto-Fenton Heterogéneo emplea, además, radiación UV/Vis. Este tipo de reacciones ofrece la posibilidad de la utilización de radiación solar como fuente primaria de energía, lo que otorga al proceso un importante y significativo valor medioambiental [70, 71].

C. Fotoreducción del Fe⁺³, FotoFenton-Like o tipo FotoFenton.

El Fe³⁺ disuelto sufre foto-reducción a través de una transferencia de carga ligando-metal (LMCT) y los complejos intermedios generados se disocian, según la reacción (21), produciendo Fe²⁺ y otros productos [72, 73]. El ligando puede ser cualquier base de Lewis capaz de formar un complejo con el ión férrico (OH⁻, H₂O, HO₂⁻, Cl⁻, R-COO⁻, R-OH, R-NH₂, etc). Según cuál sea el ligando, el complejo férrico tiene diferentes propiedades de absorción de luz, y la reacción (21) ocurre con diferentes rendimientos cuánticos, y a diferentes longitudes de onda.



Por ejemplo, cuando el ligando reactivo es el agua, el producto es un radical hidroxilo, según se muestra en las ecuaciones (22) y (23) [10].



Para los procesos oxidativos tipo foto-Fenton el pH es un parámetro que juega un papel fundamental en la eficiencia de la reacción, ya que influye significativamente en la formación de los diferentes complejos y en la especie del hierro [70, 50].

En general, el proceso foto-Fenton opera de manera eficiente a un pH de 2.8 - 5, debido a que la especie de hierro predominante en solución acuosa es el complejo más fotoactivo ($FeOH^{2+}$), y la precipitación de Hierro aún no tiene lugar [70, 73]. En estas condiciones, la reacción (22) contribuye directamente a la producción de radicales HO^\bullet y favorece la velocidad de regeneración del Fe^{2+} (etapa limitante del proceso Fenton), el cual en presencia de H_2O_2 , también genera HO^\bullet .

La Figura 3 resume esquemáticamente el mecanismo del proceso, comenzando con la foto-reducción de los complejos disueltos de Fe^{3+} a Fe^{2+} , seguida por la reacción Fenton y la subsecuente oxidación de los compuestos orgánicos [55]. Los HO^\bullet adicionales generados en la fotólisis de los complejos férricos también participan en la reacción de oxidación. Al igual que en otros procesos de oxidación avanzada, tienen lugar las reacciones de terminación por recombinación de radicales, y el efecto scavenger del H_2O_2 en exceso [74].

D. Ventajas y Desventajas.

Una desventaja es el control del pH siendo un parámetro que juega un papel fundamental en la eficiencia de la reacción Foto-Fenton, ya que influye significativamente en la formación de los diferentes complejos del hierro.

Los requerimientos energéticos hacen que su costo al usar luz artificial sea demasiado elevado para aplicaciones prácticas. Sin embargo, el proceso foto-Fenton puede ser promovido por fotones de baja energía en la región UV-Visible del espectro. Es decir, es posible llevarlo a cabo aprovechando la radiación solar, convirtiéndolo en un proceso potencialmente de bajo costo.

La reacción foto-Fenton es intrínsecamente más eficiente, en algunos casos permite utilizar un intervalo más amplio de pHs, es inducida por un rango amplio de longitudes de onda, que resulta en la mineralización de compuestos orgánicos [24, 75, 76, 77]. Necesitan un mayor control de las condiciones de reacción, cantidad de catalizador, relación de peróxido e hidrogeno, condiciones de radiación, y tiempo de exposición a la fuente de energía.

VIII. FOTOCATALIZADORES

Un fotocatalizador puede ser definido como una sustancia que acelera una reacción mediante la acción directa de una fuente de emisión de radiación UV visible. Garcés et al [78] afirma que la fotocatalisis puede ser definida como la aceleración de una

foto-reacción mediante un catalizador fotosensibilizado. En el caso de los fotocatalizadores heterogéneos, se emplean comúnmente semiconductores (sólidos tipo óxido en suspensión acuosa o gaseosa). Existen múltiples de estos fotosensibilizadores tales como: Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 , CuO , MnO y TiO_2 entre otros [50, 58]. Estando la mayoría de estas especies fotocatalíticas en el análisis mineralógico y elemental realizado al lodo rojo.

Este tipo de catalizadores tipo óxido permiten la fotocatalisis heterogénea, que según Teichner y Formenti [79] es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante de tipo UV, por un sólido semiconductor de banda ancha, es decir, un material con valor de energía de activación mayor respecto a otros materiales; el cual modifica la velocidad de reacción química sin verse involucrado, se debe mencionar la presencia fundamental de O_2 , debido a que sin su presencia se nota una supresión casi total de la actividad fotocatalítica [80].

La Figura 4 muestra esquemáticamente el potencial redox correspondiente a la banda de conducción para distintos semiconductores, puede ser expresado en eV (escala izquierda de la Figura 3) o en voltios respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno, ENH (escala derecha de la Figura 7). Se muestran los potenciales redox de las cuplas (H^+/H_2) y O_2/H_2O respecto del potencial del electrodo normal de hidrogeno (ENH) [81]. Nótese que dichas líneas se corren por cambios en el pH, en la presión parcial de oxígeno, o en la temperatura. Aquellos materiales cuya banda de conducción se ubica por encima de la línea H^+/H_2 son termodinámicamente capaces de reducir al agua, mientras que los materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea O_2/H_2O pueden oxidarla [82].

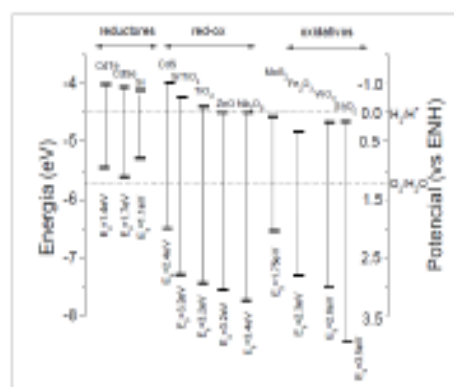


Figura 4: Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores [83, 84, 86].

De acuerdo al potencial de estos semiconductores para la oxidación o reducción del agua se pueden dividir en tres grupos según [83]:

- [3] Reductivos: Pueden producir la reducción del agua y generar H_2 , sin embargo su potencial de oxidación es muy débil para oxidarla, como ejemplos se tienen: CdTe, CdSe y Si.
- [4] Redox: En este caso existe la posibilidad de oxidar y reducir el agua, como ejemplos se tienen al CdS, SrTiO₃, TiO₂, ZnO, Nb₂O₅.
- [5] Oxidativos: Pueden producir la oxidación del agua y generar O₂, ya que la banda de valencia está localizada a un potencial energético suficientemente negativo.

Sin embargo, en algunos casos el potencial de reducción de la banda de conducción es insuficiente para reducir el agua, como ejemplos se tienen al MoS₂, Fe₃O₄, WO₃ y SnO₂.

Luego de la separación electrón hueco, la transferencia interfacial de las cargas, que conduce a la oxidación de un compuesto orgánico por el hueco, puede producirse por cualquiera de los siguientes caminos: I) transferencia directa del hueco a la sustancia adsorbida sobre el fotocatalizador, II) a través de especies intermedias fuertemente oxidantes, como el $\cdot OH$ o superóxido ($O_2^{\cdot -}$) formados respectivamente por oxidación de agua o reducción de oxígeno adsorbidos sobre el catalizador [78, 79, 83] III) ambos caminos en simultáneo. El electrón fotogenerado debe ser secuestrado por algún oxidante presente en el medio de reacción, típicamente oxígeno, agua oxigenada o persulfato de amonio entre otros. Aquellos semiconductores de la figura 3 que tengan un potencial de oxidación mayor a 2 V respecto del ENH son potenciales oxidantes de contaminantes orgánicos tales como fenoles, aminas aromáticas, etc [50, 58].

Estas propiedades de los fotocatalizadores heterogéneos permiten que las reacciones (óxido-reducción) transcurran en la superficie del catalizador (interfase líquido-sólido o gas-sólido, respectivamente), generando radicales libres muy reactivos; permitiendo la degradación, e incluso la mineralización, de una gran variedad de compuestos orgánicos. En este tipo de reacciones las condiciones de reacción son muy importantes porque van a determinar la especiación en la que se encuentra el catalizador y la sustancia a oxidar, por lo que controlar las condiciones de temperatura, pH, tamaño de partícula, concentración del oxidante, son muy importante [86].

IX. LODO ROJO COMO CATALIZADOR EN LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Una de las aplicaciones más novedosas de los lodos rojos es en los procesos catalíticos, porque permite el aprovechamiento de su composición química y su alta reactividad [87]. Esta aplicación se considera como una

alternativa viable para la valorización y la disposición de este tipo de desecho; en países europeos y asiáticos se han llevado a cabo estudios relacionado con este tema, utilizando estos lodos con fines catalíticos [7, 40, 42], y en Latinoamérica tímidamente se han realizado también investigaciones especialmente para la aplicación en la industria petrolera [6].

Entre las aplicaciones en los proceso de oxidación se tiene a la técnica conocida como oxidación húmeda catalítica, la cual consiste en introducir aire burbujeado en las aguas residuales que contienen contaminantes y realizar la oxidación, descomposición y purificación a menor temperatura y presión, en presencia de un catalizador [88, 89]. En estos estudios los lodos rojos con pretratamiento como el lavado, secado y calcinación, ponen de manifiesto características catalíticas óptimas para la aplicación en procesos de oxidación húmeda catalítica. Según un estudio realizado por Sushil y Batra [87] el lodo rojo como catalizador fue preparado con diferentes composiciones de 0,4% en peso de Ag₂O, 21,2% de NiO y 4,4% en peso de CeO₂ y probado para el tratamiento de ciertos compuestos orgánicos residuales que contienen corrientes líquidas.

Para el tratamiento del efluente de la planta de celulosa y pudo alcanzar el 84% reducción de color; para los residuos de blanqueador de la fábrica de pasta y papel, 84% de reducción en el color y 50% de reducción en clorados contenido de hidrocarburo pudo ser obtenido; para el tratamiento efluentes generales de la industria textil y de curtumbre se comprobó la reducción en la DQO entre 72% y 85% [90, 91]. El constituyente principal del lodo rojo tratado (75%) del catalizador fue α -Fe₂O₃ (hematita) mientras que otros componentes incluyen porcentajes más pequeños de K₂O, Al₂O₃, Na₂O, y V₂O₅ etc. La destrucción y eliminación eficiente de tres compuestos clorados, a saber, clorobenceno, 2,4-diclorofenol y triclorofluoroetano [87]. Los mecanismos de oxidación se describen por la presencia y descarga del oxígeno del reticulado en Fe₂O₃. El óxido férrico es un material semiconductor de tipo n [92], que significa que tiene una carga neta negativa debido al exceso de electrones [93]. Los ejemplos de algunos otros óxidos de tipo n incluyen TiO₂, V₂O₅, CoO y Cr₂O₃ especies catalíticas de gran valor oxidante y que se encuentran presente en los lodos rojos [87, 92, 93].

Algunos investigadores tienen como propósito mejorar las potencialidades catalíticas del lodo rojo, con el fin de reducir controladamente los residuos de lodo rojo, para producir sistemas activos con aplicaciones medioambientales Liu [43] y Costas, Moura, Oliveira, Magalhães, Ardison y Lago [94] estos investigadores lograron producir sistemas activos para dos aplicaciones ambientales diferentes, como son, la reacción de Fenton heterogénea y la reducción de Cr (VI) en medio acuoso. La caracterización del catalizador

mostró que a diferentes temperaturas de calcinación entre 300 y 600 °C, el H₂ reduce el lodo rojo a diferentes fases, principalmente Fe₃O₄, FeO / Fe₂O₃ y FeO, siendo estas fases activas catalíticamente [95]. La reducción con H₂ a 400°C mostró los mejores resultados para la oxidación del colorante azul de metileno como molécula modelo con condiciones de reacción con un H₂O₂ a pH neutro debido a la presencia del compuesto FeO / Fe³⁺ o +². Logrando por último regenerar el catalizador, para cerrar el ciclo ambiental.

Como se describió en el párrafo anterior, los lodos rojos van a presentar condiciones catalíticas favorables en intervalos de temperaturas de calcinación alrededor de 400°C, tal como también lo demuestra Kang, Li, Xu, Qi, Zhao [96] y Qi, Li, Xu, Sun [97], quienes a partir del lodo rojo desarrollaron un catalizador efectivo para mejorar la oxidación de nitrobenzén (NB) de una solución acuosa por ozonización. El resultado mostró que el desarrollo de la activación catalítica de lodo se obtuvo mediante la activación por calentamiento a 400 °C durante 4 h. Según el patrón difracción de rayos X realizado al catalizador calcinado, el cambio de contenido mineral fue la razón clave para el desarrollo de la actividad catalítica, especialmente para la hematita, la magnetita y las otras especies de compuestos metálicos que componen el lodo rojo [98].

En estas condiciones de calcinación se ha realizado la activación del lodo para su aplicación en otros procesos catalíticos como la hidrodesalquilación con etilbenzén. En un estudio realizado por Juzsakova, Rédey, Fráter, Csavdari, Raduly y Raduly [99], demostraron que el tratamiento ácido del lodo rojo seguido de calcinación a 400 °C aumentó la conversión de etil-benzén hasta el 58%, con respecto al lodo rojo no tratado, comprobando alta reactividad que le proporciona este tratamiento al lodo.

Algunos investigadores han mejorado la actividad catalítica del lodo rojo dopándolo con especies químicas [87]. En relación a esto, el dopaje de lodo rojo con Cerio desarrollada por Xu, Qi, Sun, Chen y Robert [100] lograron mediante esta técnica de tratamiento la degradación de bezafibrato (BZF) en aguas residuales, obteniendo la mineralización total del compuesto recalcitrante en el medio acuoso.

El resultado, fue también comprobado por Kim, Nahm y Park [101] empleando platino como dopante del lodo rojo, en este trabajo se evaluaron las condiciones de neutralización y calcinación del lodo rojo dopado al emplearlo para la oxidación completa de compuestos orgánicos volátiles (COV) [24]. Los investigadores demostraron que el aumento de la carga de platino (Pt) en el lodo rojo con tratamiento ácido (HRM) a 400 °C condujo a un aumento en la conversión de tolueno, lo que se atribuyó a las mejoramientos de las propiedades redox del material. Las actividades catalíticas de los catalizadores Pt / HRM (400°C) fueron superiores a las de los catalizadores Pt / Al. El benceno, el tolueno, el o-

xileno y el hexano se oxidaron completamente sobre el catalizador de 1% en peso de Pt / HRM (400°C). El dopaje metálico y la adición de otros compuestos a los lodos, pudiesen influir en su comportamiento catalítico [102, 103]. La mezcla de lodo rojo y la ceniza soportada con Cobalto para usarlo como catalizador, resultó en una promoción catalítica realmente potencial, pudiendo degradar el fenol en su totalidad [104], resultando esto de gran interés, puesto que demuestra la versatilidad y el poder oxidante que posee este desecho de la industria.

Estos resultados ponen de manifiesto que la temperatura de calcinación que mejor aporta rendimiento catalítico es 400°C, independientemente del proceso al que haya sido sometido el desecho. Y es que los rangos de temperatura de calcinación de los lodos rojos, van a tener una vital importancia para la especiación de sus componentes y estos van a influir de forma directamente proporcional en su actividad catalítica, tal como lo demuestra Liu, Xin, Li, Xu y Yang [105], donde mediante un barrido de calcinación del lodo entre 100 y 1000°C, comprobaron que las temperaturas de calcinación que obtuvieron mejor desempeño catalítico fueron las condiciones de 200 [106] y 400 °C para la producción de biodiesel, en el trabajo el lodo rojo se utilizó como catalizador básico en la trans-esterificación de triglicéridos, evidenciando su poder catalítico.

En este orden de ideas es importante señalar que los lodos rojos, también han tenido aplicaciones como catalizadores heterogéneos en los procesos de oxidación avanzada tipo fotoFenton utilizando lámpara UV de mercurio de 400w como fuente de radiación. Según la investigación desarrollada por Galvickova, Soldan, Belcik y Balog [107] convirtiéndose éste en un eficiente catalizador para la eliminación de fenol en agua obteniendo resultados altamente eficientes. De igual manera se utilizó el lodo rojo activado por calcinación para la degradación fotocatalítica de Bisfenol A, obteniendo resultados de degradación entre 88 y 100% utilizando una lámpara UV de 16W [108], [109]. Los estudios demuestran como mediante la activación del lodo rojo mediante la calcinación y la neutralización con ácido, éste puede mejorar sus propiedades fisicoquímicas y también potenciar sus propiedades fotocatalíticas con el fin de potenciar su actividad en la fotodegradación de especies químicas contaminantes tal como lo demuestra Ma, Wang, Yang, Huang, Guoh y Shen [110], quienes evidencian en su estudio un incremento del área específica en un factor de 30 mediante la adición de HCl y un secado a 110°C [111, 112]. Logrando una descomposición del Naranja de metilo mediante una lámpara UV en un 92,4%. Evidenciando el uso reciente del lodo rojo como fotocatalizador heterogéneo de bajo costo en los procesos de oxidación avanzada, pudiendo esto deberse a procesos sinérgicos presentes entre el las especies de hierro y titanio presentes en el catalizador.

Otros investigadores desarrollaron una investigación utilizando lodo rojo tratado con ácido oxálico mediante asistencia de irradiación UV, con el fin de obtener un catalizador que permita llevar a cabo reacciones de tipo fotoquímicas como el proceso fotoFenton homogéneo y para ellos se siguieron una serie de pasos descritos por Yu, Shi, Chen, Niu, Wang [113], los minerales de hierro presentes en el lodo rojo fueron extraídos con una solución de ácido oxálico, donde el contenido de óxido férrico (Fe_2O_3) en lodo rojo se redujo de 17.6% a menos de 1% después de ser tratado con 1 mol de solución de ácido oxálico a $75^\circ C$ durante 2 h. La solución de oxalato de Fe (III) obtenida se irradió a continuación con luz UV, dando como resultado la precipitación de oxalato de Fe (II). Bajo la luz UV fue activado un proceso fotocatalítico, donde más del 90% de oxalato de Fe (III) en la solución extraída se transformó en la precipitación de oxalato de Fe (II) cristalita ($FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$). El filtrado del precipitado de oxalato de Fe (II) podría reutilizarse en el siguiente ciclo. El mecanismo de precipitación de fotocatalisis UV también se discutió. El catalizador obtenido permite realizar reacciones de tipo fotoquímica homogénea, como el fotoFenton.

En un estudio realizado por Atharizade y Miranzadeh [114] se evidencia la ventaja de los procesos de oxidación fotoquímica (fotoFenton) con respecto a los químicos (Fenton). Esta ventaja sustancial reflejada en su eficiencia para la eliminación de fenol a una concentración de 100 ppm con una exposición de 60 min [115]. Donde estos investigadores obtuvieron que el proceso de fotoFenton homogéneo con lámpara UV, obteniendo una eficiencia de remoción de 97.5%, siendo más eficiente que los procesos de Fenton y Fenton-like con eficiencia de remoción (78.7% y 82.5% respectivamente) [98, 116, 117].

Una aplicación metodológica en los procesos de oxidación avanzada es la introducción de los diseños de experimentos [118]. Esta propuesta metodológica se aplicó en el tratamiento de aguas residuales industriales simuladas mediante proceso de oxidación fotoquímica, obteniendo la optimización de los parámetros del proceso mediante el diseño de experimentos. Dopar, Kusic, y Koprivanac, [119] investigaron la eficiencia del proceso que depende de varios parámetros importantes del proceso tales como el pH inicial, el catalizador de hierro (lodo rojo) y la concentración de oxidante, y el tipo de irradiación UV [93]. Para ello se aplicó el diseño experimental Box-Behnken de tres niveles combinado con el modelado de superficie de respuesta. En este mismo orden de ideas, Rozas, Contreras, Mondaca, Perez-Moya y Manzilla [120] aplicaron los diseños de experimentos en la mineralización de contaminantes emergentes mediante la técnicas de procesos de oxidación avanzada ampliando de esta manera su rango de aplicación, logrando reducir tiempo y costos en la investigación.

X. CONCLUSIÓN

El uso de los lodos rojos en los procesos de oxidación avanzada, ha sido una tecnología catalítica novedosa para la aplicación de este pasivo ambiental en este tipo de procesos, teniendo excelentes resultados oxidativos en los procesos químicos y fotoquímicos. En la aplicación de los lodos rojos en los procesos de oxidación avanzada resaltan los resultados obtenidos en los tratamientos foto-Fenton y fotocatalíticos resultando ser significativamente más efectivos y rápidos que el Fenton en la degradación debido al incremento de la generación de radicales hidroxilo en el sistema. En el proceso foto-asistido se alcanza rápidamente un alto nivel de oxidación evidenciado por la formación de especies complejas ligando-metal en el proceso fotoFenton y en la generación del par electrón-hueco en los fotocatalizadores, que al ser fotoactivos, logran un mayor nivel de degradación y consecuente mineralización de sustancias orgánicas.

Debido a la combinación de compuestos que presentan los lodos rojos se pudiesen producir distintas alternativas de tratamiento para un efluente, debido a la presencia en el catalizador de especies activas como el Fe, Mn, Al y Ti para su aplicación en procesos tipo Fenton y fotoFenton, resultando de gran interés en la ampliación de los procesos de oxidación avanzada. Para la aplicación del lodo rojo como catalizador se citó en la investigación que el tratamiento de neutralización y calcinación van a potenciar su actividad catalítica y van a definir la especie activa en el proceso de oxidación. Es importante señalar que las condiciones óptimas de operación están en relación a las condiciones de pH entre 3-5 para ambos procesos relacionados en condiciones heterogéneas. Además de la importancia que toma este catalizador para los sistemas heterogéneo, y las condiciones que este debe cumplir para que el desarrollo de la reacción bajo las mejores condiciones.

REFERENCIAS

- [1] Clemente (2010) aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatalisis solar) para tratamientos y reutilización de efluentes textiles. Tesis doctoral, universidad politécnica de Valencia, España.
- [2] Zapata A., Oller I., Bizari E., Sanchez-Pérez J.A., Maldonado M.I., Malato S. (2006). Evolution of operational parameters involved in solar photo-fenton degradation of a commercial pesticide mixture. *Catalysis Today* 144, 94-99.
- [3] Melero J.A., Martínez F., Botas J.A., Molina R., Pariente M.I. (2009). Heterogeneous Catalytic Wet Peroxide Oxidation Systems For The Treatment of an Industrial Pharmaceutical Wastewater. *Water Research*, DOI: 10.1016/j.watres.2009.04.012
- [4] Navarro Abellán M. (2008). Tesis doctoral. Advanced oxidation process applied to the elimination of sulfamethoxazole and trimethoprim. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Barcelona.
- [5] Laperot M., Ebrahimi S., Dazio S., Rubinelli A., Pügarn C. (2007). Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of mixture of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 187, 40-40.

- [6] Arteaga (2015) Evaluación de catalizadores Mofodos rojos modificado empleando diseño de experimento para el hidrotarriamiento de corrientes LCO. Trabajo especial de grado. Universidad de Carabobo.
- [7] Bhatnagar et al., (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, Disponible en línea: 10.1080/09593330.2011.580615 [consultado: 10 diciembre 2015].
- [8] Li (2011) preparation and performance of Bayer progress red mud dry mixed masonry mortar. Chongqing University.
- [9] Liu, D. Y., & Wu, C. S. (2012). Stockpiling and comprehensive utilization of red mud research progress. *Materials*, 5(7), 1232-1248.
- [10] Malato et al (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today* 147, 1-59.
- [11] Muruganandham et al (2014), Recent developments in homogeneous Advanced Oxidation Processes for water and wastewater treatment, *International Journal of Photoenergy*, Volume 2014, Hindawi Publishing Corporation.
- [12] Guinea et al (2006), Solar photoassisted anodic oxidation of carboxylic acids in presence of Fe³⁺ using a boron doped diamond electrode, *Applied Catalysis B: Environmental* 89, 459-468.
- [13] Moraes, J. E. F., Quina, F. H., Nascimento, C. A. O., Silva, D. N., & Chivone-Filho, O. (2004). Treatment of saline wastewater contaminated with hydrocarbons by the photo-Fenton process. *Environmental science & technology*, 38(4), 1183-1187.
- [14] Pouloupoulos, S. G., Nikolaki, M., Karampetsos, D., & Philippopoulos, C. J. (2008). Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-Fenton reaction. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1), 582-587.
- [15] Kavitha, V., & Palanivelu, K. (2008). Degradation of 2-chlorophenol by Fenton and photo-Fenton processes—a comparative study. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38(7), 1215-1231.
- [16] Ghaly, M. Y., Härtel, G., Mayer, R., & Haseneder, R. (2001). Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UVH₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. *Waste Management*, 21(1), 41-47.
- [17] Ramos, K., Sarrín, B., & Jiménez, Y. (2015). Degradación de una mezcla de orto y para-nitrofenol mediante foto-Fenton heterogéneo usando un óxido mixto de MgF eAl como catalizador. *Revista INGENIERÍA UC*, 22(2).
- [18] Ramos, K., Jiménez, Y., Colmenares, M. C., Manganiello, L., & Mendoza, N. (2014). Nota técnica: Identificación rápida de productos generados de la degradación por foto-Fenton solar mediante hplc con detección uv. *Revista INGENIERÍA UC*, 21(1).
- [19] Kavitha, V., & Palanivelu, K. (2005). Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170(1), 83-95.
- [20] Maletzky, P., & Bauer, R. (1998). The photo-Fenton method—degradation of nitrogen containing organic compounds. *Chemosphere*, 37(5), 899-909.
- [21] Herrera López, K. L. (2015). Degradación de materia orgánica por medio del progreso foto-fenton utilizando concentraciones bajas de hierro y un pH cercano a la neutralidad: efecto de la matriz de diferentes fuentes naturales de agua [recurso electrónico] (Doctoral dissertation).
- [22] Palaniandy, P., Aziz, H. B. A., & Feroz, S. (2016). Evaluation of the solar photo-Fenton process to treat the petroleum wastewater by response surface methodology (RSM). *Environmental Earth Sciences*, 75(4), 1-12.
- [23] Maha, A., 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.
- [24] Pignatello J. J., Oliveros E., Mackay A. (2007). Advanced Oxidation Processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Environmental Science and Technology*, 35, 1-84.
- [25] Noya et al (2011) Influencia del pH en procesos foto-Fenton utilizando Fe-PLiCa como catalizador. *ACI: Vol 2 (4)*, 35-45.
- [26] De León, A., Pérez, A., Besic, N., Sergio, M., Busia, J., & Heinzen, H. (2018) Degradación de un herbicida mediante el proceso tipo foto-Fenton heterogéneo empleando Fe-PLiCa.
- [27] García-Herrera, J. C. (2014). Procesos fenton y foto-fenton para el tratamiento de aguas residuales de laboratorio microbiológico empleando Fe₂O₃ soportado en nanotubos de carbono (Bachelor's thesis).
- [28] Posso et al (2014) Estimación del potencial de energía solar en Venezuela utilizando sistemas de información geográfica. *Revista Geográfica Venezolana*, Vol. 55(1) 2014, 27-43.
- [29] De la Cruz, E. (2005). Desarrollo en Venezuela de las Fuentes Alternas Renovables de Energía. Primeras Jornadas sobre las FARE en Venezuela. Puerto Ordaz-Venezuela.
- [30] Hernández et al (2010) Metodología de la investigación, quinta edición. Editorial Mc Graw Hill, México.
- [31] Moronta (2014) Estudio comparativo de la actividad catalítica de nanopartículas de óxido de hierro y lodos rojos como posibles catalizadores en la liberación de hidrogeno de tipo boranos. Trabajo especial de grado. Universidad central de Venezuela.
- [32] Folgoso (2015) Utilización de lodos rojos como absorbentes. Tesis doctoral. Universidad de Coruña. España.
- [33] Chacón A., María. (2008). Propuesta de procedimiento físico para el tratamiento de hidróido de sodio en desechos industriales. Caso: CVG Bauxilum. Tesis de maestría. Inédito. Universidad Nacional Experimental de Guayana. Ciudad Guayana.
- [34] Gaceta oficial de la República Bolivariana de Venezuela número 5245 (1998) disponible en línea : www.sefar.org/ve/legajo/pdf/pdf22 [consulta: 25 de noviembre 2017]
- [35] Imágenes ©2017 CNES / Airbus, Digital Globe, Datos del mapa ©2017 Google.
- [36] López Uscategú, D. E. (2016). Síntesis de pigmentos de hierro a partir de los lodos rojos generados por la Industria CVG Bauxilum, CA (Master's thesis).
- [37] CAVSA. (2001). Bauxilum ejecuta proyectos en lagunas de relaves. Corporación Aluminos de Venezuela Sociedad Anónima.
- [38] Caraballo, M. (2011). Caracterización del desecho en el canal 5 del sistema de deposición de lodos rojos de la empresa CVG Bauxilum y su influencia en la laguna de Cambalache. Tesis de grado. Inédita. IUTIRLA Venezuela.
- [39] Rivas, J, Gomes L., Emandes-Macedo A., Alves A., & Simões A. (2009). Influencia del contenido de lodo rojo (residuo de bauxita) en las propiedades físico-mecánicas de materiales cerámicos conformados por extrusión. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 29(2), 93-100.
- [40] Rubinos (2007) utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos. Tesis doctoral. Universidad de Santiago de Compostela.
- [41] European Aluminium Association. (2013) "Bauxite Residue Management: Best Practice". *World Aluminium*, 1, 2-32.

- [42] Sutar, H., Mishra S, Sahoo S, Chakraverty & Maharana, H (2014) Progress of Red Mud Utilization: An Overview American Chemical Science Journal 4(3): 255-279.
- [43] Li (2011) preparation and performance of Bayer progress red mud dry mixed masonry mortar. Chongqing University.
- [44] [44] Martínez, S. M. (2018) Valorización de lodos rojos residuales de la producción de aluminio para la fabricación de cementos bellosos.
- [45] González (2013) Estudio de equilibrio de adsorción en la remoción de trazas metálicas en agua empleando lodos rojos y su determinación por espectroscopia de la absorción atómica. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela.
- [46] Armeta, R, Chohadia A, Jain A & Punjabi P (2018) Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment. Emerging Green Chemical Technology, pages 49–87 disponible en línea: <https://doi.org/10.1019/EG078-0-12-810489-8.00003-8>
- [47] Lucas M.S.; Dias A.A.; Sampaio A.; Amaral C.; Peres J.A (2007). Degradation of a textile reactive azo dye by a combined chemical/biological process: Fenton's reagent-yeast. Water research 41 1103-1109.
- [48] Bautista P.; Mohamedo A.F.; Gilmarz M.A.; Casas J.A.; Rodríguez J.J (2007). Aplicación of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. Journal of Hazardous Materials 143 128-134
- [49] Quiroga, J. L. O. (2014). Estudio preliminar de microfluidos y microreactores para la degradación catalítica (tipo fenton del "Direct blue 71". Número 2, 1.
- [50] Pereira & Oliveira (2012), E. Mured, Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions: a review, Clay Minerals 47, 285-302.
- [51] García C., Castellano, M., Usategui, Á., Fernández, J., Pedraza, A., & Daza, C. (2012). Remoción de colorantes sintéticos mediante el proceso Fenton heterogéneo usando Fe₃O₄ soportado en carbón activado obtenido a partir de residuos de rosas. Universitas Scientiarum, 17(3).
- [52] García, M. M. (2012). Desarrollo y combinación de procesos catalíticos de oxidación e hidrorreducción para el tratamiento de aguas contaminadas con clorofenoles (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Madrid).
- [53] Neyens & Baeyens (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, Journal of Hazardous Materials. 98, 33-50.
- [54] [54] Sales, G. (2010). Tratamiento por oxidación avanzada (reacción fenton) de aguas residuales de la industria textil. Revista Peruana de Química e Ingeniería Química, 15(1), 30-38.
- [55] Couñho-Bach, A. L. (2017). Remoción de la demanda química de oxígeno en aguas residuales con presencia de pesticidas a través del proceso fenton (Doctoral dissertation, Facultad de Ingeniería-Ingeniería Ambiental-UNICACH).
- [56] Du et al (2007), Kinetic model of 4-CP degradation by Fenton/O₂ system, Water Research, 41, 1121-1133.
- [57] Sun et al (2007), Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. Dyes and Pigments 74, 847-852.
- [58] Gualoto, G., & Jesserin, K. (2017). Estimación experimental en condiciones de laboratorio de las concentraciones óptimas de Fenton (Bachelor's thesis).
- [59] Escalante-Pozos, V., & Bandala, E. R. (2014). Calidad del agua y su relación con alimentos: aplicación de procesos Fenton y tipo Fenton en la eliminación de contaminantes en agua. Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos, 8(1), 34-47.
- [60] Mehamuni & Adewuyi (2010). Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation, Ultrasonics Sonochemistry 17, 990-1003.
- [61] Soon & Hameed (2011). Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, Desalination 259, 1-18.
- [62] Navalon, S., Alvarez, M., & Garcia, H. (2010). Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. Applied Catalysis B: Environmental, 99(1-2), 1-28.
- [63] Arroyave Rojas, J. A., Garoto Giraldo, L. F., & Mejía Trujillo, J. (2009). Empleo del reactivo de Fenton para la degradación del colorante Tartrazina. Revista Lasallista de Investigación, 6(1), 27-34.
- [64] Ramirez, J. H., Maldonado-Hódar, F. J., Pérez-Cadenas, A. F., Moreno-Castilla, C., Costa, C. A., & Medina, L. M. (2007). Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 75(3-4), 312-323.
- [65] Gamara et al (2014). Decoloración del Anaranjado de metilo empleando el sistema Fenton. Revista de la Sociedad Química del Perú, 80(1), 24-34.
- [66] Xu, L., & Wang, J. (2011). A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol. Journal of hazardous materials, 188(1), 258-264.
- [67] Rodríguez-Gregorich, A & Ramos-Sánchez, L. (2011) Catálisis Heterogénea: Preparación de Catalizadores Sólidos (Parte I) Tecnología Química, vol. XXX, núm. 2, mayo-agosto, 2011, pp. 70-74.
- [68] Riga A.; Sousa K.; Nampigiola K.; Karayannis V.; Papadopoulou G (2007). Effect of system parameters and of organic salts on the decolorization and degradation of Procion H-red dyes. Comparison of H₂O₂/UV, Fenton/UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV+H₂O₂ processes. Desalination 211:72-88.
- [69] Bahnmann, D. Photocatalytic water treatment solar energy applications. Solar Energy 77 (2004) 445-450.
- [70] Doumic, L. I. (2015). Nuevas estrategias para la oxidación catalítica de compuestos orgánicos en medio acuoso (Doctoral dissertation, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Universidad de Buenos Aires).
- [71] Laal, T., Bandala, E., Sánchez, M., & Chacón, J. M. (2012). Decoloración de un colorante azo ácido por el proceso foto-fenton empleando energía solar.
- [72] Arnigó J., Buhigas G., Ortega E. (2008). Tesis doctoral. Caracterización de la degradación de Sulfametazina mediante Foto-Fenton (POA's). Departamento de Ingeniería Química. Universidad Politécnica de Catalunya.
- [73] Ribeiro, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F., & Silva, A. M. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. Environment International, 75, 33-51.
- [74] Vedrenne, M., Viquez-Medrano, R., Prato-García, D., Frontana-Urbe, B. A., & Ibanez, J. G. (2012). Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation-flocculation/photo Fenton treatment. Journal of hazardous materials, 205, 206-215.
- [75] García-Montaño J. (2007). Tesis doctoral. Combinación de Advanced Oxidation Processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal. Departamento de Química. Universidad Autónoma de Barcelona.
- [76] Cogate, P. R., & Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. Advances in Environmental Research, 8(3-4), 501-551.
- [77] Vogelzang A., Kim S. M. (2004). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in wastewater treatment. Journal Industrial Engineering Chemistry, 10, 33-40.

- [78] Garolís et al. (2011) La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Disponible en: http://www.iesalcala.edu.co/focus/media/pdf/Revista/Vol1n1/083_02%20La%20fotoc%20catalisis%20como%20alternativa%20para%20el%20tratamiento.pdf [Consulta: 05 de mayo de 2018]
- [79] Teichner and M. Forment. 1985. Photoelectrochemistry: Photocatalysis and Photoreactors, M. Schiavello Ed. Reidel, Dordrecht, 457–489.
- [80] Fox M. A. & Dulay M. T. 1993, Heterogeneous Photocatalysis, Chemical Reviews, Vol. 93, 341-357.
- [81] Beltran Beltran, R., Romero, C., & Lidia, L. (2017). Determinación de la densidad de corriente y distancia entre electrodos óptimos para la producción de hidrógeno en un reactor tubular.
- [82] Blesa M.A.; Sánchez B (2004). Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Editorial CIEMAT. ISBN:84-7834-489-8.
- [83] Rodríguez, J.; Candal, R.; Sofía, J.; Estrada, W.; Blesa, M. (2006) Fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. Revista Solar Save Water pag 135-152.
- [84] Fujishima, A.; Hashimoto, K. y Watanabe, T. TiO₂ Photocatalysis: fundamentals and applications, Elk, Inc. Kogyo printing Co., Ltd, Japan, (1999).
- [85] Sakata y T. Kawai (1983), Photosynthesis with semiconductor powders, chapter 10 in Energy resources through photochemistry and Catalysis ed. Michael Gratzel, Academic Press Inc, USA.
- [86] Xu, P., Zeng, G., Huang, D., Fang, C., Hu, Zhao, M. & Liu, Z. (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. Science of the Total Environment, 424, 1-10.
- [87] Sushil, S., & Batra, V. S. (2008). Catalytic applications of red mud, an aluminum industry waste: A review. Applied Catalysis B: Environmental, 81(1-2), 64-77.
- [88] Ovejero, G., Sobelo, J. L., Rodríguez, A., Vallet, A., & García, J. (2011). Wet air oxidation and catalytic wet air oxidation for dyes degradation. Environmental Science and Pollution Research, 18(9), 1518.
- [89] Domínguez, C. M., Quintanilla, A., Cases, J. A., & Rodríguez, J. J. (2014). Treatment of real winery wastewater by wet oxidation at mild temperature. Separation and Purification Technology, 129, 121-128.
- [90] Klevorick, M., Mantzavinos, D., & Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. Environment International, 35(2), 402-417.
- [91] Sun, J., Li, X., Fang, J., & Tian, X. (2006). Oxone/Cu²⁺ oxidation as an advanced oxidation process: comparison with traditional Fenton oxidation for treatment of landfill leachate. Water research, 43(17), 4363-4369.
- [92] Candal, R., Bilmes, S. A., & Blesa, M. A. (2001). Semiconductores con actividad fotocatalítica. Red CYTED VII-G.
- [93] Chan, S., Yeong W, Juan, J. & Teh, C. (2011). Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 86(9), 1130-1158.
- [94] Costa, R. C., Moura, F. C., Oliveira, P. E., Magalhães, F., Anderson, J. D., & Lago, R. M. (2010). Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr(VI). Chemosphere, 78(9), 1116-1120.
- [95] Xu, P., Zeng, G. M., Huang, D. L., Fang, C. L., Hu, S., Zhao, M. H., ... & Liu, Z. F. (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. Science of the Total Environment, 424, 1-10.
- [96] Kang Y, Li H, Xu B, Qi F & Zhao L (2013) Catalytic ozonation of nitrobenzene in water by acidification-activated red mud. J Huan Jing Ke Xue. 34(5):1790-8.
- [97] Qi, F., Li, H., Xu, B., & Sun, D. (2014). Heating activated red mud catalytic ozonation for degradation nitrobenzene from aqueous solution: Performance and influence of preparation factors. Journal of nanoscience and nanotechnology, 14(9), 8084-8090.
- [98] Bokara, A. D., & Choi, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. Journal of Hazardous Materials, 275, 121-135.
- [99] Juzsakova, T., Csavdar, A., Rédey, Á., Fritter, T., Dócsy, L., Popita, G. E., ... & Lauer, J. (2014). Study on the alkylation mechanism of isobutane with 1-butene using environmental friendly catalysts. Environmental Engineering and Management Journal, 13(9), 2343-2347.
- [100] Xu, B., Qi, F., Sun, D., Chen, Z., & Robert, D. (2016). Cerium doped red mud catalytic ozonation for bezafibrate degradation in wastewater: Efficiency, intermediates, and toxicity. Chemosphere, 148, 23-31.
- [101] Kim, S. C., Nahm, S. W., & Park, Y. K. (2015). Property and performance of red mud-based catalysts for the complete oxidation of volatile organic compounds. Journal of hazardous materials, 300, 104-113.
- [102] Saputra, E., Muhammad, S., Sun, H., Ang, H. M., Tedi, M. O., & Wang, S. (2012). Red mud and fly ash supported Co catalysts for phenol oxidation. Catalysis Today, 190(1), 68-72.
- [103] Liu Y, Naidu R y Ming H, (2011) "Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases". Geoderma, 163, 1–12.
- [104] Tor, A., Cengelöglu, Y., Aydın, M. E., & Ersoz, M. (2008). Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud. Journal of colloid and interface science, 300(2), 498-503.
- [105] 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.
- [106] Pitkärmi, K., & Sillanpää, M. (2002). Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. Chemosphere, 48(10), 1047-1060.
- [107] Galbásková, B., Soldán, M., Belžik, 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.
- [108] 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, wat 2016300; DOI: 10.2186/wat.2016.300.
- [109] Poyatos, J. M., Muñoz, M. M., Almeida, 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(1-4), 187.
- [110] Ma, M., Wang, G., Yang, Z., Huang, S., Guo, W., & Shen, Y. (2015). Preparation, characterization, and photocatalytic properties of modified red mud. Advances in Materials Science and Engineering, 2015.
- [111] Öano-Fuhrman, H., Tjell, J. C., & McConchie, D. (2004). Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud. Environmental Science & Technology, 38(8), 2428-2434.
- [112] Çengelöglu, Y., Kir, E., & Ersoz, M. (2002). Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud. Separation and Purification Technology, 28(1), 81-88.

- [113] Yu Z, Shi Z, Chen Y, Niu Y, Wang Y & Wen P (2012) Red-mud treatment using oxalic acid by UV irradiation assistance. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22(5):480
- [114] Atharizade, M., & Mirzazadeh, M. B. (2015). Evaluation of efficacy of advanced oxidation processes Fenton, Fenton-like and photo-Fenton for removal of phenol from aqueous solutions. *J. Chem. Soc. Pak*, 37(02), 266.
- [115] Acosta García, L. (2006). Proceso fotofenton de oxidación química para el tratamiento de aguas industriales (Master's thesis).
- [116] Wei G, Shao L, Mo J, Li Z, Zhang L (2017) Preparation of a new Fenton-like catalyst from red mud using molasses wastewater as partial acidifying agent. *Environmental Science and Pollution Research*. Volume 24, Issue 17, pp 15067–15077.
- [117] Chen, C., Xia, B., Ren, Y., & Wei, C. (2000). The mechanisms of affecting factors in treating wastewater by Fenton reagent. *Chinese Journal of Environmental Science*, 21(3), 93-98.
- [118] Ramos, K., & Jiménez, Y. (2016). Aplicación de diseño de experimentos en la degradación de desechos por el proceso foto-Fenton heterogéneo usando un duido mixto de MgFeAl. *Seber*, 28(3), 574-582.
- [119] Doper M, Kusic H & Koprivanac H (2011). Treatment of simulated industrial design of experiments (DOE). *Chemical Engineering Journal* 173. 267a279.
- [120] Rozas, O., Contreras, D., Mondaco, M. A., Pérez-Moya, M., & Mansilla, H. D. (2010). Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. *Journal of hazardous materials*, 177(1), 1025-1030

APÉNDICE DE DIVULGACIÓN DE RESULTADOS 2

Fecha de recepción: 29/12/2019
Fecha de aceptación: 26/02/2020
Pp: 47-64

Caracterización fisicoquímica de los lodos rojos neutralizados y calcinados con posible actividad catalítica en procesos de oxidación avanzada

Guillermo J Centeno Bordones¹, Ygmar Jiménez², José Vicente García³
guillermocenteno15@hotmail.com¹, ygmarjimene@gmail.com², garciajvx@pdvsa.com³
Universidad de Carabobo, Carabobo, Venezuela¹
Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela²
Escuela de Biología, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela³

Resumen: Esta investigación tiene como propósito determinar el efecto de los tratamientos térmicos y lavados de lodos rojos proveniente de la Corporación Venezolana de Guayana-Bauxilum para obtener un material con posible actividad catalítica en procesos de oxidación avanzada. Para ello se determinaron las propiedades fisicoquímicas de los lodos rojos preparados, los cuales fueron tratados mediante diferentes procesos de neutralización: agua destionada, peróxido de hidrógeno al 50% y salmuera, sometidos a calcinación a temperaturas de 200 y 400 °C. Además, fueron caracterizados mediante las técnicas de fluorescencia de rayos X (XRF), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía por dispersión de energía de rayos X por microscopía electrónica de barrido (EDX-SEM). Se determinó la porosidad y área de superficie mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller). El tamaño del dominio cristalino se obtuvo mediante la ecuación de Scherrer. Se aplicó un diseño de experimento factorial mixto 3x2 para determinar el efecto del método de neutralización y la temperatura de calcinación en los valores de superficie específica y su porcentaje de incremento. Los resultados demostraron la descomposición de la valerita (CaCO₃) y la deshidratación de la goetita [α-FeO(OH)]_n a hematita (α-Fe₂O₃), y de gibbsita [α-Al(OH)₃] a bohemita [α-AlO(OH)] a una temperatura de 400 °C. Se demostró que en la superficie del lodo rojo tratado se encuentran sitios activos típicos de los procesos fotoquímicos (Fe³⁺) y fotocatalíticos (Ti y Mn). A una temperatura de calcinación de 400 °C, la superficie específica del lodo rojo se elevó en un 290%. El tamaño del dominio cristalino disminuyó considerablemente con el incremento de la temperatura de calcinado. Desde el punto de vista estadístico se pudo demostrar que la temperatura de calcinación es un factor determinante en la superficie específica y su incremento porcentual.

Palabras clave: lodo rojo, neutralización, calcinación, caracterización, oxidación avanzada.

Abstract: The purpose of this research is to determine the effect of the thermal treatments and washing of red mud from the Venezuelan Corporation of Guayana-Bauxilum to obtain a material with possible catalytic activity in advanced oxidation processes. For this, the physicochemical properties of the prepared red mud were determined, which were treated by different neutralization processes: deionized water, 50% hydrogen peroxide and brine, subjected to calcination at temperatures of 200 and 400 °C. In addition, they were characterized by the techniques of X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (DRX), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersion spectroscopy X-ray scanning electron microscopy (EDX-SEM). The specific area was determined with the BET (Brunauer-Emmett-Teller) method. The size of the crystalline domain was obtained by means of the Scherrer equation. A 3x2 mixed factorial experiment design was applied to determine the effect of the neutralization method and the calcination temperature on the specific surface values and their percentage of increase. The results demonstrated the breakdown of valerite (CaCO₃) and dehydration of goethite [α-FeO(OH)]_n to hematite (α-Fe₂O₃), and from gibbsite [α-Al(OH)₃] to bohemite [α-AlO(OH)] at a temperature of 400 °C. It was shown that on the surface of the treated red mud there are active sites typical of the photochemical (Fe³⁺) and photocatalytic (Ti and Mn) processes. At a calcination temperature of 400 °C, the specific surface of the red mud rose by 290%. The size of the crystalline domain decreased considerably with the increase in calcination temperature. From the statistical point of view it was possible to demonstrate that the calcination temperature is a determining factor in the specific surface and its percentage increase in the treated red mud.

Keywords: red mud, neutralization, calcination, characterization, advanced oxidation.

Revista TEKHNE N° 23.1
Semestre Febrero-2020
ISSN: 1316-3930

I. INTRODUCCIÓN

Los lodos rojos se originan del residuo insoluble de la extracción de alúmina mediante el proceso Bayer. Este desecho industrial, está mayormente constituido por una mezcla de óxidos e hidróxidos de hierro, aluminio, titanio, cuarzo, con cantidades menores de arcillas, y otros minerales [1,3]. Según el decreto 2635 de la legislación Venezolana, publicado en gaceta oficial extraordinaria número 5245 el 03 de Agosto de 1998 [4], los lodos rojos son considerados un desecho peligroso, tóxico y corrosivo.

La composición química cuantitativa para los lodos rojos de la Corporación Venezolana de Guayana (CVG-Bauxilium), generados en la región de Guayana determinado por Arteaga [5] mediante Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X (FRX), demostró que los componentes mayoritarios del lodo rojo son: Al, Fe, Si y Ti (~97 % p/p, en su conjunto), conteniendo además cantidades considerables de calcio y de compuestos de sodio [6]. La cantidad de aluminio contenida en esos lodos rojos está alrededor de 20-30% en peso según Arteaga [5]. Por otra parte, es de destacar que el elevado contenido de hierro, le proporciona al lodo rojo una elevada reactividad superficial y resistencia química, reforzada por la cantidad de Al y Ti, principalmente en forma de anatasa (TiO_2) según Moronta [1], proporcionando este contenido una gran actividad superficial para aplicaciones de los lodos rojos en catálisis y reacciones fotoquímicas. De modo general, se ha estimado en estudios de Rubinos [7, 8], que el lodo rojo contiene aproximadamente un 3- 4 % p/p de óxido de sodio, este porcentaje aporta aproximadamente el 70% de la alcalinidad en disolución del material, proporcionando así un pH alrededor de 10-13 [7,9]. Estas condiciones de pH van a influir significativamente en la especiación de los óxidos presentes en el material.

La composición mineralógica del lodo rojo es compleja, esto debido a los diversos óxidos que lo componen. La caracterización de las fases cristalinas presentes en la muestra de lodo rojo aporta información sobre sus propiedades, reactividad y estabilidad química. Entre los componentes mayoritarios destaca la hematita (Fe_2O_3) y la gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$, tal y como lo expresan los trabajos realizados por Arteaga [5], Rubinos [7] y Liu [10]. Los óxidos de hierro, son responsables del color rojo del material, se presentan como cristales muy pequeños,

lo cual supone una gran superficie reactiva óptima para aplicaciones catalíticas, y a pesar del pequeño tamaño de partícula presenta una solubilidad baja [8].

II. EL LODO ROJO COMO CATALIZADOR FOTOSENSIBLE: FOTOCATALIZADOR

Debido a su contenido de Fe, Al y Ti, los lodos rojos pueden ser empleados como fotocatalizadores. Un fotocatalizador se define como una sustancia que acelera una reacción mediante la acción directa de una fuente de emisión de radiación UV visible. Garcés et al [11] afirman que la fotocatalisis puede ser definida como la aceleración de una fotoreacción mediante un catalizador fotosensibilizado. En el caso de los fotocatalizadores heterogéneos, se emplean comúnmente semiconductores sólidos tipo óxido en suspensión acuosa o gaseosa. Existen múltiples de estos fotosensibilizadores tales como: Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 , CuO , MnO y TiO_2 entre otros [12, 13]. Estando la mayoría de estas especies fotocatalíticas en el análisis mineralógico y elemental realizado al lodo rojo.

Este tipo de catalizadores tipo óxido permiten la fotocatalisis heterogénea, que según Telchiner y Formenti [14] es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de radiación ultravioleta, por un sólido semiconductor de banda ancha, es decir, un material con valor de energía de activación mayor respecto a otros materiales; el cual modifica la velocidad de reacción química sin verse involucrado, se debe mencionar la presencia fundamental de O_2 , debido a que sin su presencia se nota una supresión casi total de la actividad fotocatalítica [15]. Las propiedades redox de los fotocatalizadores heterogéneos permiten que las reacciones (óxido-reducción) transcurran en la superficie del catalizador (interface líquido-sólido o gas-sólido, respectivamente), generando radicales libres muy reactivos; permitiendo la degradación, e incluso la mineralización, de una gran variedad de compuestos orgánicos [16].

El elevado contenido de Fe^{+3} le proporcionan al lodo rojo una elevada reactividad superficial y resistencia química, la cual es reforzada por la cantidad de Al y Ti, principalmente en forma de anatasa según estudios de Moronta [1]. Esa composición proporciona una de las aplicaciones novedosas de los lodos rojos como es en los procesos catalíticos de oxidación avanzada, que pueden definirse como

procesos que implican la formación de radicales hidroxilo (OH^\bullet) de potencial de oxidación mucho mayor que el de otros oxidantes tradicionales tal y como sostienen Centeno y Jiménez (2018) [17]. Se dividen en dos procesos principales los no fotoquímicos como Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y Fenton-like ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$), y los procesos fotoquímicos como el fotoFenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), fotoFenton-like ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) y fotocatalisis (semiconductores tipo óxido como TiO_2) [17]. Esta aplicación se considera como una alternativa viable para la valorización y la disposición de este tipo de desecho. En países europeos y asiáticos se han llevado a cabo estudios relacionados con este tema, utilizando estos lodos rojos con fines catalíticos [7, 8, 18] y en Venezuela tímidamente se han realizado también investigaciones especialmente para la aplicación en la industria petrolera [5].

Algunos investigadores tienen como propósito mejorar las potencialidades catalíticas del lodo rojo, con el fin de reducir controladamente los residuos de lodo rojo, para producir sistemas activos con aplicaciones medioambientales [19], lograron producir sistemas de lodos rojos activos para dos aplicaciones ambientales diferentes, como son, oxidación avanzada mediante la reacción de Fenton heterogénea y la reducción de Cr (VI) en medio acuoso. La caracterización del catalizador mostró que a diferentes temperaturas de calcinación entre 300 y 600 °C, el H_2 reduce el lodo rojo a diferentes fases, principalmente Fe_3O_4 , FeO / Fe_3O_4 y FeO , siendo estas fases activas catalíticamente. La reducción con H_2 a 400°C mostró los mejores resultados para la oxidación del colorante azul de metileno como molécula modelo con condiciones de reacción con un H_2O_2 a pH neutro debido a la presencia del compuesto Fe^0 / Fe^{+3} o Fe^{+4} . Logrando por último regenerar el catalizador, para cerrar el ciclo ambiental.

Como se describió en el párrafo anterior, los lodos rojos van a presentar condiciones catalíticas favorables en rangos de temperaturas de calcinación alrededor de 400°C, Qi y colaboradores [20], a partir del lodo rojo desarrollaron un catalizador efectivo para mejorar la oxidación de nitrobenzono (NB) de una solución acuosa por ozonización. El resultado mostró que el desarrollo de la activación catalítica de lodo se obtuvo mediante la activación por calentamiento a 400 °C durante 4 h. Según el patrón de difracción de rayos X realizado al catalizador

calcinado, el cambio de contenido mineral fue la razón clave para el desarrollo de la actividad catalítica, especialmente para la hematita, la magnetita y las otras especies de compuestos metálicos que componen el lodo rojo.

El dopaje metálico y la adición de otros compuestos a los lodos, pudieran influir en su comportamiento catalítico (Saputra, E., Muhammad, S., Sun, H., Ang, H. M., Tade, M. O., y Wang, S 2012) [21], la mezcla de lodo rojo y la ceniza soportada con cobalto para usarlo como catalizador, resultó en una promoción catalítica realmente potencial, pudiendo degradar el fenol en su totalidad, resultando esto de gran interés, puesto que demuestra la versatilidad y el poder oxidante que posee este desecho de la industria.

En este orden de ideas es importante señalar que los lodos rojos, también han tenido aplicaciones como catalizadores heterogéneos en los procesos de oxidación avanzada tipo fotoquímico como el fotoFenton-like utilizando lámpara UV de mercurio de 400w como fuente de radiación. Según la investigación desarrollada por Galvíkova y colaboradores convirtiendo al lodo rojo en un eficiente catalizador para la eliminación de fenol en agua obteniendo resultados altamente eficaces. De igual manera se utilizó este material activado por calcinación para la degradación fotocatalítica de Bisfenol A, obteniendo resultados de degradación entre 88 y 100% utilizando una lámpara UV de 16W. Los estudios demuestran como la activación del lodo rojo mediante la calcinación y la neutralización con ácido, éste puede mejorar sus propiedades fisicoquímicas y también potenciar sus propiedades fotocatalíticas con el fin de potenciar su actividad en la fotodegradación de especies químicas contaminantes [23], quienes evidencian en su estudio un incremento del área superficial en un factor de 30 mediante la adición de HCl y un secado a 110°C. Logrando una descomposición del Naranja de metilo mediante una lámpara UV en un 92,4%. Evidenciando el uso reciente del lodo rojo como fotocatalizador heterogéneo de bajo costo en los procesos de oxidación avanzada.

En esta investigación se estudia el efecto de varios tratamientos de neutralización y activación térmica de los lodos rojos CVG-Baudlum sobre sus propiedades fisicoquímicas, con el fin de seleccionar el tratamiento con el que adquieran las mejores características catalíticas para el empleo en procesos

de oxidación avanzada. Esto permitiría dar utilidad a un desecho generado por la industria metalúrgica, y a su vez disminuiría los costos asociados a la síntesis de catalizadores férricos empleados en dichos procesos de oxidación.

III. METODOLOGÍA

1. Materiales y Equipos

A continuación se presentan las Tablas I y II donde se muestran las listas de reactivos, materiales y equipos utilizados para el desarrollo de la investigación:

Tabla I. Reactivos y materiales utilizados para el desarrollo metodológico

Reactivos y Materiales
-Lodo rojo CVG-Bauxilum
-Agua desionizada
-Peróxido de hidrógeno al 50% de EKA Chemicals
-Salmuera de ósmosis Inversa PDVSA
-Cloruro de magnesio Sigma-Aldrich al 98%
-Filtros Whatman N°40
-Kitasatos
-Filtros buncher
-Cilindros
-Fioles

Tabla II. Equipos utilizados en la preparación y análisis del sólido

Equipos
-Bomba de vacío Siemens ELMO-G 26H1500
-Agitador magnético con calentamiento MS7-H550-S - LabBrands Pro,
-pHmetro Orion 330 THERMO,
-Balanza analítica Mettler- Toledo modelo AI204,
-Estufa JP Selecta Digitec,
-La porosidad y área de superficie mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) mediante isotermas de adsorción-desorción de N ₂ con el equipo TriStar 3000,
-La cristalografía se analizó mediante la técnica de difracción de rayos x (DRX) , y se realizó con el difractómetro PANalytical modelo X'pert PRO,
-El estudio micrográfico, se realizó con un microscopio electrónico de barrido (SEM) y el análisis semicuantitativo superficial con una espectroscopia por dispersión de energía de rayos X por microscopia electrónica de barrido (EDX-SEM) con un microscopio electrónico de barrido marca FEI Quanta 250 FEG,
-La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se hizo mediante un equipo Thermo modelo Nicolet 6700,
-La técnica de fluorescencia de rayos X (XRF) se obtuvo mediante un equipo Shimadzu EDX-700HS.

A. Tratamiento de la muestra de lodo rojo

Las muestras de lodo rojos fueron lavadas y pretratadas siguiendo el procedimiento descrito por González [24] en el que establece una serie de lavados, que consistieron en colocar la muestra de lodo en una cápsula de porcelana. Se agregaron 300 mL de agua destilada por cada 5 g de lodo rojo CVG-Bauxilum, pesados en una balanza analítica Mettler-Toledo modelo AI204, esto con el fin de desplazar los iones de sodio y poder bajar el pH efectivamente.

Luego se agitó el material con la finalidad de homogeneizar las partículas sólidas en la suspensión, para después ser filtrado utilizando un filtro Whatman N°40 y se midió el pH de la suspensión acuosa con un pHmetro Orion 330 THERMO.

B. Neutralización de los Lodos Rojos

Se probaron tres tipos de neutralizaciones:

1. Neutralización con salmuera del sistema de ósmosis Inversa de la industria petrolera: sabiendo que su caracterización química mostró una disminución de cloruro de magnesio con respecto al patrón de caracterización química estándar de salmuera marina, se procedió a la adición de cloruro de magnesio de Sigma-Aldrich al 98%, permitiendo obtener un doble efecto en el lodo, primero para lograr la concentración estándar de una salmuera marina necesaria para el desplazamiento de los iones sodio del lodo rojo, y segundo aprovechar las características de promotor catalítico que posee el magnesio, aumentando la transferencia de electrones entre los reactivos y el catalizador, modificando los niveles de energía electrónica del agente activo [25,26]. Luego se procedió a definir la alícuota necesaria para obtener un pH neutro, dejando la suspensión en agitación por entre 15 y 30 min [27].

2. Neutralización con peróxido de hidrógeno: la adición de peróxido se realizó con un reactivo marca EKA Chemicals al 50%, luego se adicionó por pequeños volúmenes al slurry del lodo y se mantuvo en agitación durante 30 min, hasta alcanzar un pH aproximadamente neutro [7].

3. Neutralización con agua desionizada: se realizó mediante el lavado y agitación sucesiva del lodo, hasta obtener una disminución significativa del pH cercano al neutro en la suspensión del lodo rojo. Los lodos neutralizados con agua desionizada serán utilizados como referencia del lodo rojo original, sin adición de productos químicos.

Después de obtener una cantidad de lodo rojo suficiente para la fase experimental, se toman 200 g de lodo rojo neutralizado, se diluyen en 500 mL de agua destilada, se deja reposar la mezcla entre 15 y 30 min. Luego se filtra la mezcla para separar las fases, y se midió el pH del lodo rojo suspendido en agua destilada para garantizar su neutralidad.

C. Secado y calcinación del Lodo Rojo

Luego de obtenidas las proporciones de neutralidad, se filtró el material y se secó en una estufa JP Selecta Digtheat a 100 °C por 24 h. Una vez seco, se procedió a la etapa de calcinación.

Las temperaturas de calcinación tienen un efecto en la estructura y la actividad catalítica, según estudio realizado por Qiang et al [28] donde recomiendan una temperatura de calcinación de entre 200 y 1000 °C, obteniéndose como resultado para ese estudio el mejor rendimiento catalítico la calcinación a 200 °C durante 5h. Al mismo tiempo, Costa et al [19]; Qi et al [20] y Kim et al [29] proponen para tratamientos catalíticos del lodo rojo una calcinación a 400°C para mejorar las propiedades catalíticas del lodo, por lo que para esta investigación se consideraron como temperaturas de calcinación 200 y 400 °C.

D. Caracterización del lodo rojo neutralizado y activado

La caracterización del sólido, tiene como finalidad conocer cualitativa y cuantitativamente cómo está constituido el catalizador y qué transformaciones sufre como consecuencia del tratamiento fisicoquímico al cual fue sometido en la neutralización y calcinación. Las técnicas aplicadas fueron:

BET, DRX, SEM, EDX-SEM, FTIR y XRF.

El tamaño del dominio cristalino se determinó mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 1) [30,32]:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Donde:

D: tamaño promedio del cristal.

k: factor de forma del cristal, su valor es de 0,9.

λ : longitud de onda de la radiación utilizada.

β (FWHM): es el ancho de la altura media de la señal de mayor intensidad.

θ : es el ángulo entre el haz Incidente y el plano del cristal de la señal de mayor intensidad.

E. Diseño de experimento factores influyentes en el incremento de la superficie específica del lodo rojo:

Se desarrolló un diseño de experimento (DDE) Factorial Multinivel 3x2 para determinar los factores que afectan significativamente el comportamiento de un sistema o proceso [33, 34]. Para el diseño de experimentos realizado se consideraron como factores la temperatura de calcinación del lodo tratado, teniendo como valor bajo 200 °C y como valor alto 400 °C, y el tratamiento el tipo de lavado aplicado al lodo, que en este caso particular tomó tres valores, bajo (-1) para el tratamiento con peróxido de hidrógeno al 50 %, medio (0) para el tratamiento con agua desionizada, y alto (1) para el tratamiento de neutralización con salmuera. Como variable de respuesta se tuvo la superficie específica (SE) y el porcentaje de incremento de la SE. Los diseños de experimentos permiten realizar un análisis de datos a partir de la caracterización del material en estudio, y así determinar las variables influyentes significativamente en los tratamientos del mismo [33, 37]. El análisis de los datos se realizó mediante la aplicación del paquete estadístico Statgraphic Centurion XVI, versión libre.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del tratamiento de neutralización y calcinación del lodo rojo en la superficie específica.

El valor de área específica determinada para la muestra de lodo rojo CVG-Bauxilum fue de 16 m²/g determinado por Arteaga en el 2015 [5], este valor concuerda con los resultados obtenidos por diversos autores para este tipo de muestra para lodo rojo de diferentes orígenes; lodo rojo de Brasil con 13 m²/g, según Rivas y colaboradores [38] y Mercury y col [39]; el Lodo Rojo (ALCOA, España) con 24 m²/g según Rubinos [7] y el Lodo Rojo Indio (lavado en agua) con 14 m²/g según Apak y colaboradores [40] y otros [41,45].

En la Tabla III se presentan los resultados obtenidos para la superficie específica (SE), área y volumen de microporos a los diferentes tratamientos aplicados. También se muestra el porcentaje de incremento de la superficie específica, variable empleada para la realización del análisis de varianza (ANOVA).

Como puede observarse en la Tabla III, el valor de área específica obtenido para el lodo rojo calcinado a una temperatura de 200 °C, se encuentra dentro de los valores reportados por los anteriores autores.

Tabla III. Cuadro de superficie específica, con área y volumen de microporos para las muestras de lodo rojo tratadas con diferentes neutralizaciones y temperaturas de calcinación

Temperatura de Calcinación (°C)	Tipo de Lavado	Código	Superficie específica m ² /g ± 1,9163	% de incremento de SE ± 2,20%	Área de microporos m ² /g ± 1,9163	Volumen de microporos cm ³ /g ± 1,00%
200	Salmuera	LRS 200	19,027	19,32	5,5740	0,001172
400	Salmuera	LRS 400	63,899	236,11	42,5884	0,004431
200	H ₂ O al 90%	LRF 200	21,7447	35,96	6,7167	0,001215
400	H ₂ O al 90%	LRF 400	42,5762	254,11	41,3111	0,003480
200	Agua	LRA 200	20,0811	25,38	6,2900	0,001142
400	Agua	LRA 400	61,9488	287,16	41,3333	0,003669

El tratamiento aplicado al lodo rojo a 200 °C produjo un incremento del área superficial de aproximadamente una media de 26,86% con respecto

al área reportada por Arteaga [9] para el lodo CVG-Bauxilum, dicho incremento del área es un indicador de la distribución de los sitios activos que presenta el material debido a la química superficial del mismo. En el caso de los lodos tratados con una calcinación de 400 °C, se observa el incremento significativo de los valores de SE, donde promedia un incremento de la superficie específica alrededor del 290% con respecto a la superficie específica reportada [5].

En este caso particular, Arteaga [5], Rubinos [7], [46] Wentao Liang, López y Linares [25], y otros [39, 43], reportan un incremento significativo de la superficie específica y en consecuencia en el área y volumen de los microporos del lodo rojo tratados tomando en cuenta principalmente la activación con calor [7, 20, 25]. Dentro de los tres tratamientos realizados el que tuvo un mayor incremento de la SE fue el lodo rojo tratado con salmuera a 400°C, teniendo un incremento de estos parámetros en casi un 300%, lo que pondría de manifiesto la disponibilidad de sitios activos y por ende de las especies químicas presentes en la superficie, evidenciando esta activación con respecto a los otros en estudio, a la hora de estudiar la actividad catalítica de un material uno de los parámetros más influyentes es la porosidad del mismo [1,2,9,10], afectando directamente la distribución superficial de los sitios activos del material. Este resultado es de interés ambiental debido a que este procedimiento de neutralización, calcinación e incremento de la SE hace un aporte relevante en el área de la química verde debido al uso de materiales de desecho industrial minero como el lodo rojo y la utilización de un desecho industrial petrolero como la salmuera de osmosis inversa para la neutralización de un material con aplicación catalítica, dando como resultado un incremento exponencial de su SE y del volumen de poros en el sólido.

A continuación se presenta la Tabla IV, donde se observan los factores y la codificación utilizada para la aplicación del diseño de experimento factorial mixto aplicada al tratamiento de neutralización y calcinación realizado al lodo rojo. Las variables de entrada son la

temperatura de calcinación (variable A) y el tipo de lavado (variable B). Además, se puede notar en la

Tabla IV el código del DDE que tomó cada uno de los niveles estudiados y las variables de respuestas que se utilizaron para la aplicación del análisis de varianza correspondiente para el diseño ejecutado

Tabla IV. Codificación del DDE factorial mixto

Variable A: Temperatura de calcinación (°C)	Código DDE	Variable B: Tipo de Lavado	Código DDE	Variable de Respuesta: SE en % ± 1,91% x 2,0%	Variable de Respuesta: % de Incremento de SE ± 2,0%
200	-1	Salmuera	1	10,0927	19,32%
400	1	Salmuera	1	83,6989	298,11%
200	-1	H ₂ O ₂ al 50%	-1	21,7447	35,90%
400	1	H ₂ O ₂ al 50%	-1	82,5782	291,11%
200	-1	Agua	0	20,0611	25,38%
400	1	Agua	0	81,9488	287,18%

Luego de la aplicación del análisis de varianza (ANOVA) correspondiente se presentan las Tablas V y 6, donde se demuestran de manera estandarizada la influencia sobre variables de respuesta de los cambios que ocurren en factores o variables de entrada, en ambas, se aprecia la influencia significativa que tiene la temperatura de calcinación sobre la superficie específica y el porcentaje de Incremento de la superficie específica obtenida mediante el análisis BET. Estas Tablas muestran la significancia estadística del efecto temperatura de calcinación (Valor-p 0,0059) para ambos análisis con un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

Tabla VI. Análisis de varianza para la Superficie Específica

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A-Temp de Calcinación	2702,05	1	2702,05	11708,89	0,0059
B-Tipo de Lavado	0,58812	1	0,58812	2,54	0,1367
AB	3,21832	1	3,21832	13,42	0,1387
BB	0,798181	1	0,798181	3,46	0,1414
Error total	0,218789	1	0,218789		
Total (corr.)	2707,22	5			

Tabla VI. Análisis de varianza para el porcentaje del incremento de la SE

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A-Temp de Calcinación	181552,01	1	181552,01	11755,83	0,0059
B-Tipo de Lavado	22,9441	1	22,9441	2,56	0,3559
AB	139,304	1	139,304	15,48	0,1584
BB	35,7075	1	35,7075	3,98	0,2959
Error total	8,9787	1	8,9787		
Total (corr.)	181759,0	5			

El estadístico R-cuadrado indica que el modelo estadístico explica el 99,9915% de la variabilidad en la SE y del porcentaje de incremento de la superficie específica [33], [34]. Y el estadístico R-cuadrado ajustado, que es más adecuado para comparar modelos estadísticos con diferente número de variables Independientes, es 99,9574%, prediciendo correctamente valores del campo objetivo [34], en este caso en particular las variables de respuesta superficie específica y el % de Incremento de la superficie específica.

Como se observa en la Tabla V para la superficie específica y la Tabla VI para el porcentaje de Incremento de la superficie específica en los lodos rojos, la temperatura de calcinación presenta un comportamiento que es significativo en los valores altos del factor (Valor-p 0,0059). A medida que aumenta la temperatura de calcinado del lodo rojo se genera un aumento en la superficie específica y en el porcentaje de Incremento de la misma. En cuanto al factor tipo de lavado este no presenta un aporte significativo (Valor-p 0,3559) para las variables de respuesta y esto se puede notar en las Tablas V y VI, indicando que la respuesta es la misma para todos los niveles experimentales [33], [34]. En el caso de la ANOVA de la superficie específica el efecto lavado tiene un comportamiento no significativo (Valor-p 0,3567) con respecto a las variables de respuesta.

A. Fluorescencia de rayos X (XRF)

Los diferentes tratamientos de lavado y calcinación aportaron una diferenciación de las especies presentes en los lodos rojos tratados, pudiéndose observar en la Tabla VII las cantidades de óxido férrico, titanio y manganeso; pero se observa una diferencia entre los tratados a 200 °C y los de 400 °C. En aquellas donde el tratamiento térmico fue de 400 °C, se puede notar el incremento en los óxidos de Hierro III y titanio. Es importante resaltar el incremento del manganeso en la neutralización de lodo rojo con salmuera y calcinado a 400 °C (LRS400), pudiéndose deber esto a la presencia de este compuesto en la salmuera de ósmosis Inversa.

Tabla VII. Caracterización de los lodos rojos tratados mediante fluorescencia de rayos X (XRF)

Compuesto	LRA100	LRA100	LBP100	LRP400	LRS200	LRS400
Al ₂ O ₃	29,1%	31,5%	31,5%	32,9%	30,1%	31,3%
Fe ₂ O ₃	26,3%	28,6%	27,2%	28,3%	27,4%	28,3%
SiO ₂	15,2%	14,7%	14,9%	15,1%	14,2	14,1
TiO ₂	3,50%	3,69%	3,50%	3,70%	3,47%	3,67%
CaO	5,50%	5,94%	5,80%	6,18%	4,90%	5,13%
MnO	0,222%	0,229%	0,194%	0,24%	3,01%	2,34%
Na	2,84%	3,38%	2,70%	3,98%	3,10%	3,20%

Se esperaba una menor concentración del óxido de aluminio, ya que, este compuesto es el extralido del proceso Bayer para la obtención de alumina [47], por lo que, el valor observado puede atribuirse a factores operativos durante la fase de extracción; el segundo compuesto de mayor concentración fue el óxido férrico, seguido del óxido de silicio y el óxido de titanio [5, 7, 10, 25, 48].

En esta técnica analítica se evidencia la complejidad de la muestra de lodo rojo y cómo ésta reacciona bajo diferentes condiciones de neutralización y calcinación, afectando su relación porcentual. Es importante resaltar que la composición del lodo rojo es dependiente de la fuente de bauxita usada [49], lo que a su vez influye en el comportamiento de éste en los tratamientos posteriores. En la Tabla VII se observa que los elementos mayoritarios son Al, Fe, Si y Ti sumando aproximadamente el 70 % de la masa

total, lo que le confiere al lodo rojo una posible reactividad superficial [5, 6].

Otro aspecto a considerar es la composición de sodio, el cual proviene fundamentalmente del proceso de digestión, que se lleva a cabo en el proceso Bayer y debería estar entre 1,5 y 4%, para un lodo sin tratamiento. Al respecto Barrow [50], sugirió que el sodio contenido es el producto de la separación de sílice o desilicación (DSP) del proceso Bayer, se libera lentamente como consecuencia de la descomposición del DSP, lo que puede explicar el resultado obtenido con respecto a la cantidad presente de sodio en los lodos rojos [51]. Es de interés señalar que el proceso de lavado y neutralización disminuyó la cantidad de sodio presente en la muestra estando esta entre 3,2 y el 2,7 %, incrementándose estos valores para aquellos lodos lavados con salmuera debido al alto contenido de la cloruro de sodio de las salmueras. También es importante resaltar que el contenido de sodio tiene un impacto importante en el pH del material [57], y este compuesto no tiene una intervención en la actividad fotoquímica y fotocatalítica del mismo [12, 13].

Con respecto a la aparición del óxido de calcio, éste pudiese deberse a la descomposición térmica del carbonato de calcio (varita) debido al proceso de calcinación [25, 51, 52, 53], el cual se expresa de acuerdo a la siguiente reacción (Ecuación 2):



B. Difracción de Rayos X (DRX)

Los resultados obtenidos para las muestras tratadas térmicamente a 200 °C se muestran en la Figura 1. En los difractogramas, se observa que las estructuras cristalinas predominantes son el cuarzo, hematita, gibbsita, bohemita y la anatasa, también se identificó la presencia de otras especies como la cancrinita tipo sodalita [5, 7, 10, 25]. La determinación de las fases cristalinas presentes en la muestra de lodo rojo aporta información sobre sus propiedades, reactividad y estabilidad química.

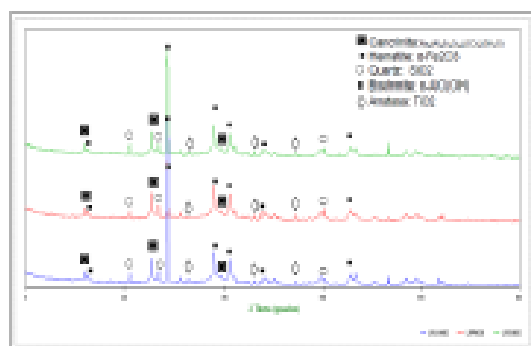


Figura 1. Composición mineralógica mediante difracción de rayos X del lodo rojo tratado a 200 °C. LRA200 (línea superior), se refiere al lodo rojo con agua y calcinado a esa temperatura; LRP200 (línea central), se refiere al lodo rojo tratado con pérdida de hidrógeno al 50% y calcinado a 200 °C y LRS200 (línea inferior) corresponde al lodo neutralizado con salmuera y tratado térmicamente a esa temperatura. Fuente: Elaboración propia

En la Figura 1 se puede observar como el lodo rojo con agua (línea superior), no se diferencia de los lodos tratados con peróxido de hidrógeno al 50 % (en el centro del gráfico) y el lodo rojo tratado con salmuera (línea inferior), poniendo de manifiesto que estos lavados no afectan la composición cristalográfica del lodo rojo tratado. Entre las principales especies cristalinas identificadas para el lodo rojo generado por CVG Bauxilum neutralizado y calcinado a 200 °C (Figura 3), se encuentra el cuarzo SiO_2 (COD: 01-087-2096), goetita $\alpha\text{-FeO(OH)}_2$ (COD: 04-013-6665), hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (COD: 01-076-4579), gibbsita $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ (COD: 01-080-6432), anatasa TiO_2 (COD: 01-075-2547), cancrinita $\text{Na}_3(\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3)(3\text{H}_2\text{O})$ (COD: 01-089-9099) y boehmita $\alpha\text{-AlO(OH)}$ (COD: 01-073-9095).

Estas especies coinciden con las reportadas por Moronta [1], Arteaga [5], Rubinos [7], López y Linares [25], entre otros [19], [37], [54]. Se puede observar que las especies que presentaron mayor señal en el difractograma fueron aquellas que contienen aluminio en su estructura cristalina: 18,28

para la gibbsita y 28,31 para la boehmita, evidenciando el alto contenido de las especies que contienen aluminio en las muestras estudiadas.

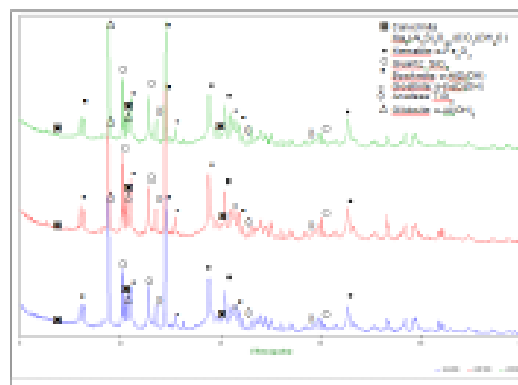


Figura 2. Composición mineralógica mediante difracción de rayos X del lodo rojo tratado a 400°. Donde LRA400 (línea superior), se refiere al lodo rojo con agua y calcinado a esa temperatura; LRP400 (línea central), se refiere al lodo rojo tratado con pérdida de hidrógeno al 50% y calcinado a 400°C y LRS400 (línea inferior) corresponde al lodo neutralizado con salmuera y tratado térmicamente a esa temperatura. Fuente: Elaboración propia

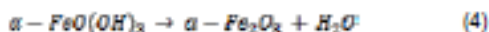
En el análisis cristalográfico realizado a los lodos tratados neutralizados y calcinados a 400 °C (Figura 2), se evidencia que las especies cristalinas presentes son las mismas para las tres muestras en estudio, donde la línea superior corresponde al lodo rojo tratado con agua destilada la línea del medio corresponde al lodo tratado con peróxido de hidrógeno a 50 % y la línea inferior pertenece al lodo rojo tratado con salmuera. Como se observa en la figura 4 las especies presentes en los lodos calcinados a 400°C corresponden a aquellas especies de mayor deshidratación que las que se encuentran en la Figura 1 de calcinación a 200°C. Evidenciando la influencia de la temperatura en la composición cristalina de las especies presentes en el lodo rojo. En este sentido se observan que la cancrinita $\text{Na}_3(\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3)(3\text{H}_2\text{O})$, hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cuarzo SiO_2 , boehmita $\alpha\text{-AlO(OH)}$ y anatasa TiO_2 son las especie que se encuentra presente en el lodo tratado a 200 y 400 °C [9, 7, 20, 25].

Es de hacer notar que la especie gibbsita, que aparecen en los tratamientos a 200 °C, desaparecen en la calcinación a 400 °C, pero se sigue observando fuerte señal de la boehmita 28 grados 2Theta especie de mayor deshidratación que la gibbsita [55], [56]. Esto se debe a que la gibbsita corresponde a un ion de aluminio rodeado de seis OH en disposición atómica octaédrica y formando estructuras polimerizadas, al deshidratarse, la gibbsita pasa a formar boehmita $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ [57, 58]. El proceso de deshidratación de los óxidos de aluminio produce un equilibrio dinámico de diferentes óxidos de acuerdo a la siguiente expresión (Ecuación 3):



En la reacción de deshidratación se puede observar que este proceso va a depender de la relación agua/óxido de aluminio para poder definir la especie deshidratada, debido a que en cada etapa se desprende agua, a valores altos de esta relación más drástica es la reacción.

Ahora bien, las líneas de difracción identificadas a 21,30 y 33,43 grados 2Theta asociada a las señales correspondientes a la goethita, presente normalmente en el lodo rojo [47], y observadas en la Figura 1 correspondiente al tratamiento térmico a 200 °C; no se observan en los difractogramas a 400 °C (Figura 2), esto se debe a que la goethita se deshidrata a hematita, [59, 60], tal como lo expresa la siguiente reacción (Ecuación 4):



Es por esta razón que entre los componentes mayoritarios de los lodos rojos, luego de la calcinación a 400 °C, destaca la hematita (Fe_2O_3), un óxido de hierro con una estructura conformada por capas de octaedros, con empaquetamiento hexagonal compacto; este mineral es responsable del color rojo característico del lodo rojo [57, 60]. En general, los óxidos de hierro, se presentan frecuentemente como cristales muy pequeños, lo cual supone una gran superficie reactiva, a pesar de su

pequeño tamaño de partícula tienen solubilidades muy bajas, presentan carga eléctrica superficial variable, es decir, dependiendo del pH del medio presentan un predominio de cargas positivas o negativas en su superficie, muestran una reactividad superficial muy alta, son capaces de adsorber aniones, cationes metálicos y ácidos orgánicos, de allí la gran capacidad de adsorción y catalítica que tienen los lodo rojo [7].

Entre los compuestos de aluminio identificados en el Difractograma, se encuentran una forma de aluminosilicatos como es la cancrinita de tipo sodalita, la cual presenta una estructura similar a las zeolitas, según afirma Robertson y col, 1987 citado por Rubinos [7] y Wong y Ho [61, 62]. Las propiedades del lodo rojo se ven influenciadas en gran medida por la presencia de estos compuestos de tipo zeolíticos, los cuales le confieren una gran porosidad. Además, actúan como tamices moleculares, permitiendo el paso de átomos y moléculas pequeñas e impidiendo el paso de átomos y moléculas de gran tamaño, debido al tipo de estructura que tiene en forma de red tridimensional con canales [5, 7, 25, 51].

C. Espectroscopía Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 3 se muestran los espectros FTIR de las muestras de lodo rojo en tratadas a 200 °C, en todos ellos se observa que no existe una variación significativa en los espectros FTIR, pudiéndose deber esto que el pH fue controlado en los tratamientos muy cercano al neutro [18]. Como se evidencia en la Figura 3, las primeras bandas de acuerdo a Comelli y Schwertmann [63], pueden corresponder a la hematita, ya que estas se presentan entre los 470 y 540 cm^{-1} , por lo que para las muestras en estudio estarían entre las bandas que corresponden a las observadas en 560 y 468 cm^{-1} [5], [25], [48], [62], [64].

Por otra parte, la banda ubicada entre los 800 cm^{-1} , se asocia a las vibraciones de flexión de Fe-O-H en la goethita [65]. En la región inferior a 1000 cm^{-1} , se observan bandas correspondientes a vibraciones de tensión de Si-Al-O, posiblemente asociados a la

canonita presente como fase mineralógica detectada en el lodo rojo [5, 25, 66]. La banda mostrada entre 1406 y 1480 cm^{-1} se deben a las vibraciones del ion carbonato (CO_3^{2-}) [67], mientras que las observadas cercanas a 1600 cm^{-1} se puede relacionar a las vibraciones de flexión de la molécula de agua [25, 65]. La banda ancha alrededor de 3000 y 3400 cm^{-1} , que puede atribuirse a múltiples grupos OH, en especial aquellos asociados a metales y el agua, en especies como la boehmita y la gibbsita [5, 20, 25, 66].

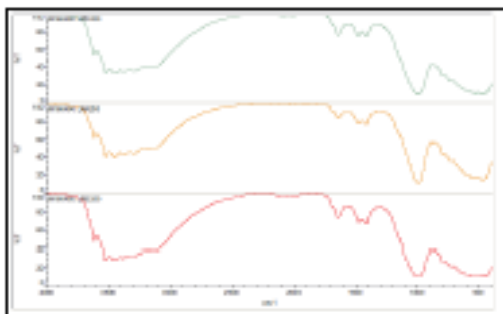


Figura 3. Espectros infrarrojo con transformada de furrier para los lodos tratados y calcinados a 200 °C. El espectro superior corresponde al lodo rojo tratado con peróxido de hidrógeno al 50% y calcinado a 200°C (LRP200); la línea central es para el lodo neutralizado con agua y tratado térmicamente a 200°C (LRA200), y la línea inferior para el lodo tratado con salmuera y calcinado a esa temperatura (LRS200). Fuente: Elaboración propia

Los espectros obtenidos para los lodos neutralizados y calcinados a 400°C se muestran en la Figura 4, en el área superior se presenta el lodo tratado con peróxido de hidrógeno, en la línea central el lodo tratado con agua y el espectro inferior corresponde al lodo rojo tratado con salmuera, al igual que el caso anterior no existe una diferencia significativa entre los espectros de los tratamientos debido al control de pH durante su neutralización [18].

La conversión de la goetita a hematita y de la gibbsita a boehmita como consecuencia de someter a la

muestra a una mayor temperatura de calcinación explica la aparición de las señales características [64], que para la hematita presenta bandas entre 470 y 540 cm^{-1} , siendo las que corresponden a las observadas en 560 y 460 cm^{-1} en estos espectros [5, 25, 68, 69]. Los grupos funcionales identificados en los lodos rojos con ácido por FTIR, concuerdan con los resultados obtenidos por los métodos de DRX y MEB-EDX [5, 18, 25, 64, 69].

En la región inferior a 1000 cm^{-1} , se observan bandas correspondientes a vibraciones de tensión de Si-Al-O, posiblemente asociados a la canonita presente como fase mineralógica detectada en el lodo rojo [5, 25, 63, 66]. Las bandas observadas cerca de 1406 y 1483 cm^{-1} se deben a las vibraciones del ion carbonato (CO_3^{2-}) [64, 67]. Mientras que la mostrada a 1585 y 1600 cm^{-1} se deben a las vibraciones de flexión de la molécula de agua [5, 20, 25, 65]. En los espectros se presenta una banda ancha en el intervalo entre 3000 cm^{-1} y 3400 cm^{-1} , pero en menos proporción que las bandas mostradas en los espectros correspondiente a la calcinación a 200 °C, a consecuencia de la pérdida de agua físicamente adsorbida y aquella enlazada químicamente debido al incremento de la temperatura de tratamiento [5, 20, 25, 64, 69, 70], además también puede atribuirse a los diferentes grupos OH solapados, en especial aquellos asociados al aluminio, al hierro así como al agua de hidratación de la canonita [5, 20, 25, 66, 69, 71, 72].

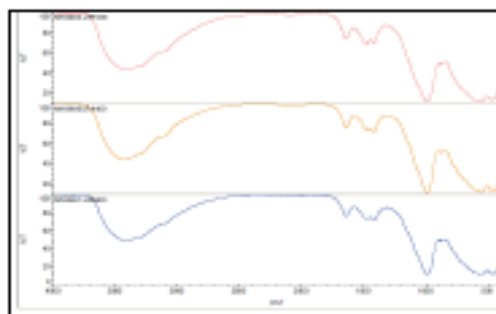


Figura 4. Espectroscopia infrarrojo con transformada de furier para los lodos tratados y calcinados a 400 °C. el espectro superior corresponde al lodo rojo tratado con pérdida de hidrogeno al 50% y calcinado a 400°C (LRP400); la línea central es el espectro para el lodo neutralizado con agua y tratado térmicamente a 400°C (LRA400), y la línea inferior para el lodo tratado con salmuera y calcinado a esa temperatura (LRS400). Fuente: Elaboración propia

D. Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X por microscopia electrónica de barrido (EDX-SEM)

En el análisis EDX-SEM mostrado en la Tabla VIII se puede evidenciar que las condiciones de temperatura afecta la presencia de los elementos en la superficie del lodo rojo tratado. El análisis semicuantitativo de la química superficial del material realizado en las seis muestras, arrojó que la disponibilidad superficial de hierro esta alrededor del 21,4% en peso, esto permite una alta estabilidad química y al mismo tiempo le proporciona reactividad superficial que puede ser aprovechado en procesos catalíticos y fotoquímicos [5, 6, 7, 28]. También se puede observar que en los lodos tratados a 400°C la proporción de hierro disminuye alrededor del 20 %, pudiendo esto deberse a deshidratación de especies férricas en la superficie [57, 60], debido al tratamiento térmico, asegurando en la superficie suficiente metal para poder realizar actividades catalíticas, fotocatalíticas y fotoquímicas que involucren el hierro y al titanio, esto aunado al incremento de SE que presentan estos lodos tratados.

Otro de los elementos presente en alta proporción es el aluminio, que representa el segundo mayor elemento presente en la superficie del lodo rojo tratado, (con un promedio de alrededor del 15,67 % en peso) [57, 58, 73]. El silicio, correspondiente a las especies de cuarzo presentes en la muestra, también se manifiestan de forma superficial estando alrededor del 12 %, [5, 7, 9, 25]. El titanio también está presente en la superficie del lodo, siendo este elemento de alto interés debido a su comportamiento catalítico y fotocatalítico [74, 75, 76], estando alrededor de 2,41 %, lo cual evidencia la disponibilidad del elemento en la superficie del lodo rojo tal como se observa en la Tabla VIII.

Tabla VIII. Composición semicuantitativa elemental mediante espectroscopia por dispersión de energía de rayos x (EDX-SEM) para el lodo rojo 200 y 400 °C.

ELEMENTO	LRA200 (Wt. %)	LRP200 (Wt. %)	LRS200 (Wt. %)	LRA400 (Wt. %)	LRP400 (Wt. %)	LRS400 (Wt. %)
C	6,44	4,84	15,83	18,10	3,89	3,29
O	30,41	38,17	40,73	34,30	35,51	34,38
Na	5,73	3,54	4,11	4,25	3,26	4,45
Al	13,43	15,91	12,99	17,23	16,87	17,68
Si	11,31	9,59	6,74	7,75	15,40	10,68
P	0,08	0,28	0,00	0,00	0,27	0,00
S	0,28	0,21	0,23	0,25	0,69	10,68
K	0,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	2,85	1,95	1,81	2,36	1,82	2,47
Ti	3,08	2,38	1,80	2,51	2,35	2,85
Fe	23,34	27,34	15,68	19,45	19,65	25,28
Mn	0,08	0,00	1,08	0,00	0,00	0,67
Cl	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,31

Otra de las especies presente en los lodos con alta actividad catalítica es el manganeso [77], como se observa en la Tabla VIII, este elemento aparece en los lodos tratados con salmuera, pudiendo entonces decir que esta presencia del elemento en la superficie del sólido pudiese deberse a un aporte del tratamiento de neutralización con salmuera en el lodo rojo, para el tratamiento a 200 °C el manganeso presenta una mayor proporción 1,08% y para el tratamiento a 400 °C con 0,67%, lo cual se infiere su potencial catalítico en los procesos de oxidación. De igual forma otro de los elementos presente en los lodos que pudiese deberse al aporte químico realizado por el proceso de lavado es el cloro, que se encuentra presente en el lodo rojo tratado con salmuera a 400 °C (LRS400).

En las micrografías (Figura 5) se puede apreciar la complejidad de la estructura de los lodos rojos empleados, encontrándose hasta 11 elementos químicos diferentes en la superficie de los sólidos mediante la técnica EDX-SEM (Tabla VIII), siendo mayoritarios la presencia del hierro y el oxígeno, debido a la estructura de los óxidos. En las micrografías se destaca la dispersión del hierro en la estructura, representada por la diferencia de número atómico, notándose como puntos brillantes en la superficie [78, 79]. Es evidente el alto grado de dispersión del hierro en toda la estructura, lo cual

Incrementa la cantidad de sitios activos disponibles, incidiendo directamente en la actividad catalítica a alcanzar una vez puestos en contacto el lodo y el sustrato a utilizar [12, 80, 8], 82, 83].

Los lodos rojos presentan una complejidad típica de la litología del cual proceden, lo cual les confiere una variedad de tamaño de partículas que se pueden apreciar en las micrografías y están van a depender directamente de las especies cristalinas presentes en el sólido y en este caso particular el agregado que le proporciona la técnica de neutralización del mismo. Las micrografías muestran una morfología irregular, presentando partículas con tamaños variados. En cuanto a las imágenes b (LRP200) y c (LRS200) se observan aglomerados más grandes que se pueden visualizar con aumento de 20000X, lo cual evidencia los diferentes tamaños de partículas que forman las muestras. La magnificación de las imágenes permite visualizar la porosidad superficial del material en los materiales en las imágenes e (LRP400) y f (LRS400), observándose un tamaño de partícula inferior que el resto de las muestras estudiadas, y por ende la mayor exposición de los sitios activos como hierro, titanio y manganeso [78]. Por medio del análisis EDX-SEM, se determinó la presencia de hierro, oxígeno, aluminio y silicio en mayores cantidades que otros elementos encontrados, como el sodio, calcio, magnesio y titanio tal y como se observa en la Tabla VIII, coincidiendo esto con los resultados obtenidos por DRX.

Los resultados obtenidos por EDX-SEM (Tabla VI) muestran que el lodo rojo es un material cuya composición química superficial es variada, donde se puede ver claramente que los minerales mayoritarios son los de hierro y aluminio, sin embargo, su distribución depende del tamaño del particulado y de la SE. Donde, se aprecia una mayor cantidad de minerales con partículas más finas (muestras a, d, e y f) que el particulado más grueso. Debido a la heterogeneidad del material, pudiera ser considerado como un catalizador y absorbente, ya que la reactividad de la superficie de los minerales óxidos del lodo rojo, impulsa la movilización de electrones y

la adsorción de iones en aguas naturales y residuales, tal como lo afirma LI [10, 18, 84, 85].

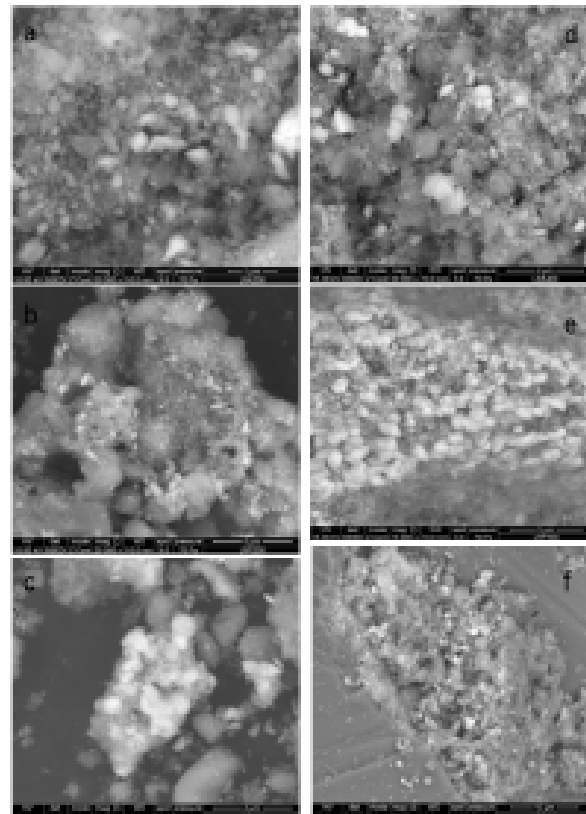


Figura 5. Micrografías para lodos rojos tratados con neutralización y calcinación a 200 °C y 400 °C. Donde en el lado izquierdo corresponden los tratados a 200 °C a.- lodo rojo tratado con agua, b.- lodo rojo con pérdida al 50%, c.- el lodo rojo neutralizado con salmuera. En el lado derecho se tienen los lodos calcinados a 400°C d.- para el lodo rojo tratado con agua, e.- se refiere a la muestra neutralizada con peróxido de hidrógeno, f.- se refiere al lodo rojo tratado con salmuera. Fuente: Elaboración propia

E. Tamaño de dominio cristalino mediante la fórmula de Scherrer para el lodo rojo neutralizado y calcinado a 200 y 400 °C (D)

El tamaño promedio de partícula estimado en la Tabla XI, evidencia una disminución del dominio cristalino presente en los lodos rojos tratados cuando la

muestra se calcinó a 400 °C con respecto a los lodos tratados a 200 °C, esto se puede asociar a la descomposición de sustancias como el carbonato de calcio (CaCO_3) [25], [52], la goetita $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})_3$ [55, 62] y la gibbsita $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ [57, 58], y a la pérdida de agua adsorbida en los cristales.

Tabla IX: Tamaños de dominio cristalino del lodo rojo tratados con neutralización y calcinación mediante la fórmula de Scherrer

Tipo de Muestra	Domino cristalino en nm $\pm 0,02$
LRA 200	92,2
LRP200	40,1
LRS200	106,1
LRA 400	29,65
LRP400	23,02
LRS400	18,86

Una vez calcinada la muestra, se observó que la temperatura influye sobre esta variable, manteniéndose en el orden de los 20 nm [25] para la mayor temperatura de trabajo. La disminución del tamaño de los cristales presentes en la muestra va a permitirle al lodo un incremento de los sitios activos debido a que se favorece la dispersión de las especies catalíticas de interés, incidiendo directamente en la actividad catalítica [15, 86]. Por lo que se deduce que a menor tamaño de cristales más superficie activa expuesta en el sólido estudiado.

Una vez realizada la neutralización y la calcinación al lodo rojo con las diferentes variaciones aplicadas en este estudio, se puede decir que el material que presenta mejor comportamiento según la caracterización fisicoquímica realizada es el lodo rojo

tratado con salmuera y calcinado a 400 °C LRS400. Al mismo tiempo a esta temperatura se favorece las especies cristalinas presentes, que van presentar mayor actividad catalítica. Pues esta variación en el tamaño del cristalito representa una mayor cantidad de óxido férrico disponible, así como también una mayor cantidad de óxido de titanio y otras especies activas fotoquímicas y fotocatalíticas, al mismo tiempo presenta una mayor superficie específica y el menor tamaño de dominio cristalino, por lo tanto se va favorecer la catálisis heterogénea, debido a que se incrementa la dispersión de los sitios activos en la superficie del material.

CONCLUSIONES

El tratamiento de activación del lodo rojo mediante la neutralización y calcinación, mostró que independientemente de la técnica de lavado y neutralización, la temperatura de calcinación es el factor que afecta significativamente las especies presentes en el material, debido a que estas especies cristalinas sufren deshidratación en la muestra de lodo rojo tal y como se observó en el material tratado a 400 °C con la descomposición de la vaterita (CaCO_3), la conversión de goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y de gibbsita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$) a boehmita ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$).

También se demostró que en la superficie del material, se encuentran sitios activos típicos de los procesos fotoquímicos (Fe^{+3}) y fotocatalíticos (Ti y Mn). De la misma forma la temperatura determinó un cambio significativo en el tamaño del dominio cristalino del material, reduciendo significativamente su tamaño. Desde el punto de vista estadístico se pudo demostrar como la temperatura de calcinación es un factor determinante en el incremento de la superficie específica del lodo rojo.

En este estudio se obtuvo que el mejor tratamiento de neutralización fue la realizada con salmuera y calcinada a 400°C, debido que fue éste material el que presentó las especies cristalinas necesarias para la aplicación fotoquímica y fotocatalítica, además éste tipo de lodo tratado resultó tener la mayor superficie específica y el mayor incremento porcentual de la superficie específica combinado con el menor tamaño de cristalito determinado según la fórmula de Scherrer, lo cual permite suponer una mejor dispersión de los sitios activos en la superficie del material.

Estos resultados obtenidos con el desecho de la industria minera como lo es el lodo rojo y al mismo tiempo tratado con un desecho de la industria petrolera como lo es la salmuera de ósmosis inversa, resulta de gran interés como un aporte significativo para la mitigación de estos pasivos ambientales y al mismo tiempo un aporte en la aplicación de los principios de la química verde con el fin de obtener un material catalítico.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Moronta (2014) Estudio comparativo de la actividad catalítica de nanopartículas de óxido de hierro y lodos rojos como posibles catalizadores en la liberación de hidrógeno de tipo boranos. Trabajo especial de grado. Universidad central de Venezuela.
- [2] Folgoso (2015) Utilización de lodos rojos como absorbentes. Tesis doctoral. Universidade da Coruña. España.
- [3] Chacón A., María. (2008). Propuesta de procedimiento físico para el tratamiento de hidróxido de sodio en desechos industriales. Caso: CVG Bauxilum. Tesis de maestría. Inédito. Universidad Nacional Experimental de Guayana. Ciudad Guayana.
- [4] Gaceta oficial de la República Bolivariana de Venezuela número 5245 (1998) disponible en línea : www.sefar.org.ve/legal/pdf/pdf22 [consulta: 25 de noviembre 2017]
- [5] Arteaga (2015) Evaluación de catalizadores Molodos rojos modificado empleando diseño de experimento para el hidrotatamiento de corrientes LCO. Trabajo especial de grado. Universidad de Carabobo.
- [6] Rivas, J., Gomes L., Emandes-Macedo A., Alves A., & Simões A (2009). Influencia del contenido de lodo rojo (residuo de bauxita) en las propiedades físico-mecánicas de materiales cerámicos conformados por extrusión. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 29(2), 93-100.
- [7] Rubinos (2007) utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos. Tesis doctoral. Universidad de Santiago de Compostela
- [8] Sutar, H., Mi shra S, Sahoo1S, Chakraverty & Maharana, H (2014) *Progress of Red Mud Utilization: An Overview American Chemical Science Journal* 4(3): 255-279.
- [9] CAUSA. (2001). Bauxilum ejecuta proyectos en lagunas de relaves. Corporación Aluminos de Venezuela Sociedad Anónima.
- [10] Li (2011) preparation and performance of Bayer progress red mud dry mixed masonry mortar. Chongqing University.
- [11] Garcés et al. (2011) La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Disponible en: <http://www.icasallista.edu.co/fycul/media/pdf/Revista/Vol1n1/08382%20La%20fotocat%20C3%A1lisis%20como%20alternativa%20para%20el%20tratamient.o.pdf>. [Consulta: 05 de agosto de 2018]
- [12] Pereira & Oliveira (2012), E. Murad, Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions: a review, *Clay Minerals* 47, 285-302.
- [13] Gualoto, G., & Jessenia, K. (2017). Estimación experimental en condiciones de laboratorio de las concentraciones óptimas de Fenton (Bachelor's thesis).
- [14] Teichner and M. Fomeni. 1985. *Photoelectrochemistry: Photocatalysis and Photoreactors*, M. Schiavello Ed. Reidel, Dordrecht, 457-489.
- [15] Fox M. A. & Dulay M. T. 1993, *Heterogeneous Photocatalysis*, Chemical Reviews, Vol. 93, 341-357.
- [16] Xu, P., Zeng, G, Huang, D, Feng, C, Hu, Zhao, M & Liu, Z (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. *Science of the Total Environment*, 424, 1-10.
- [17] Centeno, G y Jimenez, Y (2018). Uso de Lodos Rojos como catalizador en los procesos de oxidación avanzada: una aproximación al estado del arte. *Rev. Tekhné*. Vol. 21, Núm 4:026-040.
- [18] Bhatnagar et al., (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, Disponible en línea: 10.1080/09593330.2011.560515 [consultado: 10 julio 2018].
- [19] Costa, R. C., Moura, F. C., Oliveira, P. E., Magalhães, F., Ardissou, J. D., & Lago, R. M. (2010). Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr (VI). *Chemosphere*, 78(9), 1116-1120.
- [20] Qi, F., Li, H., Xu, B., & Sun, D. (2014). Heating activated red mud catalytic ozonation for degradation nitrobenzene from aqueous solution: Performance and influence of preparation factors. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 14(9), 6984-6990.
- [21] Saputra, E., Muhammad, S., Sun, H., Ang, H. M., Tade, M. O., & Wang, S. (2012). Red mud and fly ash supported Co catalysts for phenol oxidation. *Catalysis Today*, 190(1), 68-72.

- [22] Gabičková, B., Soidán, 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.
- [23] Ma, M., Wang, G., Yang, Z., Huang, S., Guo, W., & Shen, Y. (2015). Preparation, characterization, and photocatalytic properties of modified red mud. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015.
- [24] González (2013) Estudio de equilibrio de absorción en la remoción de trazas metálicas en agua empleando lodos rojos y su determinación por espectroscopia de la absorción atómica. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela.
- [25] López, D., & Linares, C. (2018). Characterization of the red mud calcined to different temperatures. *INGENIERÍA UC*, 26(1), 86-92.
- [26] Ocaña, M. (2006) Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: aplicación en catálisis Básica. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid, España. Documento disponible: <https://eprints.ucm.es/71311/1/T28523.pdf> [consulta: 12 de Julio 2019]
- [27] Samiento N, Moreno S y Gutiérrez J (2015) Evaluación de la efectividad de las salmueras marinas en la neutralización de los residuos producidos por la refinera de bauxita de los Pijólaos, edo. Bolívar-Venezuela. *Venezuelan Journal of Earth Sciences* p. 150-151. Nº 47
- [28] Qiang et al (2012) application of red mud as a basic catalyst for biodisel production. *Journal environmental sciences* Vol 34 DOI: 10.1016/s1001-0742(12)60067-9.
- [29] Kim, S. C., Nahm, S. W., & Park, Y. K. (2015). Property and performance of red mud-based catalysts for the complete oxidation of volatile organic compounds. *Journal of hazardous materials*, 300, 104-113.
- [30] Aguilar, C. (2009). Análisis del tamaño de cristalta en aleaciones Cu-Mo procesadas por aleado mecánico. *Revista de la facultad de Ingeniería*, 23, 1-8.
- [31] Ochoa, J. (2006). Estudio de las transformaciones estructurales producidas por el proceso de aleación mecánica en el sistema Fe-Al. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 21(1), 39-47.
- [32] Aparicio Ceja, M. E., & Carabajal Arizaga, G. G. (2010). Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 3(2).
- [33] Miller J y Miller J (2002) Estadística y quimiometría para química analítica. 4ta edición. Editorial Pearson educación, s.a. Madrid.
- [34] Montgomery, D (2015) Diseño y análisis de Experimento, 2da edición. Editorial Limusa Wiley, México.
- [35] Box, G., Hunter, W. G., & Hunter, J. S. (1989). *Estadística para Investigadores. Introducción al diseño de experimentos, análisis de los datos y construcción de modelos.* USA Edit. Reverte SA.
- [36] 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*, 28(3), 574-582.
- [37] Enk, J. E. (2006). Caracterización de materiales compuestos mediante el método de diseño de experimentos (Bachelor's thesis, Universidad EAFIT). saavedra lopez, y. o. n. h. y. (2012). técnicas experimentales de alta capacidad aplicadas al desarrollo de nuevos materiales catalizador/adsorbente para su utilización en la desulfuración del gas natural (Doctoral dissertation).
- [38] Rivas Mercury, J. M., Gomes Galdino, L., Emandes Macedo Palva, A., Alves Cabral Junior, A., & Simões Angélica, R. (2009). Influencia del contenido de lodo rojo (residuo de bauxita) en las propiedades físico-mecánicas de materiales cerámicos conformados por extrusión. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 29(2), 93-100.
- [39] Mercury, J. R., Cabral, A. A., Palva, A. E. M., Angélica, R. S., Neves, R. F., & Scheller, T. (2011). Thermal behavior and evolution of the mineral phases of Brazilian red mud. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 104(2), 635-643.
- [40] Apak, R.; Abun, G.; Göçü, K.; Tötem, E.; Keskin, G. 1995. Sorptive removal of Cesium-137 and Strontium-90 from water by unconventional sorbents. 1. Usage of bauxite wastes red muds. *J. Nucl. Sci. Technol.* 32, 1008-1017.
- [41] Chvedov, D., Ostap, S., & Le, T. (2001). Surface properties of red mud particles from potentiometric titration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 102(1-3), 131-141.
- [42] Filali, L. (2015). Síntesis y caracterización microestructural de alúminas obtenidas a partir de un precursor no convencional.
- [43] Rubinos, D., Spagnoli, G., & Barral, M. T. (2015). Assessment of bauxite refining residue (red mud) as a liner for waste disposal facilities. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 29(5), 433-452.

- [44] Wang, S., Ang, H. M., & Tadé, M. O. (2008). Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. *Chemosphere*, 72(11), 1621-1635.
- [45] Tor, A., Cengeloglu, Y., Aydin, M. E., & Ersoz, M. (2006). Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud. *Journal of colloid and interface science*, 300(2), 498-503.
- [46] Wentao Liang. Characterisation and reuse of solid wastes. Master's Thesis, Queensland University of Technology, Australia, 2014.
- [47] Velásquez Rincones Alejandra José (2008). Efecto de las condiciones de predesilicación y digestión sobre el nivel de sílice usando bauxita los Piliguasos durante el proceso Bayer en CVG-Bauxilum. Trabajo Especial de Grado, Departamento de Química, Escuela de Ciencias, Núcleo de Sucre, Universidad de Oriente, Venezuela.
- [48] Martínez, S. M. 2012. Valorización de lodos rojos residuales de la producción de aluminio para la fabricación de cementos belíticos.
- [49] Edison Marques Magalhães, Emanuel Negrão Macedo, Danielly Da Silva Quaresma, Jose Antonio da Silva Souza, and João Nazareno Nonato Quaresma (2012). Extraction of iron oxide and concentration of titanium compounds in red mud. In *EPD Congress*, pages 345-352. Wiley Online Library.
- [50] Barrow, N.J. 1982. Possibility of using caustic residue from bauxite for improving the chemical and physical properties of sandy soils. *Aust. J. Agric. Res.*, 33, 275-285.
- [51] Velásquez, R. (2008). Efecto de las condiciones de predesilicación y digestión sobre el nivel de sílice usando bauxita los piliguasos durante el proceso bayer en CVG-BALUXILUM (Doctoral dissertation).
- [52] Grossi, C. M., & Esbert, R. M. (1994). Las sales solubles en el deterioro de rocas monumentales. *Revisión bibliográfica. Materiales de Construcción*, 44(235), 15-30.
- [53] Rucks, L., García, F., Kaplán, A., Ponce de León, J., & Hill, M. (2004). Propiedades físicas del suelo. *Universidad de la República: Facultad de agronomía*. Montevideo, Uruguay.
- [54] Rivas, J., Gomes L., Emandes-Macedo A., Alves A., & Simões A. (2009). Influencia del contenido de lodo rojo (residuo de bauxita) en las propiedades físico-mecánicas de materiales cerámicos conformados por extrusión. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 29(2), 93-100.
- [55] Espinoza, D., & Melendez, W. (2012). Estudio geoquímico de minerales neoformados presentes en la bauxita de los Piliguasos, Venezuela. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 27(3), 039-052.
- [56] Porto, J. (2010). Deshidratación instantánea de hidróxido de aluminio: estudio fenomenológico de la cinética del proceso.
- [57] Rodríguez, G. P., Rivera, F. G., & Aza, S. (1999). Obtención Industrial de materiales cerámicos a partir de lodos rojos del proceso Bayer. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 38(3), 220-226.
- [58] Lo Mónaco, S., & López, C. (2010). Estudio de perfiles de meteorización lateríticos de los alrededores de Upata, estado Bolívar. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 26(2), 29-39.
- [59] Capitán, A., Nieto, J. M., Sáez, R., & Almodóvar, R. (2003). Caracterización textural y mineralógica del gossan de Filón Sur (Tharsis, Huelva). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, (26), 45-58.
- [60] Minervini, M. G., Morrás, H. J., & Taboada, M. A. (2018). Efectos del fuego en la matriz del suelo. Consecuencias sobre las propiedades físicas y mineralógicas. *Ecología Austral*, 28(1), 012-027.
- [61] Wong, J.W.C.; Ho, G.E. 1995. Cation exchange behavior of bauxite refining residues from Western Australia. *J. Environ. Qual.*, 24, 461-466.
- [62] Yan-Na Zhang and Zhi-Hua Pan. (2005) Characterization of red mud thermally treated at different temperatures. *Journal of Jinan University (Science and Technology)*, (4):293-297.
- [63] Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons.
- [64] Liu, X., Zhang, N., Sun, H., Zhang, J., & Li, L. (2011). Structural investigation relating to the cementitious activity of bauxite residue—Red mud. *Cement and Concrete Research*, 41(8), 847-853.
- [65] Gotić, M., & Musić, S. (2007). Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions. *Journal of Molecular Structure*, 834, 445-453.
- [66] Villacís-García, M., Ugalde-Arzate, M., Vaca-Escobar, K., Villalobos, M., Zanella, R., & Martínez-Villegas, N. (2015). Síntesis en laboratorio de goethita y ferrihidrita de tamaños de partícula controlados. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 67(3), 433-446.
- [67] Liu, X., Zhang, N., Sun, H., Zhang, J., & Li, L. (2011). Structural investigation relating to the cementitious activity of bauxite residue—Red mud. *Cement and Concrete Research*, 41(8), 847-853.
- [68] Ingram-Jones, V. J., Slade, R. C., Davies, T. W., Southem, J. C., & Salvador, S. (1996). Dehydroxylation sequences of gibbsite and boehmite: study of differences between soak and flash calcination and of particle-size

- effects. *Journal of Materials Chemistry*, 6(1), 73-79.
- [69] Castaldi, P., Silveti, M., Santona, L., Enzo, S., & Melis, P. (2008). XRD, FTIR, and thermal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metals. *Clays and Clay Minerals*, 56(4), 461-469.
- [70] Liu, Y., Lin, C., & Wu, Y. (2007). Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method. *Journal of Hazardous materials*, 146(1-2), 255-261.
- [71] Gok, A., Omastova, M. y Proken, J. (2007). Synthesis and characterization of red mud/polyaniline composites: Electrical properties and thermal stability. *European Polymer Journal*, 43, 2471-2480.
- [72] Jankovic, B., Smicklas, I., Stajic-Trosic, J. y Antonovic, D. (2013). Thermal characterization and kinetic analysis of non-isothermal decomposition process of Bauxite red mud. Estimation of density distribution function of the apparent activation energy. *International Journal of Mineral Processing*, 123, 46-59.
- [73] Kalkan, E., Nadaroglu, H., Dikbay, N., Taggin, E., & Celebi, N. (2013). Bacteria-Modified Red Mud for Adsorption of Cadmium Ions from Aqueous Solutions. *Polish Journal of Environmental Studies*, 22(2).
- [74] Galeano, L., Navio, J. A., Restrepo, G. M., & Marin, J. M. (2013). Preparación de Sistemas Óxido de Titanio/Óxido de Silicio (TiO₂/SiO₂) mediante el Método Solvotérmico para Aplicaciones en Fotocatálisis. *Información tecnológica*, 24(5), 81-92.
- [75] López, D., Lozada, W., Blanco, S., Durán, G., Madriz, L., & Vargas, R. (2011). Fotocatálisis de p-nitrofenol sobre películas de TiO₂ nanoestructurado. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 2(4), 47-58.
- [76] Gálvez, J. B., Rodríguez, S. M., Gasca, C. A. E., Bandala, E. R., Gelover, S., & Leal, T. (2001). Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte. *Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte. La Plata*.
- [77] Paredes, J. R., Ordóñez, S., Vega, A., & Díez, F. V. (2004). Catalytic combustion of methane over red mud-based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47(1), 37-45.
- [78] Sahu, R. C., Patel, R. K., & Ray, B. C. (2010). Neutralization of red mud using CO₂ sequestration cycle. *Journal of hazardous materials*, 179(1-3), 28-34.
- [79] Álvarez, J., Ordóñez, S., Rosal, R., Sastre, H., & Díez, F. V. (1999). A new method for enhancing the performance of red mud as a hydrogenation catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 160(1-2), 399-409.
- [80] Soon & Hameed (2011). Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination* 269, 1-16.
- [81] Amigó J., Buhigas G., Ortega E. (2008). Tesis doctoral. Caracterización de la degradación de Sulfametazina mediante Foto-Fenton (POA's). Departamento de Ingeniería Química. Universidad Politécnica de Catalunya.
- [82] Ribeiro, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F., & Silva, A. M. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, 75, 33-51.
- [83] Borra, C. R., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K., & Van Geerven, T. (2016). Smelting of bauxite residue (red mud) in view of iron and selective rare earths recovery. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2(1), 28-37.
- [84] Yadav, V. S., Prasad, M., Khan, J., Amritphale, S. S., Singh, M., & Raju, C. B. (2010). Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mud. *Journal of hazardous materials*, 176(1-3), 1044-1050.
- [85] Pérez-Villarejo, L., Corpas-Iglesias, F. A., Martínez-Martínez, S., Arlaga, R., & Pascual-Cosp, J. (2012). Manufacturing new ceramic materials from clay and red mud derived from the aluminium industry. *Construction and Building Materials*, 36, 656-665.
- [86] Fujishima, A., Hashimoto, K y Watanabe, T. *TiO₂ Photocatalysis: fundamentals and applications*, Bkc, Inc. Koyo printing Co., Ltd, Japan, (1999).

APENDICE DE DIVULGACIÓN DE RESULTADOS 3

Phenol degradation and HPLC identification of products generated using red mud as a catalyst in solar advanced oxidation processes

Guillermo Centeno-Bordones^{a,*}, Leidy Pernía^b, Ygmar Jiménez^{a,†}, José V. García^b

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

^bInstituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo (PDVSA-Invep), Los Teques, Venezuela.

Abstract. The work is based on the degradation of phenol using red mud as a catalyst for solar advanced oxidation processes (AOP). A factorial experiment design 2^3 was applied with two points at the center; the COD measurement was performed using the HACH DR2010 method and the phenol concentration by the 4-aminopyridine method. AOP achieved degradations in the COD of 94,1 % and of the phenol concentration of 99,7 %. Secondary standards were analyzed for HPLC, where the spectral coincidence of the compounds was guaranteed by mass coupled gas chromatography (GC-MS). The identification of the species of the phenol degradation was performed through High Performance Liquid Chromatography (HPLC) coupled to a UV-HP DAD detector. The optimal separation of the studied standards was with a mobile phase: water / methanol (7:3), pH 4,0 adjusted with 0,1 M H_3PO_4 , with a flow of 0,5 mL/min, $\lambda = 220$ nm. After the separation conditions were obtained, the samples were identified as degradation products oxalic, formic, acetic acid and hydroquinone. Demonstrating that the red mud was appropriate to decrease the COD and phenol concentration by means of solar AOP.

Keywords: red mud; advanced oxidation processes; GC-MS; HPLC; CDO.

Degradación de fenol e identificación por HPLC de los productos generados utilizando lodo rojo como catalizador en procesos de oxidación avanzada solar

Resumen. El trabajo está basado en la degradación de fenol utilizando lodo rojo como un catalizador para procesos de oxidación avanzada solar (POA). Se aplicó un diseño de experimento factorial 2^3 con dos puntos al centro, la medición de la DQO se realizó mediante el Método HACH DR2010 y la concentración de fenol por el método 4-aminopiridina. POA alcanzó degradaciones en la DQO del 94,1 % y de la concentración de fenol del 99,7 %. Se analizaron patrones secundarios para el HPLC, donde se garantizó la coincidencia espectral de los compuestos mediante una cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS). La identificación de las especies de la degradación de fenol se realizó a través de la Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) acoplado a un detector UV-HP DAD. La separación óptima de los patrones estudiados, fue con una fase móvil: agua/metanol (7:3), pH 4,0 ajustado con H_3PO_4 0,1 M, con un de flujo 0,5 mL/min, $\lambda = 220$ nm. Luego de obtenidas las condiciones de separación se identificaron en las muestras como productos de la degradación ácido oxálico, fórmico, acético e hidroquinona. Demostrando que el lodo rojo resultó apropiado para disminuir la concentración de la DQO y fenol mediante POA solar.

Palabras clave: lodo rojo; procesos de oxidación avanzada; GC-MS; HPLC; DQO.

Recibido: 15 de abril, 2020.

Aceptado: 25 de mayo, 2020.

1. Introducción

El fenol es uno de los contaminantes ambientales más peligrosos y frecuentes en aguas residuales

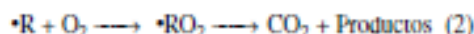
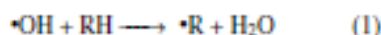
de las industrias químicas, petroquímicas, agroalimentarias y farmacéuticas, debido a su elevada toxicidad, bioacumulación, poca biodegradabilidad y a su carácter cancerígeno [1, 2, 3]. El fenol y sus derivados son considerados como residuos peligrosos debido a que son clasificados como compuestos orgánicos persistentes (COP) en aguas, donde los tratamientos biológicos proporcionados al agua residual (de mayor uso doméstico e

* Autor para correspondencia:
Correo-e: gcenteno1@uc.edu.ve (G. Centeno-Bordones)

Industrial) no han mostrado ser efectivos al momento de la remoción, ya que los efluentes con estas características exhiben altos valores de Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Demanda Biológica de Oxígeno (DBO) [4].

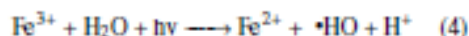
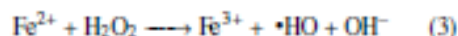
Para la degradación de estos COP se han utilizado diferentes métodos de tratamiento terciarios de aguas, tales como la nanofiltración, microfiltración, electrocoagulación, procesos de oxidación avanzada con hierro y lámparas UV, así como tratamientos combinados de fotocátalisis (TiO₂) y oxidación electrofítica [5]. La aplicación de algunas de estas tecnologías ha resultado en la exitosa disminución de la concentración de fenol y sus derivados en los efluentes tratados. A pesar de los buenos resultados obtenidos al utilizar estas metodologías, se han determinado algunos inconvenientes en las mismas, por ejemplo, la utilización de catalizadores genera altos costos e inconvenientes de manejo, las técnicas de radiación artificial (lámparas UV) incrementan los costos motivado a la tecnología que requiere el montaje de este tipo de plantas.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son una alternativa probada para el tratamiento de efluentes contaminados con fenol y sus derivados. Los POA pueden definirse como procesos de oxidación basados en la acción de especies altamente reactivas (radicales hidroxilos, •OH) que conducen a la degradación y mineralización de los compuestos contaminantes y a la inhibición de organismos patógenos [6, 7]. Los radicales al ser especies oxidantes energéticos, son capaces de oxidar compuestos orgánicos por abstracción de hidrógeno o por adición electrofítica al doble enlace, generándose radicales orgánicos libres (ecuaciones (1) y (2)).



Los lodos rojos tratados como catalizador en los POA, llevan a cabo dos técnicas de oxidación combinadas, como es el FotoFenton-like debido al contenido de hierro (Fe³⁺) y la fotocátalisis por

la presencia de titanio (Ti) en los lodos rojos [7]. El proceso Foto-Fenton es una técnica particular de los POA, debido a que utilizan peróxido de hidrógeno (H₂O₂) para la formación de radicales libres en presencia de iones ferrosos (Fe²⁺), los cuales se oxidan a iones férricos (Fe³⁺) (ecuación (3)), en presencia de luz (hv). Al mismo tiempo la técnica FotoFenton-like utiliza la fotoreducción del Fe³⁺ a Fe²⁺ formando un acuocomplejo metal-carga-lligando (ecuación (4)) [7, 8, 9].



Por otra parte la fotocátalisis hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz ultravioleta por parte de un catalizador, en específico el TiO₂ realiza una óxido-reducción generando un par e⁻ hueco y la consecutiva formación de radicales oxhidrilo y superóxido [10, 11, 12, 13, 14, 15].

Algunos investigadores tienen como propósito mejorar las potencialidades catalíticas del lodo rojo, con el fin de reducir controladamente los residuos del mismo, para producir sistemas activos con aplicaciones medioambientales [16]. Lograron producir sistemas de lodos rojos activos para aplicaciones ambientales diferentes, como son, oxidación avanzada mediante la reacción de Fenton heterogénea y la reducción de Cr (VI) en medio acuoso. La caracterización del catalizador mostró que a diferentes temperaturas de calcinación entre 300 y 600 °C, el H₂ reduce el lodo rojo a diferentes fases, principalmente Fe₃O₄, FeO / Fe₃O₄ y FeO, siendo estas fases activas catalíticamente. La reducción con H₂ a 400 °C mostró los mejores resultados para la oxidación del colorante azul de metileno como molécula modelo con condiciones de reacción con un H₂O₂ a pH neutro debido a la presencia del compuesto Fe⁰ / Fe⁺³ o Fe⁺⁴. Logrando por último regenerar el catalizador, para cerrar el ciclo ambiental. En este orden de ideas es importante señalar que los lodos rojos, también han tenido aplicaciones



como catalizadores heterogéneos en los procesos de oxidación avanzada tipo fotoquímico como el foto Fenton-like utilizando lámpara UV de mercurio de 400W como fuente de radiación. Según la investigación desarrollada por Galvickova y colaboradores [17] el lodo rojo puede convertirse en un eficiente catalizador para la eliminación de fenol en agua obteniendo resultados altamente eficaces. De igual manera se utilizó este material activado por calcinación para la degradación fotocatalítica de Bisfenol A, obteniendo resultados de degradación entre 88 y 100 % utilizando una lámpara UV de 16W. Los estudios demuestran como la activación del lodo rojo mediante la calcinación y la neutralización con ácido, puede mejorar sus propiedades fisicoquímicas y también potenciar sus propiedades fotocatalíticas con el fin de incrementar su actividad en la fotodegradación de especies químicas contaminantes [18], evidenciándose un incremento del área superficial en un factor de 30 mediante la adición de HCl y un secado a 110 °C. Logrando una descomposición del Naranja de metilo mediante una lámpara UV en un 92,4 %. Evidenciando el uso reciente del lodo rojo como fotocatalizador heterogéneo de bajo costo en los procesos de oxidación avanzada.

Debido a la cantidad de variables que afectan las fotoreacciones durante el POA para el tratamiento de efluentes fenólicos, el diseño de experimentos (DDE) se emplea como una herramienta metodológica y estadística, que permite visualizar las posibles interacciones entre las variables estudiadas, verificando las correlaciones entre los parámetros analizados [19, 20, 21]. El presente estudio tiene como objetivo la identificación por HPLC de los productos generados de la fotodegradación del fenol mediante procesos de oxidación avanzados solar utilizando lodos rojos como catalizador.

2. Metodología

La investigación se desarrolló a través de un diseño de experimento tipo factorial 2³ con dos puntos al centro teniendo como factores de entrada:

- a) Cantidad de catalizador,

- b) Cantidad de peróxido y

- c) pH ajustado

y como variable de respuesta: la DQO, como se observa en la Tabla 1. La reacción de oxidación avanzada solar se llevó a cabo en un balón de tres bocas de volumen 250 mL (vidrio borosilicato), siguiendo la metodología propuesta por Ramos y colaboradores [22], Yamal y colaboradores [23]. Al reactor bich se le agregó un volumen de 100 mL de fenol (Riedel de Haen) con una concentración de 2000 ppm, luego se le añadió el catalizador LRS400 siendo lodo rojo (CVG-Bauxilim) neutralizado con salmuera de ósmosis inversa mejorada con cloruro de magnesio (Sigma-Aldrich y calcinado a 400 °C), a éste slurry se le ajustó el pH con ácido sulfúrico (Sigma-Aldrich) midiéndolo con un pHmetro digital Orión 330 Thermo, seguidamente al balón de reacción se le conectó un embudo de adición para la dosificación de peróxido de hidrógeno al 30 % (grado analítico marca Eka Nobel), además de un tubo de enfriamiento para el control de vapores generados y un termómetro (Fisherbrand) para el seguimiento de la temperatura de reacción, manteniendo una agitación constante a través de un agitador magnético (SLHS-SI Analytics) de acuerdo con el montaje experimental mostrado en la Figura 1.

Tabla 1: Factores, niveles y codificación del diseño de experimento factorial 2³ con dos puntos al centro

Factores	Niveles	Codificación
(A) Cantidad de Lodo rojo	2	(-1)
(A) Cantidad de salmuera (LRS400) (g/L)	4	(0)
	6	(1)
(B) Peróxido de Hidrógeno (g/L)	27	(-1)
	40	(0)
	53	(1)
(C) Ajuste de pH	2	(-1)
	3	(0)
	4	(1)

Variable de respuesta: Demanda Química de Oxígeno (DQO).

El tiempo de la reacción a la exposición solar se evaluó a 4h, en éste intervalo de



Figura 1: Montaje experimental del reactor para el proceso de oxidación avanzada

tiempo se garantizó el cenit solar, la medición de la radiación solar (W/m^2) se llevó a cabo mediante un piranómetro ISO First Class marca Climatronics Corporation, 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.

Con las condiciones del mejor resultado obtenido en el diseño de experimento se desarrollaron los blancos del proceso de oxidación avanzada solar iniciando con la aplicación de un proceso Fenton-like, peroxidación con radiación solar (peroxidación/UV solar), fotólisis solar del fenol (fenol/UV solar) y la aplicación del catalizador y radiación solar para medir su efecto en el fenol (fenol/CAT/UV solar).

Al finalizar la reacción se procedió a filtrar (filtro de papel Whatman) para separar las fases, envasando el líquido resultante en un vial ámbar en refrigeración con ausencia de luz, para finalmente determinar la DQO según el Método HACH

DR2010, mientras la concentración de fenol se determinó por el método 4-aminoantipirina del Standard Methods 5530D (Modificada).

Se determinó el porcentaje de remoción o disminución de la DQO, mediante la ecuación (5):

$$\% \text{Reducción de DQO} = \frac{DQO_o - DQO_f}{DQO_o} \cdot 100 \quad (5)$$

Donde la DQO_o es la DQO antes del proceso fotoquímico ($mg\ O_2/L$) y la DQO_f es el valor después del proceso. Los datos experimentales fueron analizados con el programa estadístico Statgraphic Centurion XVI, versión libre [28]. De la misma manera se determinó la disminución de la concentración de fenol en la reacción fotoquímica, así como para los blancos de la reacción mediante la ecuación (6):

$$\% \text{Reducción de Fenol} = \frac{Fenol_i - Fenol_f}{Fenol_i} \cdot 100 \quad (6)$$

Donde el $Fenol_i$ es la concentración inicial del proceso de reacción y el $Fenol_f$ es el valor final de la fotoreacción. Para ese análisis se realizó una curva de calibración del fenol mediante un espectrofotómetro HACH DR2010, aplicando la ley de Lambert-Beer.

La identificación de las especies de la degradación del fenol se realizó a través de la técnica de Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) acoplado a un detector UV-HP DAD, en un equipo marca Agilent Technologies serie 1200 con una columna C-18, 4,5mm, 3,5 μm , la fase móvil fue agua: metanol (Merk) en una proporción de 7:3 acidificada con ácido fosfórico (Scharlau AC 1100) hasta alcanzar un pH 4. Con el fin de garantizar la coincidencia espectral de los patrones secundarios utilizados en HPLC se empleó una cromatografía de gases acoplada a masas (CG-MS) bajo el método ASTM D5790-95 (2012) ensayo normalizado para medidas de compuestos orgánicos purgables en agua por columna capilar de cromatografía de gases/espectrometría de masa [25], se empleó un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies modelo 6890N acoplado a detector selectivo de

Tabla 3: Análisis de varianza para DQO para el diseño de experimento factorial 2³ con dos puntos

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
A: Cant de Catalizador	60,5	1	60,5	0,01	0,9469
B: Cant de Peróxido	89888,0	1	89888,0	7,78	0,0685
C: pH ajustado	38088,0	1	38088,0	3,30	0,1671
AB	273061,0	1	273061,0	23,63	0,0166
AC	3960,5	1	3960,5	0,34	0,5994
BC	34848,0	1	34848,0	3,02	0,1809
Error total	34665,43	11555,1			
Total (corr.)	474571,0	9			

Tabla 4: DDE factorial 2³ con dos puntos al centro y las variables de respuesta DQO y concentración de fenol, con sus respectivos blancos

Corrida y Códigos ABC	pH ± 0,01	DQO (O ₂ mg/L) ± 0,1	% Reducción de la DQO ± 0,01	[Fenol] (mg/L) ± 0,1	% Reducción de Fenol ± 0,01
0	5,75	5140	-	2000	-
1(0,0,0)	2,31	2290	55,45	785,2	60,75
2(1,1,1)	3,28	7050	-37,15	1647,4	17,65
3(1,-1,1)	2,65	2090	76,84	262,8	86,86
4(0,0,0)	2,8	3760	26,84	1386,3	30,71
5(-1,1,1)	2,55	3390	34,04	366,9	81,73
6(1,-1,-1)	1,92	300	94,16	5,86	99,71
7(-1,-1,1)	2,9	6750	-31,32	1753,2	12,35
8(-1,-1,-1)	2,1	3140	38,91	945,5	52,75
9(1,1,-1)	2,01	6970	-35,6	1509,3	24,55
10(-1,1,1)	2,05	3350	34,82	852,1	54,44
Fenol-like(6)	2,2	2280	55,64	665,4	66,73
Peroxidación/UV solar	3,47	3290	35,99	1052,9	47,48
Fenol/UV solar	4,54	4620	10,11	1654,7	17,36
Fenol/CAT/UV solar	9	4410	14,2	1511,8	24,41
Replica corrida 6	1,98	307,8	94,01	5,84	99,56

en la DQO reduciendo la concentración inicial de 2090 y 2290 mg O₂/L respectivamente, esto valores representan un rendimiento aproximado de la reacción en un 76 y 55 %. Coincidiendo este último resultado con los obtenidos por Juzsakova y colaboradores [29] quienes trataron con ácido el tordo rojo para neutralizarlo seguido de una calcinación a 400 °C aumentando la conversión catalítica del etil-benceno hasta el 58 %.

El efecto que tiene el ajuste del pH en la reacción de POA es un indicador importante para determinar si la reacción de oxidación avanzada tiene un efecto positivo en la degradación o mineralización de un compuesto, debido a que una disminución considerable del pH, es indicativo de la formación de especies orgánicas oxidadas

como los ácidos carboxílicos [30]. Los resultados muestran que una variación de pH por encima de 2, afecta el porcentaje de reducción, sin embargo, los resultados son buenos, un 55,45 % para un pH 3 y un 76,84 % para pH 4, estos resultados también dependen de la cantidad de catalizador y la cantidad de peróxido de hidrógeno. En esta investigación se tomó en cuenta que las reacciones de tipo fotoquímicas tienen un mejor desempeño a pH ácido [1, 31, 32].

A medida que se incrementa el pH existe un efecto que imposibilita la reacción de degradación. Para esto, se puede considerar el mecanismo propuesto para la fotodegradación de compuestos orgánicos con catalizadores que contienen Fe según Ramos [33] y Zhang y colaboradores [34]. Los



autores antes mencionados consideran que el Fe^{+3} en la superficie del catalizador en presencia de la radiación se fotoreduce a Fe^{+2} (ecuación (8)), y con la adición del peróxido éste se aproxima al catalizador y reacciona en la superficie con el Fe^{+2} para producir radicales hidroxilos (ecuación (9)) [7, 8, 9]. Mientras más básico sea el pH del medio, la interacción entre el catalizador y la molécula del peróxido (con pares de electrones desapareados) es mínima debido a repulsión electrostática y por tanto no ocurrirá la interacción entre el peróxido de hidrógeno y el hierro en el catalizador, viendo este efecto en las corridas de los blancos fenol/UV solar con un pH cercano a 6, y la corrida con fenol/catalizador/UV solar con un pH de 9. A medida que se acidifica la solución, los sitios básicos son protonados (H^+) formándose $-\text{M}-\text{OH}^{2+}$ [33, 35], y de esta manera ocurre la aproximación entre el peróxido de hidrógeno y el catalizador para la producción del $\cdot\text{OH}$, mejorando la degradación de la especie orgánica como en las corridas con pH 2 y 3. En este orden de ideas ha sido reportado que bajo pH ácido la superficie protonada de óxidos de hierro favorece la formación de complejos de esfera interna: óxido-fenol [33, 34].

Por lo tanto, las condiciones de pH en los procesos fotocatalíticos afectan notablemente este tratamiento ya que se han obtenido buenos resultados empleando TiO_2 a diferentes rangos de pH, se han reportado excelentes rendimientos a pH ácidos [36]. Lo que hace suponer que éste compuesto en la superficie del catalizador realiza un aporte importante en la generación de radicales en el medio acuoso, fungiendo como un cocatalizador en el lodo rojo.

En esta investigación se consideraron como resultados positivos de la DQO a todos aquellos que logran una disminución del valor de DQO con respecto al valor inicial de la concentración de fenol (5140 ppm), tal y como ocurre en las corridas 1, 3, 4, 5, 6, 8, y 10 (Tabla 4). Por el contrario, el incremento de la DQO en las reacciones representan un valor negativo en el porcentaje del mismo, como se observa en las corridas 2, 7 y 9. El incremento de los valores de la DQO pueden deberse a que ocurran fotoreacciones incompletas realizando una polimerización del fenol, debido

a que al iniciar la reacción entre el fenol y los radicales oxhidrilos se producen una serie de reacciones en la que dos o más radicales fenoxi se acoplan, dando lugar a la formación de otros intermediarios más complejos o polimerizados, tal y como lo afirman Mantilla y colaboradores [37], además de Ramos y colaboradores [38].

Cuando existe un exceso de peróxido en la reacción se experimenta una desmejora en la degradación de la materia orgánica debido a las reacciones inhibitorias y competitivas de los radicales generados por la descomposición del peróxido en exceso, como afirman Shu y colaboradores [39]; Primo [40], Centeno y Jiménez [7]. Esto explica los resultados obtenidos en las corridas 2, 5, 9 y 10 donde se incrementa considerablemente la cantidad de peróxido de hidrógeno, que lejos de lo que se puede pensar, no ocurre una significativa disminución de la DQO y de la concentración de fenol en las corridas 5 y 10, sino que más bien la muestra tiende a complejizarse y aumentar la cantidad de materia orgánica.

Por otra parte, bajo las condiciones experimentales de la corrida 6 se alcanza la menor concentración de fenol pasando de 2000 a 5,86 ppm de fenol, resultando en una fotodegradación de la molécula de un 99,71%. Estos resultados evidencian que el lodo rojo neutralizado con salmuera y tratado térmicamente (LRS400) presenta especies en superficie que en presencia de un agente oxidante generarán especies radicales como el oxidrilo que permiten la degradación de los compuestos orgánicos específicamente del fenol a altas concentraciones. En la Tabla 4 también se evidencia el comportamiento en la reducción de fenol bajo las condiciones de las corridas 2, 7 y 9 pero la DQO no experimenta una disminución, lo cual pudese deberse a la formación de especies transitorias complejas que no evidencian la reducción de la DQO [24, 37, 41].

Los blancos que se registran en la Tabla 4 permitieron analizar el comportamiento de cada subproceso de oxidación existente en la degradación de la especie molecular. El primer blanco se refiere al proceso Fenton-like(6), el cual consistió en aplicar las condiciones experimentales de la corrida 6, pero sin aplicar

radiación solar. Evidenciándose en esta reacción POA no fotoquímica una reducción de la DQO equivalente al 55,64% de la inicial y una reducción de la concentración de fenol en un 66,73%, evidenciando la eficiencia de este tipo de POA. Estos resultados obtenidos con la reacción no fotoquímica Fenton-Like son inferiores a los obtenidos con la técnica fotoquímica, lo que evidencia que la fuente de radiación sobre la reacción incrementa sustancialmente la generación de radicales libres y en consecuencia mejora el rendimiento de la reacción fotoquímica considerablemente [8, 12, 22, 23].

La peroxidación (H_2O_2/UV solar) es el segundo blanco donde se logró degradar la DQO en un 35,99% y la concentración de fenol en un 47,4% debido a la generación de radicales hidroxilo como consecuencia de la fotólisis del peróxido de hidrógeno [39, 20, 22]. Este resultado corrobora la acción del oxidante en la generación de radicales libres permitiendo mejorar el rendimiento de la reacción y la eficiencia de la misma.

También se observa la fotólisis del fenol (fenol/UV) durante el período de tiempo de 4 h bajo condiciones de radiación solar, obteniéndose una fotólisis del fenol, con una disminución de la DQO 11,10% y en cuanto al fenol en solución de 17,3%. La exposición de la solución de fenol con el catalizador (fenol/cat), permitió obtener información del impacto que tiene el catalizador todo rojo (LRS400) en condiciones de radiación solar para la disminución de las variables de respuesta. Bajo las condiciones experimentales de la corrida 6 en cuanto a la adición de la cantidad de catalizador, éste logró obtener resultados en la reducción de la DQO en un 14,20% y en cuanto a la reducción en porcentaje de la concentración de fenol disminuyó en 24,41%, esto puede deberse a la generación de radicales libres en medio acuoso del TiO_2 [10, 11, 12, 13, 14, 15]. Así como también puede deberse a la acción del óxido férrico como un fotocatalizador tipo semiconductor [25, 26, 27, 28, 29].

3.3. Determinación de la coincidencia espectral de los patrones secundarios o los productos de degradación por Cromatografía de Gases Acoplada a Espectroscopia de Masa

Para la identificación por HPLC de los subproductos de la degradación de fenol, se generaron patrones secundarios a partir de reactivos comerciales disponibles en el laboratorio, y se les determinó su grado de coincidencia espectral mediante GC/MS. Los patrones fueron seleccionados de acuerdo a la reacción de oxidación de fenol con los procesos de oxidación avanzada, que conlleva a la hidroxilación de fenol a hidroquinona y catecol como un primer paso. Seguidamente ocurre una oxidación adicional de los hidroxilbencenos para formar benzoquinonas, que finalmente se degradan en ácidos orgánicos de cadenas cortas [41]. Por tanto, para la identificación de los subproductos se escogieron como patrones la hidroquinona y los ácidos acético, fórmico y oxálico. Adicionalmente se consideró el fenol, a fin de identificarlo en los casos donde no hubo una degradación completa.

En la Tabla 2 se muestra el análisis realizado por GC/MS donde se identifican los compuestos mencionados encontrándose las siguientes coincidencias espectrales: fenol 96%, ácido oxálico 95%, hidroquinona 94%, ácido fórmico 94% y ácido acético 87%. También se observan con un asterisco los solventes usados en la determinación del patrón, los tiempos de retención y el orden de elución de los compuestos. Estos resultados permitieron obtener los patrones secundarios necesarios para identificar estas especies mediante HPLC en las muestras oxidadas por los POA aplicados a la solución de fenol.

3.4. Identificación de los productos de la degradación del fenol por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC)

La identificación por HPLC de los subproductos de la degradación de fenol con todo rojo se realizó mediante la preparación de soluciones madres de los ácidos oxálico, acético, fórmico, fenol e hidroquinona, con una concentración de 1000 ppm en metanol grado HPLC. En este sentido, se tomó la propuesta de Hastb y colaboradores [50].

Tabla 5: Componentes de la muestra patrón por el método de compuestos orgánicos en mezclas complejas por GC-MS

Orden de elución	Tiempo de retención (min) ±0,001	Nombre del compuesto	Coincidencia espectral (%) ± 1	Área (% del Total) ± 1
1	0,722	Metanol*	81	-
2	9,71	Hidroquinona	94	100
1	0,74	Metanol*	80	-
2	0,799	Ácido fórmico	94	100
1	0,758	Diclorometano*	91	-
2	0,883	Ácido acético glacial	87	100
1	0,752	Diclorometano*	89	-
2	2,934	Fenol	96	100
1	0,717	Metanol*	91	-
2	0,758	Diclorometano*	93	-
3	2,513	Ácido oxálico	96	100

*: solventes usados en la determinación del patrón.

Tabla 6: Identificación de subproductos de la degradación de fenol con POA solar y lodo rojo como catalizador

Muestra	% Oxidación de fenol ± 0,01	Tiempo de retención (min)				Compuestos identificados
DDEI Corrida 6	99,71	3,029	3,193	-	-	Ácido oxálico y ácido fórmico.
Rep DDEI Corrida 6	99,56	3,014	3,285	-	-	Ácido oxálico y ácido fórmico.
Fenol-IIIc	66,73	2,997	3,274	3,901	-	Ácido oxálico, ácido fórmico, hidroquinona.
Fenol/H ₂ O ₂ /UV solar	47,4	3,042	11,32	-	-	Ácido oxálico y fenol.
Fenol/catalizador/UV solar	24,41	3,068	3,131	3,6	11,275	Ácido oxálico, ácido fórmico, ácido acético, fenol.
Fenol/UV solar	17,3	3,055	3,601	12,054	-	Ácido oxálico, ácido acético y fenol.

Además de Ramos y colaboradores [30] donde utilizaron una fase móvil agua/metanol con un pH 4 obtenido con la adición de ácido fosfórico 0,1 M. Adicionalmente, se seleccionó una longitud de onda para la inyección de los patrones de 254 nm y 220 nm, obteniendo con ésta última los valores más altos de absorbancia para los patrones estudiados. Para de terminar el flujo de la fase móvil se realizaron inyecciones de los patrones a 1, 0,5 y 0,25 mL/min y se compararon con los tiempos de retención.

La Figura 2 muestra la secuencia cromatográfica obtenida para la separación de los productos de degradación de fenol y de acuerdo a las condiciones operacionales optimizadas se analizaron las

muestras patrones. El pico cromatográfico muestra primero al ácido oxálico eluyendo a un tiempo de retención de 3,061 min, seguido del ácido fórmico con un tiempo de 3,294 min, el ácido acético eluyó a 3,604 min, la hidroquinona fue el siguiente patrón en salir con un tiempo de 3,917 min y por último el fenol con un tiempo de retención de 11,270 min. Estos resultados presentan picos con tiempos de retención bien definidos entre sí.

En la Tabla 6, se presentan las muestras tratadas y sus respectivos porcentajes de degradación en base a la concentración inicial y final del fenol y los tiempos de retención de los subproductos para el mejor resultado de las corridas experimentales y sus correspondientes blancos. De acuerdo a los

resultados, en la degradación de las soluciones de fenol con POA solar, en la corrida 6 y su réplica se identificó por HPLC: ácido oxálico y fórmico, logrando una degradación a ácidos de cadena corta [50]. Adicionalmente, en el caso de la reacción Fenton-like donde se logró una degradación menor se identificó hidroquinona en las muestras. Se podría decir que la oxidación no fue tan directa, porque obtuvo mayor cantidad de subproductos de menor grado de oxidación, típica de los procesos de oxidación avanzada incompletas [24].

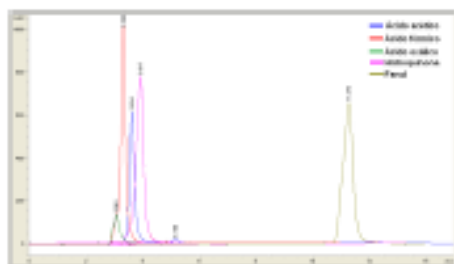


Figura 2: Cromatograma de los patrones estudiados

El análisis por HPLC mostró que la degradación de fenol con peróxido y UV solar, presentó ácido oxálico y fenol, mostrando que hubo oxidación, pero al mismo tiempo resultó no ser suficiente para la formación de radicales libres en la degradación completa del fenol. Por otra parte, La degradación de fenol con el catalizador lodo rojo LRS400 y radiación solar mostró que la degradación del fenol fue menor, observándose una oxidación incompleta en la identificación de ácidos oxálico, fórmico, acético y el remanente de fenol, propio de la oxidación incompleta de la reacción. Este resultado se debe a la generación de radicales libres fue únicamente por la acción de los óxidos tipo semiconductores presentes en el catalizador activados por la radiación solar [10, 11, 12, 13, 14, 15].

La fotólisis solar del fenol fue el proceso que obtuvo una menor oxidación porcentual del, con respecto a las especies identificadas por HPLC (ácido oxálico, ácido acético y fenol), lo que evidencia que la oxidación por esta vía es incompleta debido al fenol que no reaccionó.

3.5. Mecanismo de reacción propuesto para los POA solar con lodo rojo como catalizador

En la Figura 3 se observa el mecanismo de reacción propuesto para la degradación de fenol a partir de los POA solar y lodo rojo como catalizador. Ese mecanismo surge de la revisión bibliográfica realizada con relación a la formación de especies de hidratación y de acuocomplejos del hierro en el lodo rojo, mediante lo propuesto por Jang y colaboradores [52] en combinación con los autores [7, 8, 9] para la graficar la interacción con la radiación solar y la formación de radicales oxhidrilo. En el mismo orden de ideas se representó la acción del óxido de titanio y su efecto en medio acuoso para la generación de radicales y la degradación de materia orgánica [10, 11, 12, 13, 14, 15]. La formación de radicales oxhidrilo por vía fotoquímica y fotocatalítica sustenta el inicio al proceso de oxidación del fenol.

En el lodo rojo las principales especies fotoactivas que se encuentran son el óxido férrico (hematita) y el óxido de titanio (anatasa). La unidad estructural básica de la mayoría de los óxidos férricos (oxihidroxidos) es el octaedro donde Fe^{3+} se coordina a seis ligandos circundantes que pueden ser O_2^- , OH^- y H_2O [52]. En la primera fase, el complejo está compuesto por el sólido compuesto principalmente por O_2^- , siendo la estructura típica de la hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) [46]. Las condiciones de ajuste de pH de la reacción conducen a la segunda fase del complejo donde se evidencia la hidratación y la dilución del compuesto permitiendo la formación de un acuocomplejo $[Fe_3^*L]^+$ [52]. Esta especie compleja de Fe^{3+} sufre foto-reducción a una longitud de onda de 580 nm a través de una transferencia de carga-ligando-metal (LMCT) y los complejos intermedios generados se disocian produciendo Fe^{2+} , radical oxhidrilo ($\bullet OH$) y otros productos, tal como lo afirman [7, 24, 51, 53].

Por otra parte, el óxido de titanio (TiO_2) se comporta como un semiconductor tipo óxido permitiendo la fotocatalisis heterogénea involucrando la absorción de la radiación en un amplio rango del espectro solar entre 200-620 nm, en específico el TiO_2 tipo anatasa realiza una óxido-reducción generando un par electrón(e^-)-hueco (h^+).

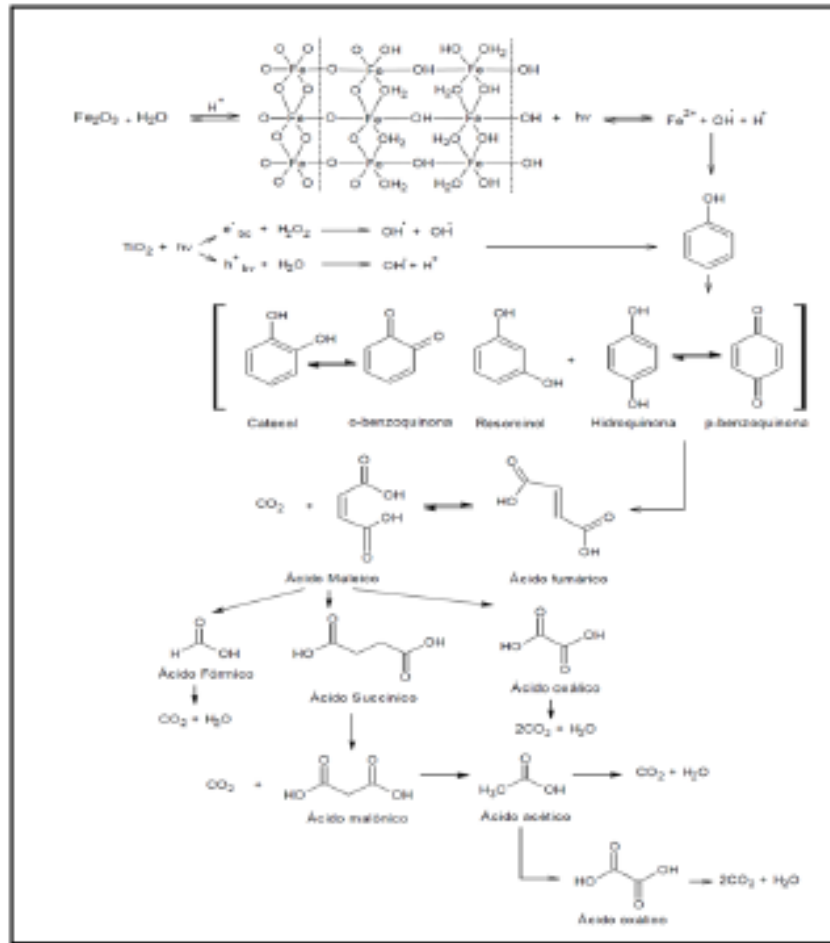


Figura 3: Mecanismo de reacción para la degradación de fenol mediante POA solar y lojo rojo como catalizador

Donde el electrón en la banda de valencia (bv) es excitado y promovido a la banda de conducción (bc). En la banda de valencia se genera un hueco (h^+) que va reaccionar con el agua del medio permitiendo una foto-oxidación del agua produciendo el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) y un protón al medio. En la banda de conducción el electrón excitado (e^-) va a producir la fotoreducción del peróxido de hidrógeno realizando una ruptura homolítica del mismo formando el radical hidroxilo

($\text{OH}\cdot$) y este a su vez va reaccionar con el oxígeno del medio y va formar el radical superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$) [10, 11, 12, 13, 14, 15].

La formación de radicales oxídrico por vía fotoquímica y fotocatalítica son las especies que darán inicio al proceso de oxidación del fenol. Generalmente se considera que comienza la oxidación con una transferencia de electrones que conduce a la formación del radical fenoxi reaccionando este a su vez con el oxígeno del

medio [59, 63]. Este radical fenoxi permite la hidroxilación formando los dihidroxibencenos a través de los productos de sustitución del OH orto-hidroxilación para la formación de catecol, meta-hidroxilación para el resorcinol y la para-hidroxilación de la hidroquinona [64], que con una oxidación adicional y el correspondiente reemplazo de los hidrógenos por grupos OH se forman las o-benzoquinonas y p-benzoquinonas tal y como afirman Ertaxias y colaboradores [51]. Por su parte, la apertura del anillo de la hidroquinona genera directamente ácidos insaturados como maleico y fumárico [56, 57]. Las benzoquinonas pueden ser degradadas a través del ácido 2,5-dioxo-3-hexenodioico, es decir sin pasar por el ácido maleico, debido a que este ácido es altamente reactivo y efímero, por lo que las benzoquinonas podrían producir directamente ácido oxálico [51].

El ácido oxálico se genera por el ataque del oxígeno al doble enlace carbono-carbono del ácido maleico para formar ácido oxálico, dióxido de carbono y agua [51]. El ácido fórmico se produce debido a una oxidación catalítica del ácido maleico [58]. El ácido maleico se reduce para formar el ácido succínico, y a su vez el ácido malónico, como ácido dicarboxílico sufre una descarboxilación para la formación de ácido acético, dióxido de carbono y agua [59, 60]. La formación del ácido oxálico a partir del ácido acético puede explicarse como una ruta de terminación en la oxidación por radicales libres del ácido acético. En este proceso, un radical hidroxilo ataca al compuesto alifático para eliminar un átomo de hidrógeno unido al carbono y los radicales libres [$^{\circ}\text{COOH}$] para así formar el ácido oxálico [61]. Es importante resaltar que la formación de dióxido de carbono depende de la relación fenol/oxígeno produciéndose en cada paso desde el comienzo de la reacción, lo que indica que el mecanismo para la formación del dióxido de carbono debe ocurrir desde la reacción de hidroxilación [59].

4. Conclusiones

La degradación de fenol como molécula modelo utilizando oxidación avanzada solar y lodo rojo como catalizador fotoactivo, mostró excelentes

resultados alcanzándose una disminución de la DQO del 94,1% y 99,7% de la concentración de fenol, lo cual pone en evidencia que los procesos de oxidación de tipo fotoquímico como el fotoFenton-like y la fotocatalisis a partir de un desecho metalúrgico activado es capaz de generar la suficiente producción de radicales hidroxilo en sinergia con el peróxido de hidrógeno para generar la degradación y mineralización del compuesto modelo. La técnica de GC/MS permitió seleccionar patrones secundarios con alta coincidencia espectral que garantizó la identificación de las especies orgánicas mediante la técnica HPLC. Las especies identificadas como principales productos de las reacciones fueron ácido oxálico y ácido fórmico en los casos de mayor degradación. Para los casos de menor porcentaje de degradación se determinó que el fenol quedaba remanente en la solución. Es relevante resaltar que la relación DQO: H_2O_2 es importante para lograr los mejores resultados de degradación y mineralización, utilizando esta técnica y el catalizador se logra disminuir la relación a la mitad de la reportada por la literatura.

5. Referencias

- [1] G. Busca, S. Bernardinelli, C. Rezzini, and L. Arrighi, "Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 160, no. 2-3, pp. 265-288, 2008.
- [2] M. Suárez-Ojeda, J. Carrera, I. Meucalfe, and J. Font, "Wet air oxidation (WAO) as a precursor to biological treatment of substituted phenols: Refractory nature of the WAO intermediates," *Chemical Engineering Journal*, vol. 144, pp. 205-212, 2008.
- [3] E. Garrido-Ramírez, B. Theng, and M. Mora, "Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions-A review," *Applied Clay Science*, vol. 47, no. 3-4, pp. 182-192, 2010.
- [4] J. Nungo Moreno, J. Carriazo, S. Moreno, and R. Molina, "Degradación fotocatalítica de fenol empleando arcillas pilarizadas con Al-Fe y Al-Cu," *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, vol. 35, no. 136, pp. 295-302, 2011.
- [5] G. López, R. García, and J. Orduña, "Estudio de la oxidación fotocatalítica de soluciones fenólicas, aplicando un proceso avanzado de oxidación (H_2O_2 / UV)," *Ingeniería*, vol. 6, no. 12, pp. 61-67, 2012.



- [6] M. Hincapié-Pérez, "La fotocatalisis en el tratamiento de aguas contaminadas," *Revista Ingeniería Universidad de Medellín*, vol. 1, no. 1, pp. 83-91, 2002.
- [7] G. Cedeño y Y. Jiménez, "Uso de Lodos Rojos como catalizador en los procesos de oxidación avanzada: una aproximación al estado del arte," *Rev. Tekhné.*, vol. 21, no. 4, pp. 026-040, 2018.
- [8] S. Mañano, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends," *Catalysis today*, vol. 147, no. 1, pp. 1-59, 2009.
- [9] L. Doumic, "Nuevas estrategias para la oxidación catalítica de compuestos orgánicos en medio acuoso," Tesis doctoral, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina, 2015.
- [10] O. Karal, M. Erol, and H. Ouz, "Photocatalytic Destruction of Phenol by TiO₂ Powders," *Chemical Engineering & Technology*, vol. 24, no. 6, pp. 654-649, 2001.
- [11] J. Pignatello, E. Ottervos, and A. MacKay, "Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry," *Critical reviews in environmental science and technology*, vol. 36, no. 1, pp. 1-84, 2006.
- [12] A. Babuponnusami and K. Muthukumar, "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, no. 1, pp. 557-572, 2014.
- [13] Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, Z. Ren, H. Fan, and X. Yang, "Elementary photocatalytic chemistry on TiO₂," *Chemical Society Reviews*, vol. 45, no. 13, pp. 3701-3730, 2016.
- [14] D. Robert, N. Keller, and E. Selli, "Environmental photocatalysis and photochemistry for a sustainable world: a big challenge," *Environmental Science and Pollution Research International*, vol. 24, pp. 12503-12505, 2017.
- [15] M. Nevárez-Martínez, P. Espinoza-Montero, F. Quiroz-Chávez, y B. Othani, "Fotocatalisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂," *Avances en Química*, vol. 12, no. 45-59, pp. 2-3, 2017.
- [16] R. C. Costa, F. C. Moura, P. E. Oliveira, F. Magalhães, J. D. Ardissou, and R. M. Lago, "Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr (VI)," *Chemosphere*, vol. 78, no. 9, pp. 1116-1120, 2010.
- [17] B. Gálbáková, M. Sotol, M. Beřit, and K. Balog, "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*, vol. 22, no. 341, pp. 55-59, 2014.
- [18] M. Ma, G. Wang, Z. Yang, S. Huang, W. Guo, and Y. Shen, "Preparation characterization, and photocatalytic properties of modified red mud," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2015, 2015.
- [19] C. Grombont, A. Ferreira, R. Nogueira, and A. Kamogawa, "Avaliação da reação fotofenon na decomposição de resíduos de carnicida," *Química Nova*, vol. 30, pp. 264-267, 2007.
- [20] J. Sarasa, T. Liabrés, P. Ormad, R. Mosneo, and J. Ovelleiro, "Characterization and photo-Fenton treatment of used tires leachate," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 136, no. 3, pp. 874-881, 2008.
- [21] D. Napoleão, R. Pinheiro, L. Zaidan, J. Rodríguez-Díaz, A. Araújo, M. Montenegro, and V. Silva, "Validation of a chromatographic method for amoxicillin determination in waste waters after its degradation by advanced oxidation process," *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, no. 24, pp. 10988-10994, 2016.
- [22] K. Ramos, Y. Jiménez, y C. Linares, "Síntesis y caracterización de óxidos: MgAl, MgFe, FeAl y MgFeAl para la degradación de fenol con foto-fenon solar," *Rev. Latinoam. Metal. Mat.*, vol. 35, pp. 315-325, 2016.
- [23] E. Yamal-Turbay, E. Jaén, M. Graells, and M. Pérez-Moya, "Enhanced photo-Fenton process for tetracycline degradation using efficient hydrogen peroxide dosage," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 267, pp. 11-16, 2013.
- [24] K. Ramos y Y. Jiménez, "Aplicación de diseño de experimentos en la degradación de desechos por el proceso foto-Fenton heterogéneo usando un óxido mixto de MgFeAl," *Saber*, vol. 28, no. 3, pp. 574-582, 2016.
- [25] American Society for Testing and Materials, *ASTM D-5790-95. Standard Test Method for Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry*, ASTM International, 2012.
- [26] República Bolivariana de Venezuela, Gaceta Oficial Extraordinaria Nº 5.021. Decreto Nº 883, *Normas para la Clasificación y Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos*, Caracas, Venezuela, 1995.
- [27] G. Cedeño, Y. Jiménez, y J. V. García, "Caracterización físicoquímica de los lodos rojos neutralizados y calcinados con posible actividad catalítica en procesos de oxidación avanzada," *Tekhné*, vol. 23, no. 1, pp. 47-64, 2020.
- [28] M. Atharizade and M. Miranzadeh, "Evaluation of efficacy of advanced oxidation processes Fenton, Fenton-like and photo-Fenton for removal of phenol from aqueous solutions," *J. Chem. Soc. Pak*, vol. 37, no. 2, pp. 266-271, 2015.
- [29] T. Juzsáková, A. Csavdari, A. Rédey, T. Friker, L. Dióssy, G. E. Popita, and J. Lauer, "Study on the alkylation mechanism of isobutane with 1-butene using environmental friendly catalysis," *Environmental*



- Engineering and Management Journal*, 2014.
- [30] K. Ramos, Y. Jiménez, M. C. Colmenares, L. Mangano, and N. Mendoza, "Nota técnica: Identificación rápida de productos generados de la degradación por foto-Fenton solar mediante hptc con detección UV," *Revista Ingeniería UC*, vol. 21, no. 1, pp. 87–92, 2014.
- [31] A. Ribeiro, O. Nunes, M. Pereira, and A. Silva, "An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU," *Environment International*, vol. 75, pp. 33–51, 2015.
- [32] M. Adán-Deigado, "Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y Fe–TiO₂ para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar." Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias, 2015.
- [33] K. Ramos, "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. Facultad de Ingeniería, 2018.
- [34] S. Zhang, X. Zhao, H. Niu, Y. Shi, Y. Cai, and G. Jiang, "Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 167, pp. 560–566, 2009.
- [35] S. Sahle, F. Medina, and S. Contreras, "Cofabric acid degradation by catalytic ozonation using hydrothermal-derived catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 150–151, pp. 30–36, 2014.
- [36] S. H. S. Chan, T. Yeong Wu, J. C. Juan, and C. Y. Teh, "Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (aop) for treatment of dye wastewater," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 86, no. 9, pp. 1130–1158, 2011.
- [37] A. Manilla, G. Jicome-Acañita, G. Morales-Mendoza, F. Tzompantzi, and R. Gómez, "Photoassisted degradation of 4-chlorophenol and p-cresol using mgal hydronanites," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, no. 5, pp. 2762–2767, 2010.
- [38] K. Ramos, B. Sarrín, and Y. Jiménez, "Degradación de una mezcla de orto y para-nitrofenol mediante foto-fenton heterogéneo usando un óxido mixto de mg/al como catalizador," *Revista Ingeniería UC*, vol. 22, no. 2, pp. 37–45, 2015.
- [39] H. Y. Shu, H. J. Fan, M. C. Chang, and W. P. Hsieh, "Treatment of MSW landfill leachate by a thin gap annular UV/H₂O₂ photoreactor with multi-UV lamps," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 129, no. 1–3, pp. 73–79, 2006.
- [40] O. Primo, "Mejoras en el tratamiento de lixivados de vertedero de RSU mediante procesos de oxidación avanzada," Tesis doctoral, Universidad de Cantabria, 2009.
- [41] F. Stüber, J. Font, A. Foruny, C. Bengoa, A. Etixias, and A. Fabregat, "Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater," *Topics in Catalysis*, vol. 33, no. 1–4, pp. 3–50, 2005.
- [42] N. Mahammi and Y. Adewuyi, "Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound and UV for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 17, pp. 990–1003, 2010.
- [43] A. Soon and B. Hameed, "Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process," *Desalination*, vol. 269, no. 1–3, pp. 1–16, 2011.
- [44] P. Gogate and P. A., "A review of imperative technologies for a waste water treatment I: oxidation technologies et ambient conditions," *Advanced in Environmental Research*, vol. 8, no. 3–4, pp. 501–551, 2004.
- [45] M. Hoffman, S. Martin, W. Choi, and W. Bahnemann, "Environmental applications of semiconductor photocatalysis," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, pp. 69–96, 1995.
- [46] Q. Wu, X. Hu, and P. Yue, "Mechanistic and kinetic studies of heterogeneous UV/Fenton process for the oxidation of aqueous organic pollutants: electron transfer at catalyst surface to initiate the redox process," *Hong Kong productivity council*, vol. 15, no. 5, pp. 112–122, 2006.
- [47] R. Sharabkeh, O. Khashman, and G. Bisharat, "Photocatalytic degradation of phenol using Fe–TiO₂ by different illumination sources," *International Journal of Chemistry*, vol. 2, no. 2, pp. 10–18, 2010.
- [48] F. Marín, M. Cruz-Yusa, L. Sánchez, and J. Balbuena, "Nanofibras de hematita (α -Fe₂O₃) para la eliminación de gases NOx mediante fotocatalisis," en *V Encuentro de Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces*, Córdoba, España, 2015.
- [49] A. Rubio, E. Chica, and G. Peñaeta, "Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico," *Ingeniería y competitividad*, vol. 16, no. 2, pp. 211–223, 2014.
- [50] A. Hasib, A. Jaouad, M. Mahrouz, and M. Khouiti, "HPLC determination of organic acids in Moroccan apricot," *CYTA Journal of Food*, 2002.
- [51] A. Etixias, J. Font, A. Foruny, J. Giralt, A. Fabregat, and F. Stüber, "Kinetic modelling of catalytic wet air oxidation of phenol by simulated annealing," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 33, no. 2, pp. 175–190, 2001.
- [52] J. Jang, B. Dempsy, and W. Burgos, "Solubility of hematite revisited: effects of hydration," *Environmental Science & Technology*, vol. 41, no. 21, pp. 7303–7308, 2007.
- [53] J. Amigó, "Caracterización de la degradación de sulfametazina mediante foto-fenton (POA's)," Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Catalunya, España, 2008.
- [54] H. Lund and M. Batzer, *Organic Electrochemistry: An*



Introduction and a Guide, 3rd ed. New York: Marcel Dekker Inc, 1991.

- [55] X. Y. Li, Y. H. Cui, Y. J. Feng, Z. M. Xie, and J. D. Gu, "Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes," *Water research*, vol. 39, no. 10, pp. 1972–1981, 2005.
- [56] T. Oñez-Hanci and I. Arslan-Alanon, "Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol," *Chemical Engineering Journal*, vol. 224, pp. 10–16, 2013.
- [57] J. Zazo, J. Casas, A. Mohedano, M. Gilarranz, and J. Rodríguez, "Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent," *Environmental science & technology*, vol. 39, no. 23, pp. 9295–9302, 2005.
- [58] A. Samos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodríguez, and F. García-Ochoa, "Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 39, no. 2, pp. 97–113, 2002.
- [59] H. R. Devlin and I. J. Harris, "Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen," *Industrial & engineering chemistry fundamentals*, 1984.
- [60] X. Li, Y. Cui, Y. Feng, Z. Xie, and J. Gu, "Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes," *Water research*, vol. 39, no. 10, pp. 1972–1981, 2005.
- [61] L. Pernía, "Aplicabilidad del percarbonato de sodio obtenido de un proceso ambiental en la oxidación de fenol en fase acuosa," Trabajo especial de grado, Magister Scientiarum en Ingeniería Sanitaria Mención Calidad de Agua, Universidad Central de Venezuela, 2019.

APÉNDICE DE DIVULGACIÓN DE RESULTADOS 4



Evaluación del Lodo Rojo Activado como Catalizador Heterogéneo en Procesos de Oxidación Avanzada con Radiación Solar para la Degradación de Aguas Agrias Petroleras.

Evaluation of activated red mud as a heterogeneous catalyst in advanced oxidation processes with solar radiation for the degradation of petroleum sour waters.

Presentación: 22/05/2020

Aprobación: 28/09/2020

Guillermo Centeno-Bordones <https://orcid.org/0009-0001-5015-0764>

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

gcenteno1@uc.edu.ve

guillermocenteno15@hotmail.com

Ygmar Jiménez

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

ygmarjimenez@gmail.com.

Resumen

Se estudió el potencial catalítico de los lodos rojos activados en la degradación de efluentes (aguas agrias) provenientes del proceso de mejoramiento de crudos pesados y extrapesados tratados mediante procesos de oxidación avanzada utilizando radiación solar. Se aplicó un diseño de experimentos factorial 2^2 con dos puntos al centro. Se emplearon técnicas analíticas para la evaluación del efluente como: DQO, TPH, Conductividad, pH, concentración de sulfuros, concentración de sulfatos, cloruros, ICP-MS e IC. Para la identificación de compuesto orgánicos se aplicó una microextracción es fase sólida y análisis por GC-MS. Los sólidos se analizaron mediante DRX, FTIR, y LECO carbono/azufre. El POA permitió obtener resultados de la disminución de la DQO en un 88,95% y de TPH en 100%, logrando también disminuir la concentración de sulfuro en un 99,99%. Se concluyó que la reacción se realiza

vía catálisis heterogénea y que la sorción de carbono en el catalizador es menor al 0,2 %.

Palabras Claves: Lodo rojo; aguas agrias petroleras; Procesos de oxidación avanzada; Sulfuro; Sulfato

Abstract

The catalytic potential of activated red mud in the degradation of effluents (sour waters) was studied from the improvement process of heavy and extra-heavy crudes treated by advanced oxidation processes using solar radiation. A factorial experiment design 2^2 with two points to the center was applied. Analytical techniques were used to the effluent to evaluate parameters such as: COD, TPH, Conductivity, pH, concentration of sulphides, concentration of sulfates, chlorides, ICP-MS and IC. For the identification of organic compounds, a solid phase microextraction was applied and then a GC-MS. The solids were analyzed by XRD, FTIR, and carbon / sulfur LECO. The POA allowed obtaining results in the reduction of COD by 88.95% and TPH by 100%, also reducing the sulfur concentration by 99.99%. It was concluded that the reaction is carried out for heterogeneous catalysis and that the carbon absorption in the catalyst is less than 0.2%.

Keywords : Red mud; petroleum sour water; Advanced oxidation processes; Sulfide; Sulfate

INTRODUCCIÓN

Los efluentes de refinación petrolera como las aguas agrias o amargas, se producen en las diferentes etapas del mejoramiento de crudos pesados y extrapesado y su refinación, donde el vapor de agua es utilizado en diferentes tratamientos de crudos como: craqueo catalítico, coquificación retardada, viscoreducción o hidrotratamiento (Naranjo y Lara, 2013; Noguera et al. 2012). El vapor es condensado en presencia de hidrocarburos, de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y amoníaco (NH_3), por lo que estos compuestos son sorbidos en el agua, generando un problema de envergadura en las plantas de tratamiento de aguas residuales, debido a que contienen compuestos orgánicos azufrados, nitrogenados, cetonas, aromáticos y compuestos alifáticos, haciendo de estas aguas una muestra compleja (Noguera y Lara, 2013). Los mejoradores experimentales de crudos pesados y extrapesados de Petróleos de Venezuela, S.A (PDVSA) generan una gran cantidad de este tipo de agua, la cual no cumple con las condiciones paramétricas nacionales para ser vertida en los efluentes de la empresa y ser tratados en las plantas de aguas residuales convencionales, lo que genera un problema logístico y ambiental para la organización, siendo estas almacenadas mientras se busca un tratamiento efectivo para su disposición final. Para el tratamiento de estas aguas se propone utilizar técnicas de química verde que permiten reducir o eliminar las sustancias peligrosas contenidas en estas aguas, a través de otro residuo o desecho industrial como los lodos rojos que pueden ser utilizados como catalizador fotoquímico.

Los lodos rojos se originan del residuo insoluble de la extracción de alúmina mediante el proceso Bayer. Este desecho industrial, está mayormente constituido por una mezcla de óxidos e hidróxidos de hierro, aluminio, titanio, cuarzo, con cantidades menores de arcillas, y otros minerales (Arteaga 2015., Centeno-Bordones et al. 2020). Según el decreto 2635 de la legislación Venezolana (1998), los lodos rojos son considerados desechos peligrosos,

tóxicos y corrosivos. El lodo rojo se produce en las industrias básicas de Guayana, como la Corporación Venezolana de Guayana - Bauxilum (CVG-Bauxilum). En Venezuela, desde 1983 al 2000, CVG-Bauxilum tuvo una producción de 14 millones de toneladas de lodos rojos, según Galarraga (2002). 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 terminan depositados en las lagunas próximas al río Orinoco, en una proporción anual de un millón de toneladas de lodos rojos, un cuarto de millón de toneladas de arena roja y dos millones de metros cúbicos de líquidos cáusticos (denominado licor cáustico), según datos proporcionados por el Centro Nacional de Tecnología Química (2012). Siendo estos desechos de la industria metalúrgica un problema ambiental para el ecosistema del Río Orinoco.

Bhatnagar et al. (2011), reportan que 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 (Li, 2011; Liu et al. 2013). Esto daría valor agregado a un pasivo ambiental, que afecta a ecosistemas completos de la Orinoquia Venezolana. De acuerdo a esto y a las propiedades fisicoquímicas del material, los lodos rojos pueden aplicarse para el tratamiento de aguas contaminadas mediante los procesos de oxidación avanzada.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son técnicas que están basadas en la oxidación química o fotoquímica de contaminantes recalcitrantes, que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, fundamentalmente el radical hidroxilo OH^\bullet especie de gran poder oxidante debido a su elevado potencial óxido-reductor (2,80 V), superado solo por el flúor (Centeno-Bordones y Jiménez, 2018; Clemente, 2010). Los POA vía reacción química son aquellos que se realizan sin la presencia de radiación como Fenton (Fe^{2+}) y Fenton-Like (Fe^{0}). 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 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{0}/\text{UV}$) y fotocatalisis (TiO_2). La radiación también se puede aplicar mediante la exposición a la luz solar, aprovechando así la radiación UV y la visible que proporciona el espectro solar, disminuyendo de esta manera costos asociados a equipos y energía requeridos por las lámparas UV.

Al mismo tiempo los POA fotoquímicos involucran a los fotocatalizadores, que pueden ser definidos como unas sustancias que aceleran las reacciones mediante la acción directa de una fuente de emisión de radiación UV-visible (Garcés-Giraldo et al. 2004). En el caso de los fotocatalizadores, se emplean comúnmente semiconductores (sólidos tipo óxido en suspensión acuosa o gaseosa). Existen múltiples de estos catalizadores fotosensibles tales como: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 y MnO entre otros (Pereira y Oliveira, 2012). La reacción catalítica de los semiconductores involucra la absorción de luz ultravioleta por parte del sólido, realizando una óxido-reducción y generando un par electrón-hueco ($e^- - h^+$) y la consecutiva formación de radicales oxhidrilo (OH^\bullet) y superóxido (O_2^\bullet) para la degradación y mineralización de las sustancias orgánicas presentes en el agua (Centeno-Bordones y Jiménez, 2018).

En esta investigación se estudió el potencial catalítico de los lodos rojos activados para la degradación de efluentes petroleros (aguas agrias), provenientes del proceso de mejoramiento

de crudo pesado y extrapesado mediante un proceso de oxidación avanzada solar, aprovechando las potencialidades en energía solar que posee el país. El poder de mineralización no selectiva que posee la oxidación avanzada fotoquímica y este material de desecho, se convierten en una posible alternativa para el tratamiento de aguas residuales petroleras.

MATERIALES Y MÉTODOS

Diseño de experimentos

La investigación se desarrolló a través de un diseño de experimentos (DDE) del tipo factorial 2^2 con dos puntos al centro, utilizando el proceso de oxidación fotoquímica con una duración de 4 h de exposición solar, teniendo como variable de respuesta la concentración de la DQO, y como factores de entrada: a.- Cantidad de catalizador (Iodo rojo neutralizado con salmuera y calcinado LRS400), b.- Cantidad de peróxido de hidrógeno al 30% (grado analítico marca Eka Nobel). En la Tabla 1 se observan los factores de entrada, los niveles y las codificaciones que toman las variables en el DDE. Los datos experimentales fueron analizados con el programa estadístico Statgraphic Centurion XVI, versión libre. Los cálculos realizados mediante éste programa se hicieron utilizando un nivel de confianza del 95%.

FACTORES	NIVELES Y CODIFICACIÓN	VARIABLE DE RESPUESTA
Cantidad de catalizador (LRS400)	6 g/L (-1) 7 g/L (0) 8 g/L (1)	Demanda Química de Oxígeno (DQO)
Peróxido de hidrógeno al 30%	66,66 g/L (-1) 80 g/L (0) 100 g/L (1)	

Tabla 1: Factores, niveles y codificación del diseño de experimento factorial 2^2 con dos puntos al centro para la fotodegradación de agua agría.

Reacción de Oxidación Avanzada

El proceso de oxidación avanzada se llevó a cabo en un balón de tres bocas de volumen 250 mL (vidrio borosilicato), conectado a un embudo de adición para la dosificación de peróxido de hidrógeno al 30% según la metodología utilizada por Yamal et al. (2013), 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), el montaje experimental se desarrolló según la configuración propuesta por Ramos, y Jiménez (2016) (Figura 1). Al término de las reacciones, se filtró la mezcla final para separar el catalizador, y luego se neutralizó utilizando hidróxido de sodio al 20% (Sigma Aldrich). El tiempo de la reacción fue de 4 h, considerando el intervalo de tiempo del 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. La medición de la radiación solar (Wh/m^2) se realizó mediante un pirómetro ISO First Class marca Climatronics Corporation.



Fig.1: Configuración del montaje experimental para el estudio del proceso de oxidación avanzada utilizando radiación solar y lodos rojos tratados como catalizador.

Caracterización post-reacción

El proceso de caracterización del agua tratada se inició midiendo el pH a través de un pHmetro digital Orión 330 Thermo. La conductividad se midió mediante un multiparametro WTW Tetracon 325 Cond 197i. La 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) Sitelab:EDRO:16 descrita por la EPA 8015,2000. La concentración de cloruros se midió a través de la técnica argentométrica según el Standard Methods 4500 Cl-B, (1995). 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) 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 midió utilizando la técnica de estandarización del Na₂S marca Avantor VWR al 98%, y se realizó bajo la norma ASTM D 4658-03. Se empleó 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 sulfatos en el agua agria se realizó mediante el método HACH 8051-SulfaVer4-Method USEPA 375.4. En el agua agria fototratada se midió la concentración de sulfatos y se identificaron los iones generados para los mejores resultados mediante un Cromatógrafo Iónico (IC) Professional 850 de Metrohm con sistema de ultrafiltración, y un detector de conductividad en supresión química secuencial con detector amperométrico de pulsos (PAD).

La determinación de las especies orgánicas se realizó mediante cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS) para especies orgánicas complejas, por lo que se requirió de un tratamiento previo de la muestra para eliminar la fase acuosa, y para ello se aplicó una microextracción en 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), 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.

Caracterización del catalizador gastado y sólidos generados

La caracterización del catalizador gastado se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), con un difractómetro PANalytical modelo X'pert PRO. La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se llevó a cabo mediante un equipo FTIR Spectrometer Frontier, Perkin-Elmer. La determinación de Carbono elemental se realizó con un equipo LECO serie CS844 carbono/azufre analizador.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El diseño experimental permitió obtener 6 corridas que se reflejan en la Tabla 2, aplicándose para éste modelo sólo los procesos de oxidación avanzada de tipo fotoquímicos. En dicha Tabla se aprecian los datos obtenidos del DDE. Se observa que la variación del pH sufre una disminución por debajo del ajuste realizado con ácido sulfúrico; la oxidación de especies orgánicas disminuye también el pH. Por otra parte se presenta un proceso no fotoquímico Fenton-Like con las condiciones de la corrida 4, y la repetición de la corrida 4.

Reacción de Oxidación Avanzada y su efecto en el efluente

En la Tabla 2 se observa que 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 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 procesos de oxidación avanzada solar utilizando como catalizador el lodo rojo. Éste efecto catalítico se puede observar con la disminución de la concentración de hidrocarburos totales de petróleo presentes en la muestra, lográndose reducir la concentración a 0,00 mg/L teniendo una efectividad de la fotoxidación en 100%. Es importante mencionar, que en los procesos de oxidación avanzada de tipo solar utilizando lodo rojo neutralizado con salmuera y calcinado (LRS400) como catalizador, se aplican dos técnicas fotoquímicas consecutivas como fotoFenton-like y fotocatalisis con semiconductores como el óxido de titanio y óxido de manganeso (Centeno-Bordones y Jiménez, 2018). El lodo rojo se presenta como un catalizador sinérgico del cual se extrae todo su potencial catalítico evidenciado en los resultados obtenidos en los diseños de experimentos aplicados. Este material de desecho de la industria metalúrgica puede ser recuperado y activado para aplicaciones catalíticas en los procesos de oxidación avanzada, con un éxito importante en la degradación y mineralización de aguas agrías con alto contenido de DQO.

Corridas y códigos	pH inicial ± 0,01	pH final ± 0,01	Conduct µS/Cm ± 0,1	[H2O2] g/L ± 0,01	DQO ±1,00 ppm	Reducción de la DQO ± 0,01 %	TPH ± 0,001 ppm	Reducción de los TPH ± 0,01 %	Relación DQO [H ₂ O ₂]
Agua agria	10,5	-	2,80	-	18100	-	99,99	-	-
1 (-1,-1)	2,05	1,60	62,9	17,60	2300	87,29	0,040	99,95	1:0,97
2 (-1,1)	2,08	1,59	59,3	22,01	2500	86,18	0,080	99,91	1: 1,21
3 (1,-1)	2,00	1,66	64,3	14,67	2300	87,29	0,000	100,00	1: 0,81
4(1,1)	1,99	1,60	64,5	18,99	2000	88,95	0,000	100,00	1:1,04
5(0,0)	2,08	1,62	63,7	17,69	2300	87,29	0,000	100,00	1: 0,97
6(0,0)	2,06	1,60	63,8	17,51	2200	86,18	0,000	100,00	1:0,96
Fenton-Like 4	2,04	2,50	32,4	38,87	3500	80,66	0,078	99,92	1:2,14
Rep (4)	2,03	1,73	64,7	18,76	1900	89,50	0,000	100,00	1:1,2

Tabla 2: Diseño de Experimento factorial 2² con dos puntos al centro para la degradación del agua agria en POA con lodo rojo como catalizador utilizando radiación solar.

La reacción no fotoquímica se llevó a cabo para determinar el efecto de la radiación solar y cómo este factor influye en el proceso de oxidación, en la reacción Fenton-Like bajo las condiciones de la corrida 4. Se obtuvo la degradación del 80,66 % de la DQO y 99,92% de la TPH, resultando que el proceso de oxidación de tipo no fotoquímico es igualmente efectivo en la degradación y mineralización de la materia orgánica e inorgánica presente en agua agria petrolera, logrando mejores resultados que los obtenidos por Rubio-Clemente et al. (2014) utilizando un catalizador comercial.

Cuando se analizan las relaciones de DQO:H₂O₂ aplicadas en el diseño, se puede observar que en la corrida 4 dicha relación es inicialmente de 1:5,5 lo cual corresponde con lo expresado por Guimarães et al. (2012) en un estudio de aguas agrias brasileñas. En las relaciones DQO:H₂O₂ remanentes se puede ver (en la última columna de la Tabla 2) que la cantidad de peróxido de hidrógeno en las reacciones es baja, debido al consumo de éste reactivo durante el inicio de la reacción, coincidiendo con la etapa de mayor producción de radicales libres por la activación del catalizador y la fotólisis solar del peróxido de hidrógeno (Marquez,2015).

El montaje experimental permitió obtener valores bajos para la DQO y TPH, lo cual implica que el diseño de experimento aplicado tuvo su mejor resultado en la corrida 4 (Tabla 2). Esto se debe a que la aplicación de los procesos de oxidación avanzada solar, utilizando como catalizador el lodo rojo tiene efectos importantes en la reducción de la materia orgánica contenida en la muestra. Según Jang et al. (2007) 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 permitiendo dar lugar a la reacción fotoFenton-like (Centeno-Bordones y Jiménez, 2018), logrando que se forme una especie compleja que tiene una absorbancia en el espectro electromagnético visible alrededor de 580 nm (Ramos, y Jiménez, 2016).

Adicionalmente, el lodo rojo neutralizado con salmuera y calcinado a 400 °C 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 la anatasa, y 260-290 nm para la hematita, ocurriendo así la óxido-reducción del peróxido de hidrógeno en medio acuoso (Garcés-Giraldo et al. 2004 ; Centeno-Bordones y Jiménez, 2018). Esta diversidad de especies fotosensibles que absorben a diferentes longitudes de ondas del espectro electromagnético, es el motivo por el cual se realizaron las reacciones utilizando radiación solar. La radiación solar en las zonas de los Altos Mirandinos (1316 msnm) fue de 1932 W/m², lo que implica que la cantidad de energía en forma de radiación en la zona este estimada en 5,1 Kw/m2día. Representando estos datos las excelentes condiciones para el aprovechamiento de energía solar como fuente alternativa en aplicaciones fotoquímicas.

Análisis del Diseño de experimento

Desde el punto de vista del análisis estadístico, el R-Cuadrado es de 95,625 %, explicando en esta proporción la variabilidad de los datos de la DQO. El estadístico R-cuadrado ajustado, que es adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es de 89,062 % por lo que se puede decir que el diseño de experimento se ajusta en un 89% al modelo matemático factorial 2ⁿ con dos puntos al centro. 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 % (en Figura 2, se observa que dos barras sobrepasan la línea de significancia). Para este análisis estadístico se determinaron los supuestos de la ANOVA como la normalidad mediante el test de Shapiro-Wilk, arrojando 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. Por lo que el modelo estadístico aplicado cumple con los supuestos de la ANOVA.

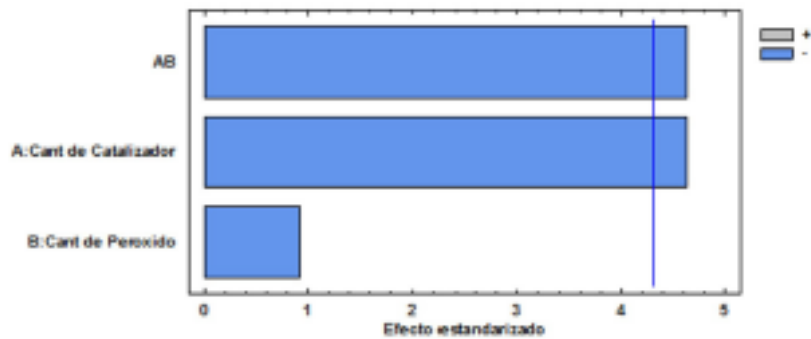


Fig. 2: Diagrama de Pareto estandarizado para DQO para el DOE.

En la Figura 2 se observa el diagrama de Pareto para el análisis de varianza (ANOVA)

aplicado al DDE. El ANOVA prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental (Gutiérrez y De la Vara, 2008). En el diagrama se pueden observar las variables de entrada escogidas: cantidad de catalizador (A) y cantidad de peróxido de hidrógeno (B), bajo condiciones experimentales codificadas en la Tabla 2. Luego de someter los datos al análisis estadístico ANOVA (Figura 2), se obtuvo que el efecto doble de las variables es significativo debido a que sobrepasa la línea de significancia estadística, por lo que se puede decir que ambos factores influyen en la variable de respuesta (DQO). También se puede observar que la cantidad de catalizador es significativa y tiene efecto directo sobre la variable de respuesta, caso que no ocurre con la cantidad de peróxido de hidrógeno, para este diseño experimental.

En la Figura 3 se puede ver la superficie de respuesta estimada de la variable de la DQO, a partir de los datos obtenidos de la Tabla 2. Se observa como resultado una curvatura de la superficie típica de los DDE con puntos al centro, resultando la mejor región experimental el vértice más bajo de la red. Para la variable cantidad de peróxido, una mayor cantidad (código 1) es el valor de la mejor región de reducción para la respuesta de la DQO, al igual que para la variable cantidad de catalizador. Lo anterior permite sugerir, que los valores tomados por estos códigos experimentales (1,1), son los mejores niveles para la disminución significativa de la variable de respuesta analizada.

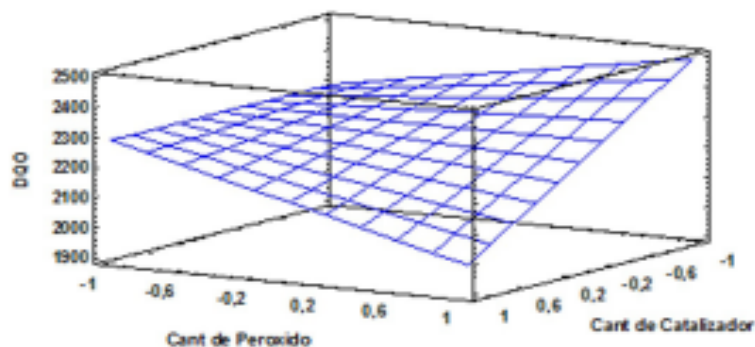


Fig. 3: Superficie de respuesta estimada DQO para el DDE.

Metales y especies de azufre presentes en el agua agria fototratada

En la Tabla 3 se observa la cantidad de metales presentes que fueron determinados mediante ICP en el agua agria tratada mediante POA solar, donde se observó que la concentración de los metales de transición como el níquel, vanadio, molibdeno y cobre es de 1 ppm. Adicionalmente se observaron metales característicos asociados al petróleo venezolano de la faja petrolífera del Orinoco (FPO) como el vanadio, manganeso e hierro (González y Núñez, 2008). También se determinó que existe una cantidad de metales alcalinos y alcalinotérreos típicos de la litología de la zona, y de la composición de sales presentes en las aguas

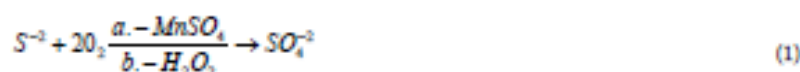
connatas como el potasio, sodio, calcio y magnesio, tal como demostró Castro et al. (2019). La cantidad de metales presentes en los lodos rojos también realizarán su aporte en el agua tratada tal como lo afirma Centeno-Bordones et al. (2020). Entre ellos están el sodio, potasio, calcio, hierro, manganeso entre otros, lo cual pudiese explicar el incremento de algunos elementos en el agua agria tratada.

Muestra de efluente	Determinación de Metales							Determinación de especies de azufre	
	Ni, V, Mo, Cu ± 0,05 mg/L	Na ± 0,05 mg/L	K ± 0,05 mg/L	Mg ± 0,05 mg/L	Ca ± 0,05 mg/L	Fe ± 0,05 mg/L	Mn ± 0,05 mg/L	S ²⁻ ± 0,1 mg/L	SO ²⁻ ± 0,31 %
Agua agria	1	142	512	3,96	5,26	1	1	24000	1,19
FQ(4)	1	311	540	4,77	120	56	45	< 1	3,69
Fenton-Like 4	1	149	594	3,99	72,80	63	55,20	< 1	2,04
Rep FQ4	1	309	539	4,85	118	57	44	< 1	3,69

Tabla 3: Metales y especies de azufre presentes en las aguas agrías tratadas.

El incremento en la cantidad de metales en el efluente tratado es debido a la lixiviación del hierro y el manganeso por la disminución del pH (1,70) en la reacción, donde la concentración de hierro pasa de 1 ppm a 56 ppm, tal y como se observa en la Tabla 3. La lixiviación de las especies antes mencionadas, incrementa la concentración a 56 ppm para el hierro y 45 para el manganeso. En la réplica del experimento los valores de lixiviación de estos metales fueron cercanos a los obtenidos en la reacción fotoquímica bajo las condiciones de la corrida 4 (FQ4). De la misma manera se tiene la comparación con la reacción Fenton-Like, en este proceso la lixiviación del hierro y el manganeso es mayor, obteniendo valores por encima a la de los procesos fotoquímicos. Esto es debido a que en los procesos fotoquímicos ocurre un efecto protector de especies complejas metal-peróxido, impidiendo la lixiviación de metales en condiciones de irradiación (Martínez et al. 2005; Ramos, 2017).

En la Tabla 3 se pueden observar las especies de azufre presentes en el agua agria y en los respectivos tratamientos, evidenciándose que la concentración de sulfatos se incrementa considerablemente y la concentración de sulfuros disminuye luego del proceso de oxidación avanzada. El petróleo de la FPO contiene azufre como especie asociada a su estructura orgánica, debido al contenido de éste compuesto en la fase inorgánica del yacimiento (roca) (Alboudwarej et al. 2006). Después del proceso de fotooxidación la reacción permitió llevar el sulfuro hasta sulfato en un 99,99 %. Esto pudo haber ocurrido directamente por acción catalítica del manganeso o por sorción de sulfuro por parte del hierro (Fe²⁺) presente en el catalizador. Esta reacción catalítica se lleva a cabo debido al contenido de manganeso en el lodo rojo, que al ajustar el pH con ácido sulfúrico, permite la reacción con este, para formar sulfato de manganeso, una especie promotora altamente probada para la oxidación de sulfuros en la industria minera (Salas, 2005). Por su parte la presencia de peróxido de hidrógeno en el medio proporciona un alto contenido de oxígeno que también permite llevar a cabo la reacción de oxidación inorgánica del azufre (Ecuación 1). El aporte de la fase orgánica al contenido de sulfatos se debe a que el azufre se encuentra enlazado a la matriz del hidrocarburo, bajo la forma de sulfuros, disulfuros, tioles y tiofenos simples y complejos, que son oxidados bajo estas condiciones experimentales (Castro et al. 2019).



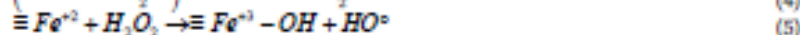
El lodo rojo activado como catalizador heterogéneo en los POA

En la Tabla 4, se observan los resultados obtenidos específicamente en la corrida 4 (FQ4), donde se pudo obtener un pH de 1,70 con una disminución de la concentración de la DQO en un 88,95 % y de la concentración de hidrocarburos totales de petróleo del 100%. Para esta corrida la concentración de peróxido remanente es de 18,99 g/L y la lixiviación del hierro en esta corrida experimental fue de 3,11%. En la reacción Fenton-like se observa que la degradación de la DQO y los TPH es menor que en los procesos fotoquímicos, permitiendo este proceso una menor generación de lixiviado, al mismo que se observa una mayor concentración de peróxido remanente en el efluente tratado.

Muestra	pH final ±0,01	DQO ±1,00 ppm	[H2O2] ± 0,01 g/L	DQO ±0,01 %	TPH ±0,001 ppm	TPH ±0,01 %	Hierro Lixiviado %
Agua agría	-	18100	-	-	99,000	-	-
FQ4	1,70	2000	18,99	88,95	0,000	100,00	3,11
Fenton-Like4	2,50	3500	38,87	80,66	0,079	99,92	3,77
Rep FQ4	1,73	1900	17,68	89,50	0,000	100,00	3,16

Tabla 4: Valores para el mejor resultado del diseño de experimento aplicado con lixiviado de hierro, réplica y Fenton-like.

Cuando se realiza la réplica de esta corrida (Rep FQ4) se obtienen valores similares a los obtenidos inicialmente con un reducción de la concentración de la DQO en 89,50% y de la TPH en 100%, demostrando que los resultados obtenidos tienen reproducibilidad, y esta propiedad también se obtuvo en los valores de lixiviación de hierro en la fotoreacción con un 3,16 %, resultando valores bajos de lixiviación de hierro. Lo anteriormente se explica debido al efecto protector por la formación de especies complejas entre el metal-peróxido de hidrogeno según Ramos (2017), Martínez et al. (2004) y Ríos-Enríquez et al. (2003). Los investigadores afirman que a mayor concentración de peróxido de hidrogeno se obtiene un menor lixiviado de hierro, ya que las especies complejas hierro-hidroperoxil previenen la lixiviación fotoinducida por la radiación UV-visible. Este análisis estaría sustentado por Martínez et al. (2004) y Ramos (2017) mediante las ecuaciones de la (2) hasta la (5):



En las ecuaciones 2 a la 5, se puede apreciar que en las reacciones llevadas a cabo en presencia de Fe^{2+} y peróxido de hidrógeno, la lixiviación de hierro muestra una tendencia decreciente cuando aumenta la concentración de oxidante (Martínez et al. 2004).

Este comportamiento de menor lixiviación de metales para condiciones oxidantes más fuertes parece ser diferente al que muestra el Fenton-like heterogéneo, que en reacciones de condiciones semejantes a las reacciones fotoquímicas en el que se observó una mayor lixiviación a altas concentraciones de peróxido (Martínez et al. 2004). La descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno sobre los óxidos de hierro se basa en la formación de especies complejas de peróxido con sitios activos de Fe^{3+} en el superficie del catalizador después de una serie de reacciones en las que este complejo de superficie metálica sufre diferentes estados electrónicamente excitados que permiten la disociación en el radical peróxido, (Lin y Gurol, 1998).

Según la Ecuación 5, los sitios reducidos de hierro pueden reaccionar con peróxido de hidrógeno para regenerar los sitios de hierro oxidados nuevamente. A partir de este mecanismo, la disminución general de la lixiviación de hierro para altas concentraciones de oxidantes podría ser atribuido al efecto de blindaje del metal circundante formando especies complejas de H_2O_2 que evitan la lixiviación fotoinducida fenómeno por irradiación UV-vis. Los autores Ríos-Enríquez et al. (2003) también han propuesto la hipótesis de lixiviación de Fe^{2+} a partir de catalizadores que contienen Fe^{3+} como resultado de la reducción fotoquímica de las especies de Fe^{3+} acumuladas en la fase acuosa a menos que se vuelve a oxidar por un exceso de peróxido de hidrógeno.

Sorción de carbono elemental del lodo rojo activado

En la Tabla 5 se observan las concentraciones de carbono elemental que contiene el catalizador, que consiste en lodo rojo neutralizado y calcinado (LRS400) empleado para los procesos de oxidación avanzada utilizando radiación solar. Este material de desecho de la industria metalúrgica activado tiene la capacidad de comportarse como un catalizador con actividad fotoquímica y fotocatalítica debido a que contiene especies de óxido férrico, óxido de titanio y óxido de manganeso que tienen comprobada actividad catalítica (Centeno-Bordones et al. 2020). Según autores como Bathnagar et al. (2011), el material descrito puede comportarse como un sorbente de metales pesados, compuestos orgánicos e inorgánicos. En la Tabla 5 se aprecia el contenido de carbono elemental en el catalizador de lodo rojo activado (LRS400), arrojando valores que confirman la presencia de carbono con una concentración de 0,433 % en peso. La presencia de carbonos puede deberse a la cantidad de carbonato presente en la cancrinita de tipo sodalita en el catalizador LRS400 determinada mediante el análisis de difracción de rayos X del material reportado por Centeno-Bordones et al. (2020).

Muestra de Catalizador	Carbono elemental ± 0,002 ppm	Carbono sorbida ± 0,002 ppm	DQO por sorción de carbono ± 0,001 %
LRS400	0,433	-	-
FQ4	0,985	33,12	0,132
Fenton-like4	0,995	33,72	0,186
Rep FQ4	0,859	25,56	0,141

Tabla 5: Determinación de la concentración de carbono elemental en el catalizador lodo rojo LRS 400 antes de la reacción y gastado en el proceso de oxidación.

En el catalizador gastado en la corrida numero 4 (FQ4) se puede apreciar cómo se eleva la concentración de carbono hasta 0,985 ppm en el catalizador usado, elevando su concentración de carbono sorbida en el catalizador hasta 33,12 ppm, representando este valor una reducción de 0,182 % en la DQO. Cuando se realiza la repetición de esta determinación se evidencia que la sorción de carbono en el catalizador fue de 25,56 ppm representando una reducción de la DQO de 0,141 %. El proceso de oxidación avanzada de tipo no fotoquímico como el Fenton-like, permitió una sorción de carbono de 33,72 ppm, siendo este el proceso que facilitó la mayor sorción de este elemento en el material. Sin embargo el aporte en la reducción de la DQO del agua agria por esta vía fue de 0,186 %. Estos datos evidencian que la neutralización y la activación térmica del lodo rojo permiten funcionalizar el material potenciando su capacidad catalítica debido a la reconfiguración de especies activas en la superficie del catalizador y a la formación de complejos fotoactivos que permiten la generación de radicales en el medio (Gupta et al. 2003 ; Folgoso, 2015) .

Especies generadas en el proceso de oxidación avanzada aplicado a las aguas agrías petroleras

En la Tabla 6 se pudo identificar las especies orgánicas resultantes de la reacción Fenton-like, encontrándose fenol y alcoholes debido a la oxidación incompleta de las especies presentes en el agua agria (Montes, 2014), debido a que en las reacciones Fenton-like la generación de radicales libres es menor que en los procesos fotoquímicos. También se puede observar en la Tabla la identificación del azufre elemental formado a partir del sulfuro férrico en medio ácido, debido posiblemente a la sorción del azufre en el catalizador, lo cual se ve favorecido por las condiciones del medio para la generación de sulfato ferroso y azufre elemental (Hinojosa, 2002).

Procedencia de la muestra	Grupo Funcional	Compuestos	Tiempo de Retención (min)	Coincidencia Espectral
Fenton-Like4	Aromáticos	Fenol	2,715	81
	Alcoholes	Metanol	0,687	90
	Ácidos Carboxílicos	Ácido Acético	0,806	91
	Inorgánicos	Azufre (S8)	17,430	88
	Nitrogenado	Octahidroindolizina	1,998	-
Fotoquímica(4)	Carbonilo	2,5-Hexanodiona	1,731	91
	Ácidos Carboxílicos	Ácido propanoico	0,918	86
		Ácido Acético	0,812	94
	Nitrogenado	Octahidroindolizina	1,997	-

Tabla 6: Determinación de compuestos orgánicos en mezclas complejas por GC/MS para muestras de oxidación avanzada fotoquímica y no fotoquímica.

En la Tabla 6 se observa que las reacciones fotoquímicas fueron eficientes en la oxidación de las especies orgánicas a carbonilo y a ácidos carboxílicos, logrando de esta manera transformar las especies presentes en la muestra en materia orgánica degradable y minerarizable para el tiempo de reacción diseñado (Vieira et al. 2016; Poyatos et al. 2010). Adicionalmente se pudo observar en la Tabla 6 que hay una especie que comparte las tres reacciones, con

respecto a las especies nitrogenadas presentes en las muestras. Éste compuesto es la octahidroindolizina (γ -coniceína), el cual pudo haberse formado a partir de la oxidación de una especie orgánica nitrogenada (aminocetona) mediante la vía de fotociclización reductiva (Hjelmgard et al. 2007). Otra ruta para el cierre del anillo de la aminocetona es mediante la técnica metátesis de cierre de anillo carbonilo-olefina catalizada mediante cloruro férrico u óxido de titanio en presencia de 1,2-dicloroetano a bajas temperaturas (temperatura alcanzada durante la refrigeración de la muestra), pudiendo alcanzar condiciones para formar el compuesto (Ma et al. 2016).

Caracterización del catalizador original, gastado y sólidos generados durante la fotoreacción

Los resultados obtenidos del análisis de difracción de rayos X para las muestras del catalizador original (línea inferior color rojo) se observan en la Figura 4, notándose que las estructuras cristalinas predominantes son el cuarzo, hematita, bohemita y la anatasa, también se identificó la presencia de otras especies como la cancrinita tipo sodalita (Arteaga, 2015; Saputra et al. 2012). Entre las principales especies cristalinas identificadas para el lodo rojo generado por CVG Bauxilum neutralizado y calcinado a 400 °C (LRS400, línea inferior de color rojo), se encuentra el cuarzo SiO_2 (COD: 01-087-2096), hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (COD: 01-076-4579), anatasa TiO_2 (COD: 01-075-2547), cancrinita $\text{Na}_4(\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{20})(\text{CO}_3)(3\text{H}_2\text{O})$ (COD: 01-089-9099) y bohemita $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ (COD: 01-073-9095). Se puede observar que las especies que presentaron mayor señal en el difractograma fueron aquellas que contienen aluminio en su estructura cristalina como la bohemita, evidenciando el contenido de aluminio en las muestras estudiadas, otro de los componentes mayoritarios de los lodos rojos es la hematita (Fe_2O_3), (Centeno-Bordones et al. 2020).

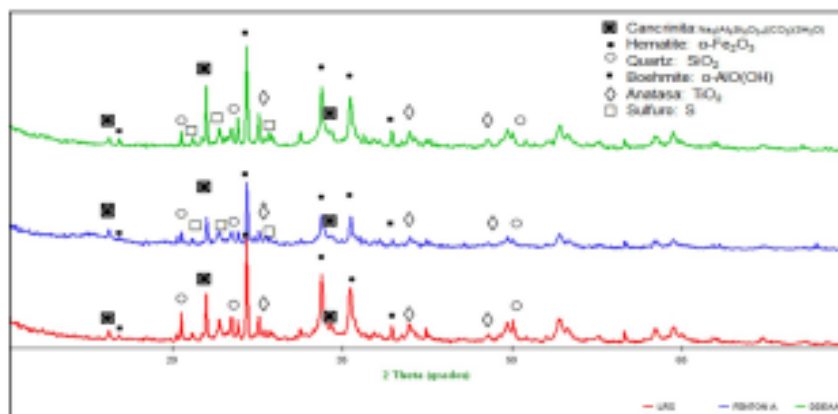


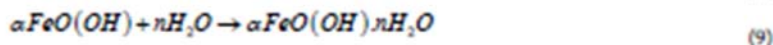
Fig. 4: Composición mineralógica mediante difracción de rayos X del catalizador lodo rojo LRS400 (difractograma inferior); Fenton-Like, (difractograma central) se refiere al catalizador lodo rojo gastado mediante la técnica no fotoquímica (Fenton-Like 4); Oxidación Fotoquímica (difractograma superior) catalizador gastado en el proceso de oxidación avanzada utilizando radiación solar (FQ4).

En la Figura 4, se observa en difractograma central (color azul) el catalizador gastado mediante la técnica de oxidación Fenton-like, y en difractograma superior (color verde) que las especies cristalinas presentes en el catalizador no sufren ninguna modificación debido a las condiciones de los POA sin radiación y con radiación solar, lo que sí se evidencia en estos materiales gastados son las señales correspondiente al Sulfuro (COD: 04-012-7311). Esto podría deberse a que una parte del contenido de H_2S disuelto que contiene el agua agria del mejoramiento de crudos venezolanos, es sorbido por el catalizador debido a sus características químicas de alta reactividad y afinidad electrónica a un pH 2, cuando la densidad de cargas positivas es mayor, permitiendo la afinidad con especies cargadas negativamente a este pH como los sulfuros en el medio acuoso (Araujo y Vázquez, 2015). La remoción del sulfuro de hidrógeno (H_2S) puede ser a través de la adsorción, donde los materiales utilizados deben contener óxidos, óxidos hidratados o hidróxido de hierro. Los materiales utilizados fueron el Fe_2O_3 y el hidróxido de hierro $Fe(OH)_3$ en la superficie hidratada del catalizador, los cuales capturan el sulfuro de hidrógeno, formando sulfuro de hierro y agua, ecuaciones (6) y (7). Las reacciones de formación del sulfuro de hierro para el óxido son ligeramente endotérmicas, por lo que la temperatura del ambiente es suficiente para hacer posible la reacción de desulfuración (Torres-Calderón et al. 2020).



Durante el proceso de neutralización del agua agria tratada por POA fotoquímico se genera un sólido vitro-brillante de color pardo, identificado como óxido de hierro trihidratado ($2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$) en fase amorfa (García-Murillo 1994). Este material se forma debido a la lixiviación del hierro del catalizador a pH 2, conduciendo a una acumulación de Fe en la solución. El Fe^{3+} comienza a precipitar en el proceso de neutralización, cuando el pH es cercano a 3, formando oxihidróxido de hierro (Zhang et al. 2019; Salgado et al. 2013).

La formación del lodo férrico ocurre como resultado del proceso de hidroxilación de la hematita (grupo espacial romboédrico) que en proceso de hidratación se produce la formación de los grupos OH en la estructura y su posterior transformación estructural a la fase goethita (grupo espacial ortorrómbico). Las Ecuaciones (8) y (9) describen la hidroxilación de la fase cristalina goethita y la fase amorfa limonita, respectivamente (Palacios et al. 2012).



Una de las ventajas que tienen los POA fotoquímicos de tipo heterogéneo, es la baja lixiviación del hierro, afectando lo menos posible el ciclo fotoredox $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$. Presentando una baja producción de limonita, permitiendo la eficiencia en la generación de radicales libres para la oxidación de los contaminantes orgánicos e inorgánicos, garantizando la estabilidad del catalizador y su reutilización (Zhang et al. 2019; Ganiyu et al. 2018).

En la Figura 5 se presentan los espectros infrarrojos de los sólidos estudiados, El espectro de color negro (segunda espectro descendente) representa el catalizador original de lodo

rojo utilizado (LRS400), coincidiendo con las bandas reportadas por Centeno-Bordones et al. (2020). En el espectro se aprecian las bandas correspondientes a la hematita entre 470 y 540 cm^{-1} , correspondientes a las observadas a 560 y 460 cm^{-1} según Arteaga 2015; López y Linares, 2018. En la región inferior a 1000 cm^{-1} , se observan bandas correspondientes a vibraciones de tensión de Si-Al-O, posiblemente asociados a la cancrinita presente como fase cristalina detectada en el lodo rojo, estas señales tienden a solapar las señales características del enlace O-Ti-O (Arteaga 2015; López y Linares, 2018). Las bandas observadas cerca de 1406 y 1483 cm^{-1} se deben a las vibraciones del ion carbonato (Liu et al. 2011). Mientras que las bandas que aparecen a 1585 y 1600 cm^{-1} se deben a las vibraciones de flexión de la molécula de agua (Jankovic et al. 2013; Villacís-García et al. 2015; Arteaga 2015; López y Linares, 2018; Centeno-Bordones et al. 2020). En todos los espectros se presentan unas bandas en el intervalo entre 3000 y 3400 cm^{-1} , las cuales pueden atribuirse a los diferentes grupos OH solapados, en especial aquellos asociados al aluminio, así como al agua de hidratación de la cancrinita (Jankovic et al. 2013; Villacís-García et al. 2015; Arteaga 2015; López y Linares, 2018; Centeno-Bordones et al. 2020).

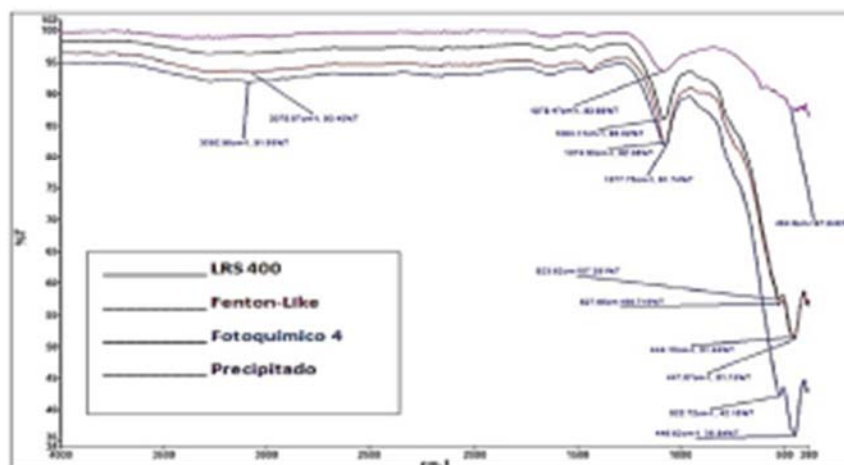


Fig. 5: Espectro infrarrojo con transformada de Fourier para los sólidos que intervienen en el proceso de oxidación avanzada. El segundo espectro descendente corresponde al catalizador LRS-400 original, el tercer espectro descendente se refiere al catalizador gastado mediante el proceso Fenton-Like, el cuarto espectro se refiere al catalizador gastado en el proceso fotoquímico de oxidación y el primer espectro superior se refiere al sólido precipitado en el proceso de neutralización.

En los espectros del sólido gastado en la reacción no fotoquímica de tipo Fenton-like de color rojo (tercer espectro descendente) y del sólido del proceso fotoquímico de color azul (cuarto espectro descendente), se puede apreciar que en el infrarrojo lejano por debajo de 400 cm^{-1} se observan algunas bandas que pudiesen ser típicas del enlace Fe-S (Inaba y Kimura, 2004). De la misma manera en los límites del infrarrojo cercano con señales entre 444 y 527 cm^{-1} , pudiéndose éstas referirse al enlace Fe-O típicos de la hematita. En esta zona

se casi en solapamiento las señales correspondientes a las especies M_2SO_4 entre 400 y 500 cm^{-1} , tales como la tenardita (Na_2SO_4), anhidrita ($CaSO_4$), arcanita (K_2SO_4), yeso hemihidratado ($CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$), yeso dihidratado ($CaSO_4 \cdot 2 H_2O$), (Vásquez- Moreno y Blanco- Valera, 1981; García- Murillo, 1994), lo cual explicaría que las líneas anteriores se expresen intensas para Fenton-Like, pero mucho más intensas y notorias para el proceso fotoquímico.

Luego se distingue la señal correspondiente a 1074 y 1077 cm^{-1} , que pudiese corresponder a los enlaces típicos de Si-Al-O, a la tensión entre O-Ti-O, al estiramiento simétrico del enlace de sulfuros S-O-R y sulfóxidos S-O, así como también del ion SO_4^{2-} (Silverstein et al. 2005). En este espectro también se ve una tenue señal alrededor de los 1400 cm^{-1} banda correspondiente al ion carbonato, o al enlace C-O (Silverstein et al. 2005). De la misma manera en el orden de los 1600 cm^{-1} se observa una señal típica de las vibraciones de flexión del agua, que puede proceder de la hidratación de algunos de los compuestos del catalizador gastado, al mismo tiempo esta señal es confirmada con una señal a 3075 y 3092 cm^{-1} típica de las bandas del OH y de agua.

Con respecto al espectro del precipitado en el proceso de neutralización del proceso de oxidación avanzada solar se pueden apreciar las señales del enlace Fe-O alrededor de 454 cm^{-1} . También se observa una señal intensa y ancha en la banda del 1078 cm^{-1} , que pudiese corresponder a los enlaces típicos de sulfóxidos S-O, sulfuros S-O-R y sulfatos, estos últimos que pudiesen precipitar debido al cambio de pH en la solución (Castillo-López y Chávez-Pozo, 2016). Por último se nota una leve señal cercana al 1600 cm^{-1} que pudiese deberse a la flexión del agua en el material y una leve señal en el orden de los 3000 cm^{-1} típica de los enlaces OH presentes en el oxihidróxido de hierro.

CONCLUSIONES

La aplicación de lodos rojos activados en los procesos de oxidación avanzada utilizando radiación solar para el tratamiento de aguas agrias provenientes del proceso de mejoramiento de crudos pesados y extrapesados, obtuvo una alta eficiencia en la oxidación de compuestos orgánicos presentes en este efluente industrial, llevándolos a la degradación y mineralización total. Adicionalmente, el tratamiento permitió la oxidación de los compuestos inorgánicos, principalmente al eliminar los sulfuros del medio acuoso y convertirlos en sulfatos con un rendimiento del 99,99 %, esto debido a la presencia de manganeso en el catalizador y su reacción con ácido sulfúrico, lo que permitió la transformación del H_2S a sulfato por la acción catalítica del sulfato de manganeso.

El diseño de experimento fotoquímico (fotoFenton-like y fotocatalisis), obtuvo excelentes rendimientos en la oxidación de la materia orgánica presente en el efluente, llegando a obtener en la mejor corrida experimental una reducción de la DQO en un 88,95 % y un 100% de reducción de TPH. El análisis de varianza determinó que las variables cantidad de catalizador y cantidad de peróxido son significativas en la reducción de la DQO, y en el análisis de la superficie de respuesta se obtuvo que los niveles experimentales (1,1) fueron los óptimos para la disminución de la materia orgánica en el agua agria. Siendo las condiciones experimentales óptimas 6 g/L de catalizador, 100 g/L de peróxido de hidrógeno al 30%, con un ajuste a pH 2 y en tiempo de reacción de 4h.

La interacción entre el hierro del catalizador y la molécula del peróxido se incrementa a

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. Obtenido de: https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/41075647/CRUDOS_PESADOS.pdf?1452693971=&response-content-disposition=inline%3B+filename%3DMAquetacion_1.pdf
- Araujo, A. G. T., Vázquez, J. A. R. (2015). Técnicas para la disminución en la concentración de ácido sulfhídrico en el biogás. *Jóvenes en la Ciencia*, 1(2), 1449-1453. Obtenido de: <http://www.jovenesenlaciencia.ugto.mx/index.php/jovenesenlaciencia/article/view/74>
- Arteaga (2015) Evaluación de catalizadores Mo/lodos rojos modificado empleando diseño de experimento para el hidrotreamiento de corrientes LCO. Trabajo especial de grado. Universidad de Carabobo.
- ASTM D 4658-03 (2002) Standard Test Method for Sulfide Ion in Water.
- ASTM D5790-95 (2012) Standard Test Method for Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry
- 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. <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.560615>
- Castillo López, V. M., Chávez Pozo, R. R. (2016). Influencia del pH y dosis de hidróxido de aluminio sobre el porcentaje de eliminación de sulfatos en agua de mina artificial mediante tratamiento por precipitación mineral. Obtenido de: <http://dspace.unitru.edu.pe/handle/UNITRU/2552>
- Castro, Y., Sánchez, D., Viloria, 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. Obtenido de: <https://www.redalyc.org/jatsRepo/707/70758484004/70758484004.pdf>
- Centeno-Bordones G, Jimenez, Y. (2018). Uso de Lodos Rojos como catalizador en los procesos de oxidación avanzada: una aproximación al estado del arte. *Tekhné*, 21(4). Obtenido de: <http://revistasenlinea.saber.ucab.edu.ve/temas/index.php/tekhne/article/view/3940>
- Centeno-Bordones, G., Jiménez, Y., y García, J. V. (2020). Caracterización fisicoquímica de los lodos rojos neutralizados y calcinados con posible actividad catalítica en procesos de oxidación avanzada. *Tekhné*, 23(1). Obtenido de : <http://revistasenlinea.saber.ucab.edu.ve/temas/index.php/tekhne/article/view/4494>
- Centro Nacional de Tecnología Química (2012) Informe de prensa: Gestión CNTQ 2012. Obtenido de: www.Cienciasguayana.com/2012/01/fonacit-destina-recursos-para.html.
- Clemente, J (2010) aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamientos y reutilización de efluentes textiles. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, España. Obtenido de: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/dctes?codigo=18128>
- Folgozo, J (2015) Utilización de lodos rojos como absorbentes. Tesis doctoral. Universidade da Coruña. España. Obtenido de: <https://ruc.udc.es/dspace/handle/2183/14828>
- Gaceta Oficial 5245 3 (1998). Decreto 2635: Normas para el control y manejo de materiales

medida que se acidifica el medio de reacción, permitiendo el acercamiento entre los sitios activos del catalizador y el peróxido para la producción de radicales oxidrilo. La disminución del pH tiene influencia en la lixiviación del hierro debido a que incrementa su concentración en el efluente tratado, obteniéndose un porcentaje de lixiviación de hierro de 3,26 % demostrando que la actividad de la reacción se lleva a cabo vía catálisis heterogénea en un 96,84%. Lo anterior se confirma en los estudios de sorción de carbono donde se comprobó que bajo las condiciones experimentales la reducción de la DQO y el TPH se debe en un 99,86% a procesos catalíticos desarrollados por el lodo rojo activado.

Las especies orgánicas identificadas en la reacción son las de mayor estado de oxidación orgánica, logrando el diseño experimental propuesto obtener especies del grupo carbonilo y ácidos carboxílicos de cadena corta, siendo estos compuestos de menor impacto ambiental, los cuales podrían ser asimilados y metabolizados por microorganismos en las plantas de tratamiento de aguas residuales.

y desechos peligrosos. Caracas, Republica de Venezuela. Obtenido de: <http://ley.tuabogado.com/leyes/normas/decreto-2635-normas-para-el-control-y-manejo-de-materiales-y-desechos-peligrosos-gaceta-5245-1998#gsc.tab=0>

Galarraga (2002) CVG-Bauxilum red mud neutralization. *Journal the materials, metals & metal society*, 23, 110-134. Obtenido de: https://jglobal.jst.go.jp/en/detail?JGLOBAL_ID=200902126325207529

Ganiyu, S. O., Zhou, M., Martínez-Huidle, C. A. (2018). Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: a critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 235, 103-129. <https://doi.org/10.1016/j.apcath.2018.04.044>

Garcés-Giraldo, I. F., Mejía-Franco, E. A., Santamaría-Arango, J. J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Obtenido de: <http://repository.lasallista.edu.co/dspace/handle/10567/195>

García- Murillo, M A (1994). Espectroscopia infrarroja de minerales. Instituto Politécnico Nacional. Ciudad de México, México. Obtenido de: <https://tesis.ipn.mx/jspui/bitstream/123456789/16863/1/25-1-12809.pdf>

González, J. L., Núñez, C. R. (2008). Mejoramiento de los crudos extra pesados Carabobo y Ayacucho mediante hidrotatamiento utilizando catalizadores CoMoS₂/y-Al₂O₃ y FeNiNbS₂ máxicos en un reactor por carga. (Tesis de Licenciatura), Universidad de Carabobo, Venezuela. Obtenido de: <http://www.riuc.bc.uc.edu.ve/handle/123456789/7326>

Guimarães, J. R., Gasparini, M. C., Maniero, M. G., y Mendes, C. G. (2012). Stripped sour water treatment by advanced oxidation processes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(9), 1680-1687.

<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532012005000031>

Gupta, V. K., Ali, I., Suhas, y Mohan, D. (2003). Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 265, 257-264. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00467-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00467-3)

Gutierrez y De la Vara (2008) Analisis y diseño de experimentos, Segunda edicion. Editorial Mc Graw Hill. Mexico.

Hinojosa, O. (2002). Oxidación de sulfuros: importante proceso de pretratamiento. *Revista Metalúrgica UTO*, 31. Obtenido de: http://www.revistasbolivianas.org.bo/sciELO.php?pid=S2078-55932002000100006&script=sci_abstract

Hjelmgaard, T., Gardette, D., Tanner, D., Aitken, D. J. (2007). Synthesis of (+)-coniceine via reductive photocyclization of dienamides: an entry to indolizidines. *Tetrahedron: Asymmetry*, 18(5), 671-678. <https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2007.03.004>

Inaba, S., Kimura, Y. (2004). Behavior of sulfur in the carbon-bearing iron oxide pellet during heating. *ISIJ international*, 44(12), 2112-2114. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.2112>

Jang, J. H., Dempsey, B. A., Burgos, W. D. (2007). Solubility of hematite revisited: Effects of hydration. *Environmental science & technology*, 41(21), 7303-7308. <https://doi.org/10.1021/es070533t>

- Jankovic, B., Smiciklas, I., Stajic-Trosic, J., Antonovic, D. (2013). Thermal characterization and kinetic analysis of non-isothermal decomposition process of Bauxite red mud. Estimation of density distribution function of the apparent activation energy. *International Journal of Mineral Processing*, 123, 46–59. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.05.003>
- 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>
- Lin, S. S., Gurol, M. D. (1998). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. *Environmental Science & Technology*, 32(10), 1417-1423. <https://doi.org/10.1021/es970648k>
- 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. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60067-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60067-9)
- Liu, X., Zhang, N., Sun, H., Zhang, J., Li, L. (2011). Structural investigation relating to the cementitious activity of bauxite residue—Red mud. *Cement and Concrete Research*, 41(8), 847-853. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.04.004>
- López, D., Linares, C. (2018). Characterization of the red mud calcined to different temperatures. *INGENIERIA UC*, 25(1), 86-92. Obtenido de : <http://servicio.bc.uc.edu.ve/ingenieria/revista/v25n1/art10.pdf>
- Ma, L., Li, W., Xi, H., Bai, X., Ma, E., Yan, X., Li, Z. (2016). FeCl₃-Catalyzed Ring-Closing Carbonyl–Olefin Metathesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(35), 10410-10413. <https://doi.org/10.1002/anie.201604349>
- Marquez, J. J. R. (2015). Viabilidad de la fotólisis del peróxido de hidrógeno (H₂O₂/UV) para la reutilización de aguas residuales industriales: aplicación a las aguas de una refinería de petróleo (Doctoral dissertation, Universidad de Cádiz). Obtenido de: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=51119>
- Martínez, F., Calleja, G., Melero, J.A., Molina, R. (2004). Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 60:181–190. <https://doi.org/10.1016/j.apcath.2005.03.004>
- Montes, M. V. (2014). Assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, PCDD/Fs, in the application of advanced oxidation processes (Doctoral dissertation, Universidad de Cantabria). Obtenido de : <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=43831>
- 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: Intevep. 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: Intevep,. Documento técnico n°: INT- 14040, 2012.
- Palacios, P. R., De Los Santos Valladares, L., Bustamante, A., González, J. C. (2012). Estudio de la deshidroxilación en el óxido férrico hidratado denominado limonita. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 78(3), 198-207. Obtenido de: <http://www.scielo.org.pe/scielo>.

php?pid=S1810-634X2012000300006&script=sci_arttext

Pereira, M., Oliveira, L., Murad, E (2012), Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions: a review, *Clay Minerals* 47, 285-302. <https://doi.org/10.1180/claymin.2012.047.3.01>

Poyatos, J. M., Muñoz, M. M., Almecija, 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(1-4), 187. Obtenido de: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-009-0065-1>

Ramos, K (2017) 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. Obtenido 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. *Saber*, 28(3): 574-582. Obtenido de: <https://www.redalyc.org/jatsRepo/4277/427750771014/427750771014.pdf>

Rios-Enriquez, M. A., Bossmann, S. H., Oliveros, E., Shahin, N., Braun, A. M., Durand-Bazua, C. (2003). A 'well-known' advanced oxidation reaction revisited. The photo-Fenton-oxidation of 4-chlorophenol and 2, 4-dichloro-phenol in a homogeneous and a heterogeneous system. Obtenido de: <https://www.osti.gov/etdweb/biblio/20475882>

Rubio-Clemente, A., Chica, E. L., Peñuela, G. A. (2014). Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico. *Ingeniería y competitividad*, 16(2), 211-223. Obtenido de: <https://revistaingenieria.univalle.edu.co/>

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. Obtenido de: <https://revistasinvestigacion.unmsm.edu.pe/index.php/quim/article/view/5152/0>

Salgado, P., Melin, V., Contreras, D., Moreno, Y., Mansilla, H. D. (2013). Fenton reaction driven by iron ligands. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 58(4), 2096-2101. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072013000400043>

Saputra, E., Muhammad, S., Sun, H., Ang, H. M., Tadé, M. O., Wang, S. (2012). Red mud and fly ash supported Co catalysts for phenol oxidation. *Catalysis Today*, 190(1), 68-72. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.10.025>

Silverstein, R. M., Webster, F., Kiemle D.(2005). *Spectrometric identification of organic compounds*. Seventh edition . Jhon Wiley and son, inc. New York, USA.

Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 4500-Cl- B. (2017). Chlorine, Iodometric method.

Torres-Calderón, S., Paucar-Palomino, M. J., Pampa-Quispe, N. B. (2020). Adsorción de sulfuro de hidrógeno del biogás mediante virutas de hierro pretratadas para su reaprovechamiento energético. *Revista de Ingeniería Hidráulica y Ambiental*, 41(1), 18-29. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.10.025>

U.S. EPA. 2014. "Method 6020B (SW-846): Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry,"

Revision 2. Washington, USA.

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

U.S. EPA 375.4 (1978) Sulfate (Turbidimetric). method determines sulfate in drinking and surface waters; domestic and industrial wastes. Approved for NPDES.

Vásquez- Moreno., Blanco- Valera (1981) Tabla de frecuencias y espectros de absorción infrarroja de compuestos relacionados con la química del cemento. Consejo Superior de Investigaciones Científicas Licencia Creative Commons 3.0. España. Obtenido de: <http://materconstrucc.revistas.csic.es/index.php/materconstrucc/article/view/1007/0>

Vieira R, Gonçalves M y Gomes L (2016) Assessment of the use of red mud as a catalyst for photodegradation of bisphenol A in wastewater treatment, wst 2016309; DOI: 10.2166/wst.2016.309.

Villacís-García, M., Ugalde-Arzate, M., Vaca-Escobar, K., Villalobos, M., Zanella, R., y Martínez-Villegas, N. (2015). Síntesis en laboratorio de goethita y ferrihidrita de tamaños de partícula controlados. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 67(3), 433-446. Obtenido de: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-33222015000300007

Yamal-Turbay, E., Jaén, E., Graells, M, y Pérez-Moya, M. (2013). Enhanced photo-Fenton process for tetracycline degradation using efficient hydrogen peroxide dosage. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 267: 11- 16. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.05.008>

Zhang, M. H., Dong, H., Zhao, L., Wang, D. X., y Meng, D. (2019). A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. Science of the total environment. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>

APÉNDICE DE DIVULGACIÓN DE RESULTADOS 5



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA



Tip Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas

DICAMEN DE ARTÍCULOS

No. de folio 01-2020

Título del artículo: Evaluación ecotoxicológica con *Poecilia latipinna* de aguas aguas petroleras tratadas mediante procesos de oxidación avanzada solar

Parte I. Del contenido

1. ¿El título corresponde al contenido? SI NO
Si su respuesta es negativa ¿podría sugerir un título adecuado para este artículo?

2. ¿El artículo tiene una estructura de contenidos coherente y clara?
SI PARCIALMENTE NO

3. ¿El apoyo literográfico del documento es el adecuado?
En caso necesario favor de indicar al autor las referencias bibliográficas (en hoja anexa) que no se incluyen en el trabajo y que considere importantes para el tema.

SI PARCIALMENTE NO

4. ¿Se destacan las ideas más importantes por medio de artificios tipográficos como: negritas, subrayados, itálicas, recuadros, subtítulos, etc.?

SI PARCIALMENTE NO

5. ¿Considera usted que este artículo requiere de más apoyo gráfico como: cuadros, tablas, figuras y gráficos, que refuercen las ideas presentadas?

SI PARCIALMENTE NO

6. ¿El objetivo principal del texto queda claro al final de su lectura?

SI PARCIALMENTE NO

7. Observe cada uno de los siguientes apartados y marque lo que el autor debe atender

SECCIÓN	VERIFICAR CONTENIDO	MODIFICAR REDACCIÓN	NECESITA REESTRUCTURARSE
RESUMEN EN ESPAÑOL			
RESUMEN EN INGLÉS			
INTRODUCCIÓN			
MATERIAL Y METODOLOGÍA			
RESULTADOS			
DISCUSIÓN			
CONCLUSIONES			
REFERENCIAS			

Parte II. De su valor científico

1. ¿El artículo presenta una nueva aportación al conocimiento científico?

SI PARCIALMENTE: NO

En caso afirmativo indique en qué rubro (x)

2. ¿El manejo de información es lo suficientemente sólido como para sustentar los nuevos conocimientos aportados?

SI PARCIALMENTE: NO

3. ¿Es un trabajo con resultados apoyados estadísticamente?

SI PARCIALMENTE: NO

Parte III. Dictamen

El artículo como está:

Es aceptable
Es aceptable después de una revisión menor*
Es aceptable después de una revisión mayor**
No es aceptable

- * Se considera revisión menor cuando se requiere de correcciones de redacción, agregar información como: gráficos o cuadros complementarios, inclusión de subtítulos, modificaciones en líneas o párrafos que no involucren la estructura general del artículo y no sería necesario volver a someterlo al Comité Editorial.
- ** Se considera revisión mayor cuando se requieren hacer correcciones en la estructura del artículo, lo cual implicaría volver a someterlo a dictamen con el Comité Editorial.

Parte IV. Comentarios y sugerencias

(Añorar hojas adicionales en caso necesario).

NOTA: ESTA INFORMACIÓN SE PROPORCIONA PARA GUARDARLA EN EL ARCHIVO DE LA REVISTA, EN FORMA DE LA VERSIÓN QUE SE PROPORCIONA AL AUTOR.

NOMBRE DEL DICTAMINADOR _____
FECHA _____

UNAM, IFC Zaragoza, Depto. de Publicaciones. Av. Guadalupe No. 66, Col. Jardines de Oriente, C.P. 06230, Ciudad de México, México, Tel. 56226527, e-mail: revicadp@yahoo.com

APÉNDICE DE DIVULGACIÓN DE RESULTADOS 6



CA-203-2021

Novasinergia, 07 de abril de 2021

Distinguido
Guillermo Centeno-Bordone
Autor Responsable de Correspondencia

Reciba un saludo cordial de nuestro Equipo Editorial.

En esta oportunidad le informamos que la fase de arbitraje ha culminado, por lo que una vez verificados y analizados los reportes de los árbitros el equipo editorial acordó **ACEPTAR** el manuscrito intitolado: **"Aguas agrias en el procesamiento de crudos pesados: caracterización fisicoquímica y pronosis de su impacto ambiental"** para su publicación en el volumen 4, número 1, que se publicará el 1 de junio del 2021.

De igual manera, solicitamos llenar el **Formulario de Derechos de Autor**, firmarlo y enviarlo a través de la plataforma o a la dirección de email: novasinergia@unach.edu.ec.

Apreciamos y valoramos su interés de publicar en Novasinergia.

Cordiales Saludos,



Lady Espinoza
Secretaría Científica, NOVASINERGIA
Av. Antonio José de Sucre Km. 1.5 Vía Guano
Riobamba, Ecuador, 060108
Teléfono Celular: +593 9 95376839
lespinosa@unach.edu.ec
<http://novasinergia.unach.edu.ec>



Google Scholar

DOAJ

ROAD

MIAR

REDIB

JournalTOCs

<http://novasinergia.unach.edu.ec>

ANEXOS

ANEXO 1

Datos de radiación solar en la región de los Altos Mirandinos

El desarrollo de alternativas energéticas, representadas principalmente por las energías renovables (ER), se ha convertido en una necesidad ineludible y hacia el cual se han dedicado importantes esfuerzos tecnológicos y recursos económicos (Posso *et al.*, 2014). Las mejoras sustanciales logradas en las tecnologías de oxidación avanzada aplicando energía solar, han registrado un incremento sustancial en los últimos tiempos, aprovechando esta energía disponible y que puede sustituir en gran medida las fuentes artificiales de radiación ultravioleta (Sun *et al.*, 2008; Silva *et al.*, 2011). La radiación ultravioleta solar en la superficie de la tierra, abarca longitudes de ondas entre 260 y 400 nm, que pueden realizar satisfactoriamente la función de generar la cantidad de fotones necesarios para realizar actividad fotoquímica y fotocatalítica en las sustancias expuestas que absorben a estas longitudes de onda (Sun *et al.*, 2008).

Las condiciones de radiación solar en Venezuela y en especial en los Altos Mirandinos que se encuentran en promedio a 1200 msnm, y las instalaciones de investigación y desarrollo de PDVSA se encuentran a 1316msnm. En estas instalaciones se registró un pico de radiación solar máximo entre 1932 W/m² durante el mes de marzo y octubre del 2018, como se observa en la Figura 1. Las áreas montañosas venezolanas presentan un complejo patrón en cuanto a la variabilidad de los promedios de radiación solar, debido a que los factores climáticos como: la nubosidad, la frecuencia de neblinas, la exposición de los relieves y la altitud, confluyen en diferentes grados, para crear condiciones locales diversas en cuanto a condensación de la humedad, creando ambientes variados en relación a la interceptación y la disminución de la radiación solar, según Posso *et al* (2014).

En la Figura 3.10 se observa el comportamiento máximo, promedio y mínimo de la radiación durante todo el año 2018, destacando los meses de máxima radiación solar correspondientes a los meses de marzo con 1932,3 W/m² y octubre con 1901,3 W/m². Los meses de mínima radiación solar son febrero, julio y noviembre, siendo entre 1640,8 y 1672,8 W/m² respectivamente. Los valores de radiación solar en el país, inferiores a 4,5 kW/m² se registran en una extensión de 296 471,2 km², aproximadamente 28,7% de la superficie nacional (dentro del cual se encuentran los Altos Mirandinos), por lo que en el resto del país (72,3 %), se considera que puede ser aprovechado el recurso solar como fuente de energía según La Cruz (2005) y Posso *et al.*, (2014). En el caso de la aplicación de energía solar para los procesos fotoquímicos y fotocatalíticos, se puede decir que los valores de radiación reportados en los Altos Mirandinos son suficientes para POA de tipo experimental (Asif *et al.*, 2014; Ramos *et al.*, 2015). Este poder energético solar en Venezuela se incrementa en las regiones costeras y llaneras, justo donde se encuentran las refinерías y centros de mejoramiento de crudos, y las condiciones de radiación solar se incrementan por encima de los 5 kW/m².

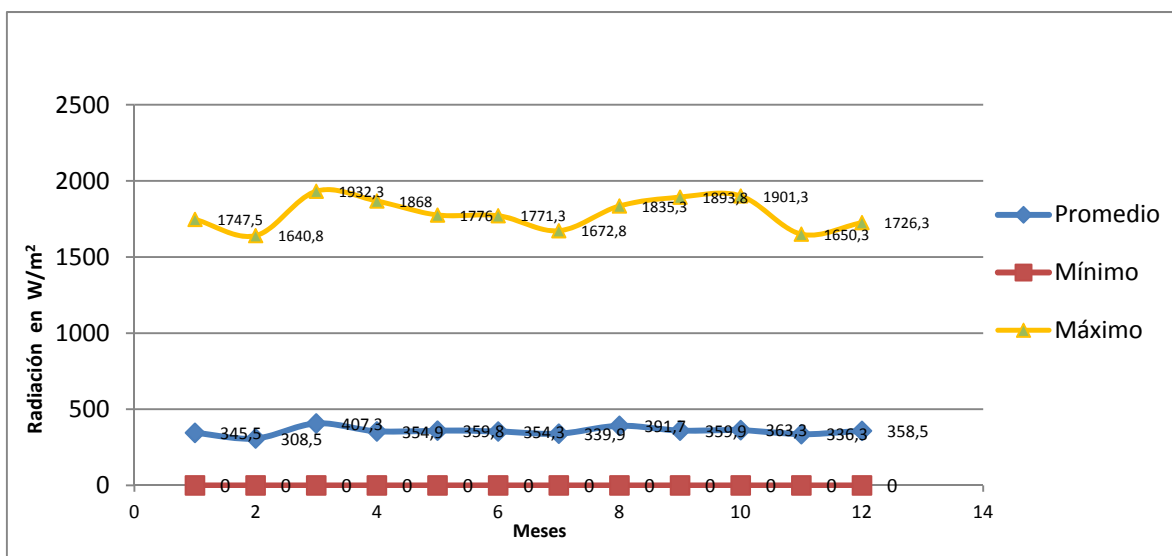


Figura 1 Promedio de radiación solar por mes en Los Teques, Edo Miranda, Venezuela

En la Figura 2 se observa la distribución de la radiación solar durante un día soleado en el mes de marzo del 2018, durante este periodo de tiempo se pudo obtener información de la

variación de la radiación solar, determinándose sus mínimo, promedios y máximos durante el día. En la Figura se resalta que para la ubicación del sensor de radiación con las siguientes coordenadas Norte $10^{\circ}22'03,16''$ y Este $67^{\circ}02'38,25''$ a 1316 msnm, Los Teques, Estado Miranda-Venezuela, el cenit solar ocurre cercano a la 1 y 1:30 pm tendiendo un máximo de radiación durante el 2018 en $1932,3 \text{ W/m}^2$, y un promedio anual en el cenit solar de $1240,9 \text{ W/m}^2$ acumulando durante el año una radiación de $4,91 \text{ Kw/m}^2$ día.

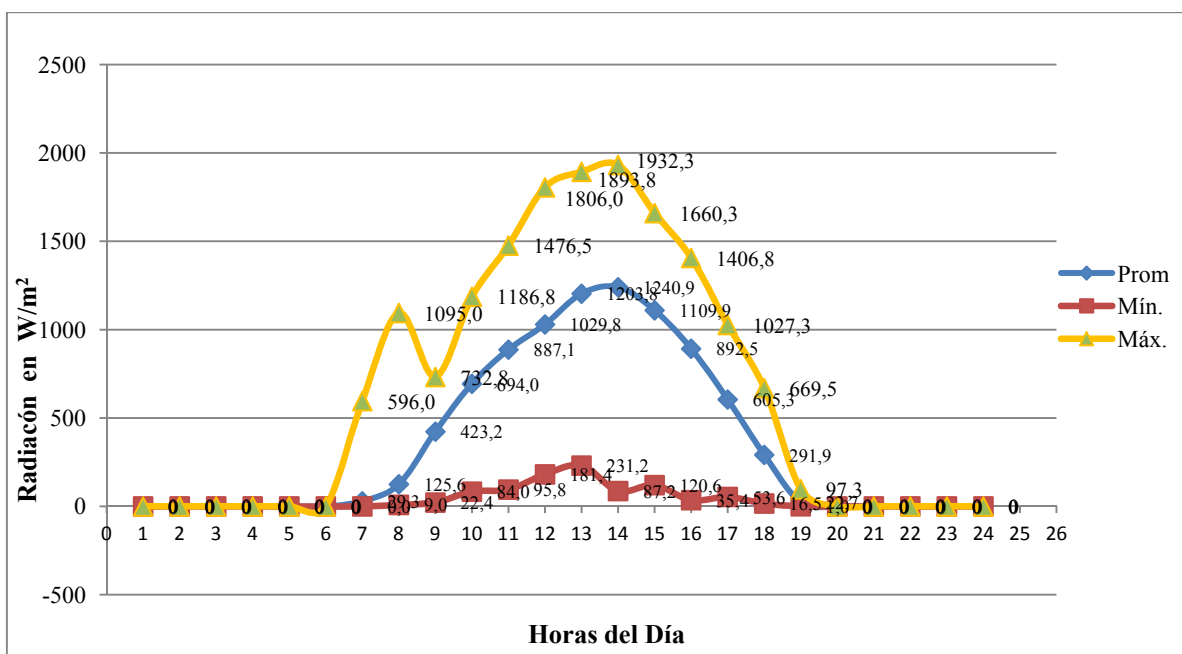


Figura 2 Radiación solar durante las horas del día en Los Teques, Edo Miranda, Venezuela

Es importante señalar que las fotorreacciones tuvieron lugar también los días de poca radiación solar. En los días nublados la radiación bajó a un mínimo de $231,2 \text{ W/m}^2$ (Figura 2), siendo una disminución estrepitosa de las zonas de alta montaña. Bajo estas condiciones de poca radiación, se realizaron los ensayos de POA obteniendo resultados promisorios (La Cruz, 2005; Posso *et al.*, 2014; Ramos *et al.*, 2015). Traduciéndose estos resultados alcanzados en un aliciente para la aplicación de esta tecnología de PAO en las zonas costeras, donde se encuentran la mayoría de las refinerías y las zonas de transformación petroquímica (Posso *et al.*, 2014).

Las condiciones de radiación en el cenit solar correspondiente al mes de marzo del año de medición (Figura 3), van a definir el tiempo de duración de la reacción fotoquímica con el catalizador de prueba, debido a que es en éste periodo de tiempo es cuando se produce la mayor incidencia energética máxima la reacción solar (Torres y Cordova, 2018), representado en la curva de color naranja. Las reacciones fotoquímicas probadas se realizaron tomando en cuenta el periodo del cenit solar donde la fotoreacción de 2 h, se inició a las 12:30 pm y terminó a las 2:30 pm, y el inicio de la reacción de 4 h inició a las 10 am y finalizó a las 2 pm, permitiendo de esta forma captar toda la radiación solar posible generada en la zona de máxima radiación solar, representado en la Figura 4.13 con un cuadro azul.

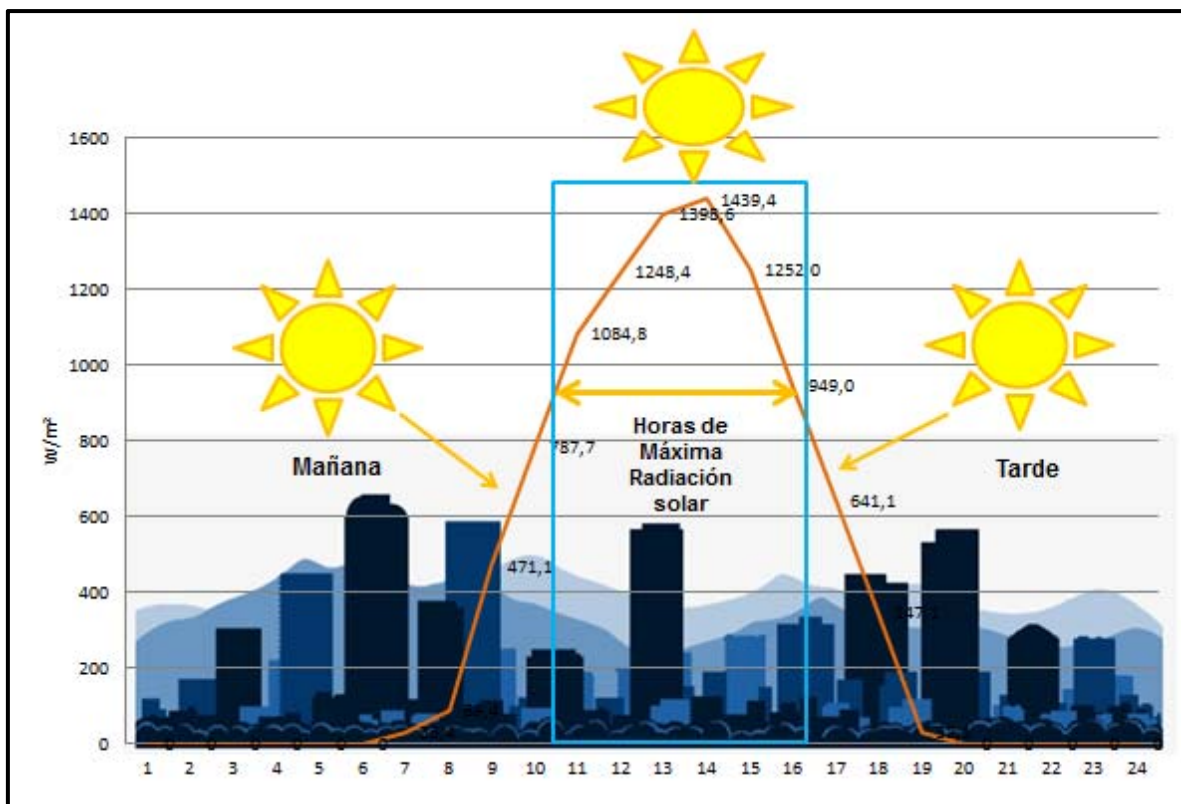


Figura 3 Representación del Cenit solar en la región de alta montaña central de Venezuela.

ANEXO 2

Determinación de la coincidencia espectral de los patrones secundarios para los productos de degradación por Cromatografía de Gases Acoplada a Espectroscopia de Masa

Para la identificación por HPLC de los subproductos de la degradación de fenol, se generaron patrones secundarios a partir de reactivos comerciales disponibles en el laboratorio, y se les determinó su grado de coincidencia espectral mediante GC/MS. Los patrones fueron seleccionados de acuerdo a la reacción de oxidación de fenol con los POA, que conlleva a la hidroxilación de fenol a hidroquinona y catecol como un primer paso. Seguidamente ocurre una oxidación adicional de los hidroxilbencenos para formar benzoquinonas, que finalmente se degradan en ácidos orgánicos de cadenas cortas (Mahamuni y Adewuyi, 2010). Por tanto, para la identificación de los subproductos se escogieron como patrones la hidroquinona y los ácidos acético, fórmico y oxálico. Adicionalmente se consideró el fenol, a fin de identificarlo en los casos donde no hubo una degradación completa.

En la Tabla 1 se muestra el análisis realizado por GC/MS donde se identifican los compuestos encontrándose las siguientes coincidencias espectrales: fenol 96%, ácido oxálico 95%, hidroquinona 94%, ácido fórmico 94% y ácido acético 87%. También se observan con un asterisco (*) los disolventes usados en la determinación del patrón, los tiempos de retención y el orden de elución de los compuestos. Estos resultados permitieron obtener los patrones secundarios necesarios para identificar estos compuestos mediante HPLC en las muestras oxidadas por los POA aplicados a la disolución de fenol.

Tabla 1 Componentes de la muestra patrón por el método de compuestos orgánicos en mezclas complejas por GC-MS.

Orden de Elución	Tiempo de Retención ±0,001 min	Compuesto	Coincidencia Espectral ± 1%	Área ± 1 %
1	0,722	Metanol*	81	-
2	9,710	Hydroquinona	94	100
1	0,740	Metanol*	80	-
2	0,799	Ácido Fórmico	94	100
1	0,758	Diclorometano*	91	-
2	0,883	Ácido Acético Glacial	87	100
1	0,752	Diclorometano*	89	-
2	2,934	Fenol	96	100
1	0,717	Metanol*	91	-
2	0,758	Diclorometano*	93	-
3	2,513	Ácido Oxálico	96	100

ANEXO 3

Cromatograma de HPLC de los patrones secundarios para identificar los productos de la degradación de fenol

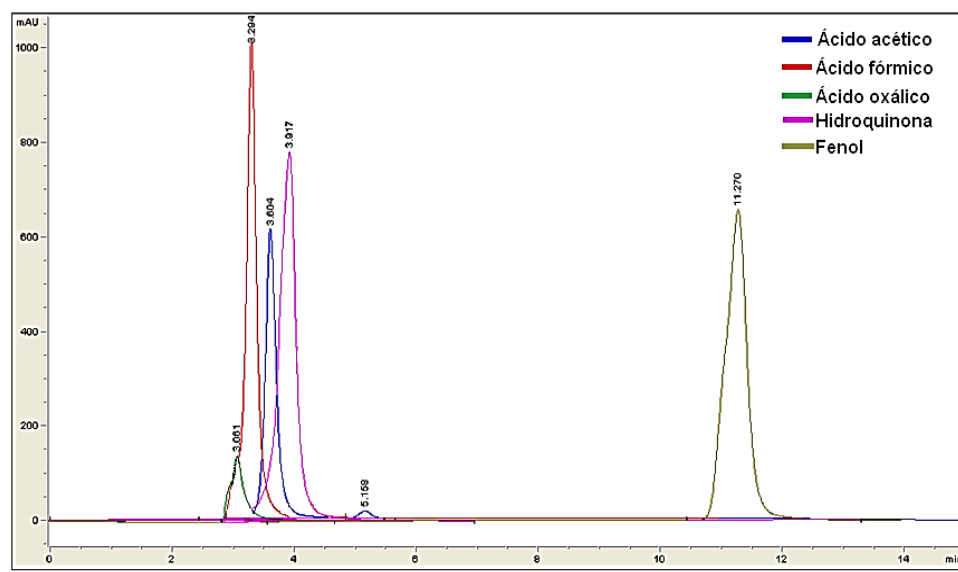


Figura 1 Secuencia de cromatográfica obtenida para la separación de los productos de fotodegradación de fenol utilizando LR como catalizador.

La secuencia de cromatográfica Figura 1 obtenida para la separación de los productos de degradación de fenol y de acuerdo a las condiciones operacionales optimizadas se analizaron las muestras patrones. El pico cromatográfico muestra primero al ácido oxálico eluyendo a un tiempo de retención de 3,061 min, seguido del ácido fórmico con un tiempo de 3,294 min, el ácido acético eluyó a 3,60-5,160 min, la hidroquinona fue el siguiente patrón en salir con un tiempo de 3,917 min y por último el fenol con un tiempo de retención de 11,270 min. Estos resultados presentan picos con tiempos de retención bien definidos entre sí.

