Physicochemical characterization and environmental impact assessment of a petroleum effluent treated by advanced solar photochemical oxidation

Guillermo Centeno-Bordones *,a , Henry Labrador-Sánchez b , Guillermo Lara-Moreno c

[a]*Centro de Investigaciones en Ambiente, Biología y Química, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.*
[b]*Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD), Dpto. de Química, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.*
[c]*Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo, (PDVSA-Intevep), Pericia de Manejo de Desechos Peligrosos y Restauración de Ecosistemas Terrestres. Los Teques, Venezuela*

https://doi.org/10.54139/revinguc.v28i3.46

Abstract.- This research seeks to know the physicochemical characterization of oil wastewater from crude oil upgrading, after applying an advanced oxidation process (AOP) of solar photochemical type and to perform an environmental impact assessment. To achieve this objective, the characterization consisted of determining: pH, conductivity, sulfides, sulfates, chlorides, total petroleum hydrocarbons (TPH), chemical oxygen demand (COD), solid-phase microextraction for the determination of organic compounds by gas chromatography coupled to mass (GC-MS) in complex mixtures. Metal content was also determined by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP). The Environmental Impact Assessment (EIA) was studied by means of a cause-effect matrix. As a result, the amount of organic matter measured in COD is 2000 mg O_2/L and TPH is 0 mg/L, the amount of sulfate determined is 36 900 mg/L, and high levels of metals such as Fe and Mn were detected in the sample. The EIA revealed that the environmental factors most affected could be the soil, surface water, groundwater, and freshwater fauna and flora. The environmental risk factor for these waters was reduced to 2 out of a maximum of 5.

Keywords: Oil effluents; Environmental risk level; Leopold Matrix; Environmental regulations; Advanced oxidation processes.

Caracterización fisicoquímica y evaluación del impacto ambiental de un efluente petrolero tratado mediante oxidación avanzada de tipo fotoquímico solar

Resumen.- Esta investigación busca conocer la caracterización fisicoquímica de las aguas residuales petroleras del mejoramiento de crudos, luego de aplicar un proceso de oxidación avanzada (POA) de tipo fotoquímica solar y realizar una evaluación de impacto ambiental. Para lograr este objetivo la caracterización consistió en determinar: pH, conductividad, sulfuros, sulfatos, cloruros, hidrocarburos totales de petróleo (TPH) demanda química de oxígeno (DQO), microextracción en fase sólida para la determinación de compuestos orgánicos mediante Cromatografía de gases acoplado a masa (GC-MS) en mezclas complejas. También se determinó el contenido de metales por la técnica de Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP). La Evaluación de Impacto Ambiental (EIA) fue estudiada mediante una matriz causa–efecto. Como resultado se tiene que la cantidad de materia orgánica medida en DQO es de 2000 mg de O_2/L y de TPH de 0 mg/L, la cantidad de sulfato determinada es de 36 900 mg/L, en la muestra se detectó altos niveles de metales como Fe y Mn. La EIA permitió conocer que los factores ambientales más agredidos pudiesen ser el suelo, las aguas superficiales, subterráneas y la fauna y flora dulceacuícola. El factor de riesgo ambiental de estas aguas se redujo a 2 de un máximo de 5.

Palabras clave: Efluentes petroleros; Nivel de riesgo ambiental; Matriz de Leopold; Normativas ambientales; Proceso de oxidación avanzada.

Recibido: 10 de agosto, 2021.
Aceptado: 01 de noviembre, 2021.

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*gcenteno1@uc.edu.ve (G. Centeno-Bordones)

1. Introducción

Los mejoradores experimentales de crudos pesados (CP) y extrapesados (XP) de Petróleos de Venezuela, S.A, generan en sus plantas pilotos unas aguas residuales denominadas aguas agrias, las cuales no cumplen con las condiciones paramétricas establecidas en la norma venezolana de clasificación y control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos (Decreto 883) [1], para ser vertida en los efluentes de la empresa y ser tratados en las plantas de aguas residuales convencionales, debido a que estas aguas poseen un alto contenido de materia orgánica disuelta, sulfuro de hidrógeno (H_2S), metales, y sólidos que genera un problema logístico y ambiental para la organización, estas aguas son almacenadas temporalmente mientras se envían a las refinerías para ser reinyectadas en los procesos [2].

Para el tratamiento de estos efluentes, se propone utilizar un tratamiento de aguas terciario como el proceso de oxidación avanzada (POA) como técnica de química verde, que permite reducir o eliminar las sustancias químicas peligrosas contentivas en ellas, a través del uso de los lodos rojos (LR) como catalizador heterogéneo de tipo fotoquímico, el cual es un desecho metalúrgico de la Corporación Venezolana de Guayana-Bauxilum. El contenido en los LR de óxido férrico, titanio y manganeso, especies químicas con alta actividad catalítica en los POA permite tratar estos efluentes [3].

Los POA pueden ser de tipo no fotoquímico y de tipo fotoquímico, 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, llevando su eficiencia hasta la mineralización de los compuestos orgánicos reduciendo considerablemente su impacto en el medio ambiente [4]. 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 podrían generar un impacto ambiental, es la matriz de Leopold de causa y efecto como técnica de evaluación de impacto ambiental (EIA), siendo este 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 ambiente [5].

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, definen las decisiones sobre la viabilidad del mismo [6]. Uno de los métodos más utilizados para realizar la EIA son las matrices causa–efecto o de interacción, donde se cruzan las acciones antropogénicas con los indicadores de impacto ambiental, y son muy útiles para identificar el origen de los diferentes impactos causados a un ecosistema [7].

La industria petrolera es una de las actividades humanas de mayor impacto ambiental por tal motivo es conocida la aplicación de la EIA en sus actividades, en un estudio realizado Álvarez *et al.* [7] a la industria petrolera cubana bajo la metodología de causa-efecto, determinaron que de todos los factores del ambiente 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 SO_2 como principales contaminantes. En este mismo orden de ideas, Morales *et al.* [8] con respecto a la EIA de la industria petrolera mexicana (PEMEX) en una localidad rural, determinó que las comunidades cercanas a las instalaciones petroleras, presentan un impacto clasificado como moderado, por lo tanto, incide en la calidad de vida de las personas, esto debido a que están en constante contacto con las emanaciones de azufre entre otros tóxicos que se derivan del procesamiento del gas amargo, aunado a ellos los casos de derrames que tienen un impacto significativo en el suelo y el agua de la zona.

En esta investigación se buscó caracterizar fisicoquímicamente el efluente petrolero proveniente de los procesos experimentales de mejoramiento de crudos fototratado mediante un POA solar y evaluar

el impacto ambiental con un análisis causa-efecto (matriz de Leopold), generado por la propuesta de mitigación.

2. Metodología

2.1. *Caracterización del efluente petrolero tratada con POA fotoquímico solar*

La muestra de agua agria petrolera se tomó luego de tratar este efluente mediante procesos de oxidación avanzada de tipo fotoquímico solar (fotoFenton-like y fotocatálisis) utilizando lodo rojo como catalizador heterogéneo. 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.

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 [9]. La concentración de cloruros a través de la técnica argentométrica de Mohr según el Standard Methods 4500 Cl-B [10]. La determinación de metales mediante la técnica de espectroscopía de plasma inducido acoplado a masa (ICP-MS) según el método EPA 6020B [11], 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, se realizó utilizando la técnica de estandarización del Na_2S marca Avantor VWR al 98 %, y se realizó bajo la norma ASTM D 4658-03 [12]. 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 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 [13], 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).

2.2. *Evaluación del impacto ambiental mediante matriz causa - efecto (Matriz de Leopold)*

La evaluación y valoración de los impactos socio-ambientales, se realizó tomando en cuenta la información recolectada por las técnicas de caracterización fisicoquímicas aplicadas a la muestra, y de acuerdo con la metodología propuesta por Peralta & Barrios [14] y Ordoñez-Díaz & Rueda-Quiñónez [15], para la cuantificación de la matriz de causa-efecto, se llevaron a cabo los siguientes procedimientos:

- Se identificaron las actividades principales del proceso, que podrían generar un impacto ambiental (Columna), como las fases de generación, identificación, caracterización y almacenamiento de las aguas agrias.
- Se identificaron los impactos ambientales asociados con estas actividades (Fila), tomando en cuenta tres factores principales el abiótico, el biótico y el humano.
- La intersección entre una actividad y su impacto ambiental, se representa con una x en la celda pertinente. Posteriormente, se califica la magnitud e importancia del impacto como

se aprecia en la Tabla 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 con su respectiva media aritmética de cada columna y cada fila, para poder registrar el resultado final que permita determinar cuán beneficiosa o nociva es la acción propuesta y cuán beneficiado o perjudicado es el factor ambiental [7, 15].

2.3. *Tratamiento de mitigación del efluente petrolero mediante procesos de oxidación avanzada solar*

La propuesta de mitigación producto de la investigación en POA de tipo fotoquímico, utilizando radiación solar y LR como catalizador, está representada en la Figura 1 con un rectángulo 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 LR calcinado con ácido sulfúrico, en este paso se ajusta el pH a niveles ácidos.

El reactor solar tipo raceways 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 fototratada, 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. 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.

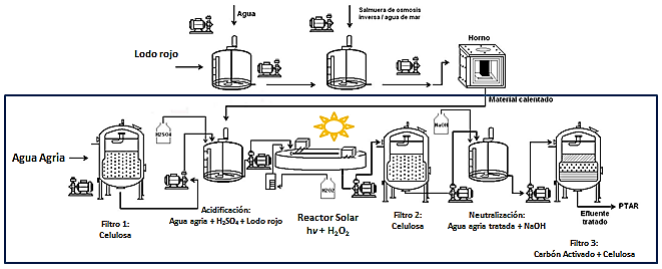

Figura 1: Propuesta de mitigación para el tratamiento del efluente petrolero mediante procesos de oxidación avanzada utilizando radiación solar y lodo rojo como catalizador

3. Resultados y discusión

3.1. *Caracterización del agua agria tratada con POA fotoquímico solar y LR como catalizador*

En la Tabla 2 se observan los datos fisicoquímicos, que permitieron caracterizar el agua agria tratada mediante POA de tipo fotoquímico, utilizando radiación solar y LR como catalizador. La cantidad de DQO inicial en el agua agria, fue de 18 100 mg de O_2/L y mediante la aplicación de las técnicas de POA fotoquímicas, se logró reducir hasta 2000 mg de O_2/L como se observa en la Tabla 2, 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 [2, 16]. Este valor final de la DQO excede lo establecido en 900 mg O_2/L en la normativa de clasificación y control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos [1], por lo que es necesario aplicar un proceso de oxidación biológico, para cumplir con la normativa establecida.

El efecto catalítico del LR se puede observar también con la disminución de la concentración de TPH presente en la muestra de agua agria, lográndose reducir la concentración a 0,00 mg/L, teniendo una efectividad de la fotoxidación en 100 % [2, 17]. El proceso de oxidación aplicado reduce la cantidad de TPH a valores inferiores permitidos en la normativa nacional de aguas de 20 mg/L. Es importante mencionar, que en los POA de tipo solar utilizando el LR neutralizado y

Tabla 1: Calificación de la magnitud e importancia del impacto ambiental en la matriz de Leopold [14]

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

calcinado como catalizador, se aplican dos técnicas fotoquímicas simultaneas como fotoFenton-like (Fe_2O_3) y fotocatálisis solar (TiO_2).

La conductividad en las reacciones fue medida una vez culminado el tiempo de reacción y en ellas se puede notar el incremento de la conductividad inicial del agua agria de 2,80 μS/cm a un promedio de 65,7 μS/cm para la reacción fotoquímica mostrada en la Tabla 2. 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 [2, 18]. El incremento de la conductividad es más de un 2200 %.

En la Tabla 2 se pueden apreciar los resultados de la cromatografía iónica (CI) para diferentes aniones y el método de Morh, para cloruros (Cl^-) realizada a los mejores resultados de los diseños experimentales aplicados al agua agria. 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. La determinación de cloruros en el agua fue de 86 ppm, y cuando se observa el valor después de la aplicación de los POA, se evidencia que el valor no se desvía del inicial, resultando para la reacción fotoquímica de 87 ppm. En la Tabla 2 se puede observar también como la concentración de sulfatos es elevada y la concentración de sulfuros menor a 1 ppm, luego del POA. El petróleo de la FPO contiene un alto contenido de azufre asociado a su estructura orgánica, además del contenido de éste compuesto en la fase inorgánica del yacimiento (roca) [19]. Estas son las fuentes de azufre responsables del alto contenido de S^{-2} (sulfuro) en el petróleo, que cuando se inicia las reacciones de hidrotratamiento experimental este sufre una hidrodesulfuración para producir hidrocarburos y H_2S, este H_2S luego va a ser sorbido en el agua producida por el proceso de deshidrogenación y ser eliminado del sistema como agua agria. Con la aplicación del POA de tipo fotoquímico el S^{-2} es oxidado hasta el sulfato ($SO_4{}^{-2}$) con una alta eficiencia llegando a 3,69 % (36 900 mg/L) excediendo considerablemente los valores permitidos por la normativa establecida en el Decreto 883 [1] de 400 mg/L. Esta reacción se lleva a cabo debido al contenido de manganeso

(Mn) que contiene el catalizador una especie probada para la oxidación de sulfuros en la industria minera [18].

En la Tabla 2 se observa la cantidad de metales presentes que fueron determinados mediante Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) al agua agria tratada mediante POA, donde se observó que la concentración de los metales de transición como: niquel (Ni), vanadio (V), molibdeno (Mo) y cobre (Cu) es de 1 ppm. Adicionalmente se obtuvo metales característicos asociados al petróleo venezolano de la FPO como el V, Mn y Fe [20]. 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 K, Na, Ca y Mg, como demostró Castro *et al.* [21]. Se observa también como la cantidad de hierro (Fe) y manganeso (Mn) exceden los valores establecidos en la norma venezolana de clasificación y control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos de 25 y 10 mg/L respectivamente.

Cuando se observa en la tabla, se puede apreciar que la oxidación de los compuestos orgánicos resultantes del proceso de oxidación mediante una cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masa (GC-MS) donde se evidencia la eficiencia del POA solar capaz de oxidar los compuestos orgánicos complejos presentes en el agua agria a carbonilo y a ácidos carboxílicos, logrando de esta manera transformar las sustancias presentes en la muestra en materia orgánica degradable y minerarizable para el tiempo de reacción diseñado [2, 16, 22].

3.2. *Evaluación de impacto ambiental del efluente tratado mediante POA fotoquímico solar*

Para la EIA, se construyó la matriz de causa-efecto, tomando en cuenta que las actividades causantes de posibles impactos ambientales del POA solar aplicado al agua agria petrolera son: los pasos de la reacción POA solar (A) y la caracterización del agua agria tratada con esta técnica (B), que se encuentran formando las columnas de la Tabla 3. Los elementos y características del ecosistema que podrían resultar

Tabla 2: Características fisicoquímicas del agua agria tratada mediante oxidación avanzada solar

Técnica Analítica	Valor
DQO	2000 ± 1 mg de O_2/L
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: 120,00pm0,05 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
Compuesto Orgánicos por GC-MS	Carbonilo: 2,5 hexanodiona, Carboxílicos: ácido propanóico y ácido acético, Nitrogenado: octahidroindolizina

dañados por algún posible derrame de estas aguas fototratadas son: el factor abiótico, el factor biótico y el humano, con sus respectivas subdivisiones se encuentran formando las filas de la Tabla 3. El cruce entre cada uno de ellos, se realizó tomando en cuenta los componentes principales que se encuentran en la tabla. La relación existente entre las actividades de producción y almacenamiento de las aguas agrias y los componentes del 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 al agua agria petrolera, la cual está identificada con códigos entre paréntesis, con una letra y un número. Permitiendo definir los aspectos que podrían afectar a los elementos y características ambientales conformados por los factores ambientales estudiados en la Tabla 3. 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 mostrado en la Tabla 3, 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 4.

3.2.1. (A) Pasos del proceso de Oxidación Avanzada (PAO) solar

(A1) Filtración 1: Filtración del agua residual

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, así como sólidos inorgánicos como el azufre (S8). La cantidad de sólidos totales es alta por lo que requiere eliminarse estas partículas en el efluente.

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 petrólero y azufre elemental, alterando el suelo y la química del agua superficial (F2 a y b) [23, 24, 25, 26].

Impacto en el factor abiótico

Esta posible alteración en la incorporación de materia orgánica va a tener un impacto importante en la flora (F4 a y b) y la fauna terrestre y acuática (F5 a y c), debido a que pudiese alterar las condiciones de vida de las 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 [27, 28].

(A2) Acidificación del agua agria y del catalizador

La acidificación consiste en la adición de H_2SO_4 que 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 del efluente. Además, durante este proceso se generan vapores que pudiesen contener compuestos orgánicos volátiles (COV) así como también CO_2 y SO_2, debido a la oxidación de algunos compuestos orgánicos por la acción oxidativa del ácido sulfúrico.

Impacto de Acidificación

Impacto del factor abiótico

En el proceso de acidificación del agua agria, la generación de sulfatos va a depender 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 calidad aguas residuales [1]. 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 [29]. La concentración de sulfatos cuando está por encima de los valores contemplados en la norma 883[1] afecta la flora (F4b) y fauna acuática (F5c).

Impacto del factor humano

En el caso del factor humano estos se van a ver afatados directamente en el personal técnico (F6a) especializado, que manipule el proceso sin el respectivo equipamiento de seguridad industrial e higiene ocupacional [30].

(A3) Reacción de oxidación avanzada solar (POA)

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 [31], expuesta a una fuente de radiación lumínica que, en este caso particular, se utiliza la radiación solar debido a

Tabla 3: Cruce entre las actividades causantes de impactos ambientales del POA solar aplicado a las aguas residuales petroleras con sus elementos y características ambientales

Elementos y Características ambientales			Actividades causantes de posibles impactos ambientales del POA solar aplicado a las Agua Agria Petroleras											
			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		

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, la disminución del consumo de electricidad, aprovechando las energías alternativas [32]. Esta reacción fotoquímica y fotocatalítica, va a permitir la degradación de los compuestos orgánicos en el agua, y su mineralización a CO_2. Además de favorecer la reacción de los compuestos inorgánicos azufrados con la oxidación de sulfuro 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 raceways a cielo abierto.

Impactos de la reacción POA

Impacto del factor abiótico

Esta reacción produce compuestos orgánicos biodegradables como ácidos carboxílicos, los cuales en medio acuoso (F2 a y b) [33], pueden ser metabolizados por microorganismos en el agua y el suelo [34]. 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 [35]. Como subproductos de la oxidación en el reactor se generan CO_2 y compuestos orgánicos volátiles que son liberados a la atmósfera (F3 ay b) [33].

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 orgánicos en el agua agria (18100 ppm de DQO y 99 ppm de TPH) [2].

Impacto del factor humano

Existe una afectación al factor humano debido a la liberación de los COV y del CO_2, estos se van a ver afectados directamente en el personal técnico especializado (F6a), que manipule el proceso sin el respectivo equipamiento de seguridad industrial e higiene ocupacional [36].

(A4) Filtración 2: Filtración del agua agria tratada

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 espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para determinar variaciones del catalizador gastado, y se determinó mediante estas técnicas que el catalizador no varió las fases cristalinas presentes, pero se identificó que es capaz de sorber azufre y sulfatos.

Impacto de la filtración del efluente fototratado

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 [37]. Otra disposición para este LR gastado pudiese ser la industria de la construcción, para la producción de bloques y adoquines [38].

(A5) Neutralización de aguas agrias tratadas mediante POA

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 H_2S, 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 [30]. 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.

(A6) Filtración 3: Filtración de la neutralización

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) [39].

Impactos de la Filtración en la neutralización

Durante el proceso de filtrado de la neutralización se realiza la separación del precipitado del oxihidróxido de hierro, que se forma debido al incremento del pH en el sistema. Este compuesto amorfo de hierro denominado limonita no genera ningún impacto en el 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) [40]. Su uso como enmienda proporcionaría al suelo mayor cantidad de hierro disponible para las plantas.

3.2.2. *(B) Caracterización del efluente petrolero tratado mediante POA fotoquímico solar*

Se refiere a la determinación de las propiedades y características fisicoquímicas, que puede presentar el efluente, luego de realizado el proceso de oxidación orgánica e inorgánica, utilizando radiación solar y LR activado como catalizador heterogéneo.

(B1) Metales

El agua agria producida en las plantas pilotos de PDVSA, presentan según análisis químico por Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS), 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.

(B2) Compuestos Orgánicos

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 Hibridas, dio como resultado compuestos orgánicos altamente oxidados como: 2,5-hexanodiona, ácido propanóico, 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 Mirandinos oscila los 25 °C normalmente, pero en el reactor POA de borosilicato la temperatura de reacción se eleva hasta 48 a 55 °C, a estas temperaturas se pueden volatilizar compuestos de cadenas cortas de formaldehidos y 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 Raceways.

(B3) Liberación NOx, SOx y COx

El POA del efluente tiene como objetivo principal degradar y mineralizar la cantidad de materia orgánica presente en el agua agria, mediante estas condiciones la mineralización se realiza llevando una cantidad de materia orgánica hasta COx, los compuestos nitrogenados presentes en el medio se generan óxidos nitrosos NOx, así como cualquier otro compuesto que se volatilizó mediante estas condiciones extremas de oxidación orgánica.

(B4) Sólidos gastados y precipitados

Las muestras en estudio en estado de reposo presentan la formación de sólidos precipitables ricos en azufre sólido. Entre los sólidos gastados tenemos al catalizador gastado y entre los precipitados tenemos la formación de oxihidróxido de hierro.

(B5) Corrosividad por pH

Las aguas agrias tratadas mediante POA solar, disminuyen el pH del agua tratada de pH 2 a 1,6. Lo anterior indica que es un agua ácida, debido a la presencia de carboxílicos como ácido propanóico y ácido acético, como subproducto de la oxidación de la materia orgánica presente en el agua agria tratada debido a la reacción con especies radicales de oxígeno por la adición de H_2O_2. Este pH luego será neutralizado con hidróxido de sodio, para poder ser descargado a la planta de tratamiento de aguas residuales.

(B6) Reactividad con sulfuros

El agua agria presenta un contenido de azufre elevado, debido a que esta agua contiene H_2S disuelto en 24000 ppm de sulfuro (S^{-2}) [2], que mediante el POA fue llevado a sulfato ($SO_4^{=}$) 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, alcalinotérreos y de transición determinados en el agua tratada, forman parte de la composición fisicoquímica del suelo en sus capas superficiales e intermedias [37].

Impacto biótico

A diferencia en el agua agria original, estos metales se van a encontrar en una matriz orgánica biodegradable y con una carga aniónica de sulfato. Los metales que pudiesen tener un impacto 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 [41]. 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 [42]. 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

Los compuestos orgánicos que son subproducto del fototratamiento son sustancias oxidadas como carbonilos y ácidos carboxílicos, en caso de un posible derrame no afectarían significativamente al suelo, ya que estos compuestos permiten el acondicionamiento para biodisposición de materia orgánica favorables para las plantas como los ácidos húmicos en todas sus capas, siempre y cuando el suelo sea de tipo básico [43, 44], pero en un suelo de tipo ácido, estos compuestos pudiesen realizar un disminución significativa del pH del suelo (F1a y b) en el caso de algún posible derrame del mismo [37].

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 la demanda biológica de oxígeno (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 que pudiesen acidificar el medio acuático y el suelo, afectando plantas y peces de no ser neutralizadas.

Impacto en el factor humano

Estos compuestos pudiesen impactar al factor antropológico si no es neutralizado y tratado luego por una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR), debido a que existe la posibilidad de contaminar los acuíferos por derrames de grandes cantidades, afectando la calidad de ellos (F6b y c), de los cuales se abastecen del vital líquido las comunidades internas y externas.

Impacto en la liberación NOx y COx

Impacto en el factor abiótico

Tendrá un impacto importante en el factor abiótico aire (F3a y b), debido a que afectará 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) [45].

Impacto en el factor biótico

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 edificaciones de las comunidades circundantes (F6b y c) [36].

Impacto de la caracterización de los sólidos gastados y precipitados

Impacto en el factor abiótico

La caracterización de los sólidos gastados y precipitados (b4) del agua agria fototratada, 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 (F1a), pueden ser de provecho para el suelo, permitiendo elevar su pH, asumiendo su incorporación en suelos ácidos.

Impacto en el factor biótico

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 [27, 28]. 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). "Crisis del coque y el azufre en el Complejo Criogénico José Antonio Anzoátegui"). 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, debido que la acción catalítica con el azufre es de oxidación en más del 99 % y el azufre sorbido es bajo.

Impacto por la corrosividad por pH

Impacto en el factor abiótico

La corrosividad del pH (Ab5) va a afectar directamente al suelo (F1a), debido a que la posible liberación del agua agria tratada por PAO son neutralizadas alcanzando un pH de 6,5 a 7,5; lo cual no presentará ningún impacto ambiental en los factores estudiados.

Impacto de la reactividad por sulfuros

Impacto en el factor abiótico

La reactividad por sulfuro (b6) del agua agria, 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) [46], en los mismos términos que el caso anterior se afectará 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 más de 600 ppm en el agua [47].

En la Tabla 4, se observan los valores dados a las actividades y elementos del ambiente resultado de la multiplicación entre la magnitud y la importancia determinada en la matriz de cruces.

Según las Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos (Decreto 2635) [48], podría clasificarse el agua agria tratada mediante POA solar 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 fluída que dificulta su recuperación en caso de derrame [48].

Tabla 4: Análisis causa-efecto mediante matriz de Leopold del estudio de impacto ambiental del tratamiento de mitigación de las aguas residuales petroleras 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													
			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	Total	Media aritmética
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
		c. 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		

El nivel de riesgo del agua agria proveniente del mejoramiento de crudos pesados y extrapesados es de clase 5, pero luego del tratamiento con oxidación avanzada solar el nivel de riesgo del agua agria se reduce a 2. 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 natural.

La matriz de Leopold demostró los beneficios del proceso de oxidación de las aguas agrias, logrando disminuir su nivel de riesgo ambiental. Una vez tratada esta agua, presenta las condiciones fisicoquímicas de salida para ser enviadas a una planta de tratamiento de aguas residuales [1],

para luego 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, estos van a terminar su proceso de oxidación por la acción metabólica de 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.

El escalamamiento del proceso de oxidación de un reactor de borosilicato a un reactor tipo raceways a cielo abierto, permitirá sacarle provecho a un desecho sólido de la industria básica nacional para tratar un agua residual. Esta tecnología fotooxidará un volumen considerable de agua agria petrolera, logrando eliminar los depósitos de almacenamiento de esta agua peligrosa. Al mismo tiempo el fototratamiento de esta agua le generará a los sistemas de oxidación biológica de la planta de tratamiento de aguas residuales de la empresa una mayor vida útil.

4. 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 efluente industrial, llevándolos incluso, a la degradación y mineralización de la materia orgánica expresada en DQO en un 88,9 % y de TPH en 100 %, Adicionalmente, el tratamiento aplicado permitió la oxidación de los compuestos inorgánicos, principalmente al eliminar los sulfuros del medio acuosos y convertirlos en sulfatos con un rendimiento del 99,9 %, siendo los sulfatos de menor impacto ambiental y que hace manejable el efluente para la disposición en las plantas de tratamientos.

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 de 5 a 2. La cantidad de materia orgánica se degradó a compuestos orgánicos e inorgánicos de alto grado de oxidación.

La 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 fotoreacción se generan gases de efecto invernadero como: NOx, SOx y COx, debido a la aplicación de un reactor solar tipo raceways. La EIA permitió conocer que los factores ambientales más agredidos pudiesen ser el suelo, las aguas superficiales, subterráneas y la fauna y flora dulceacuícola.

5. Referencias

[1] Presidencia de la República Decreto Nº 883, *Normas para la Clasificación y Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos*, Gaceta Oficial Extraordinaria Nº 5.021, Caracas, Venezuela, 1995.

[2] G. Centeno-Bordones y Y. Jiménez, "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*, vol. 39, pp. 62–84, 2020. https://doi.org/10.33414/rtyc.39.62-84.2020

[3] G. Centeno-Bordones y Y. Jiménez, "Uso de Lodos Rojos como catalizador en los procesos de oxidación avanzada: una aproximación al estado del arte," *Tekhné*, vol. 21, no. 4, pp. 62–84, 2018. https://doi.org/10.33414/rtyc.39.62-84.2020

[4] S. Sanchís, "Eliminación de compuestos emergentes mediante sistemas biológicos y su acoplamiento con procesos de oxidación avanzada," Disertación Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España, 2012.

[5] I. D. Coria, "El estudio de impacto ambiental: características y metodologías," *Invenio*, vol. 11, no. 20, pp. 125–135, 2008.

[6] M. Perevochtchikova, "La evaluación del impacto ambiental y la importancia de los indicadores

ambientales," *Gestión y política pública*, vol. 22, no. 2, pp. 283–312, 2013.

[7] J. N. Álvarez, A. A. Rodríguez, N. P. Pompa, A. M. Reyes, y E. D. Franco, "Impacto ambiental de la industria petrolífera de Santiago de Cuba," *Tecnología Química*, vol. 27, no. 2, pp. 83–91, 2007.

[8] A. L. Morales, S. L. Martínez, E. S. Hernández, y S. A. Arcos, "Impactos asociados a actividades petroleras en zonas aledañas al complejo procesador PEMEX gas-Macuspana," *Journal of Basic Sciences*, vol. 5, no. 15, pp. 109–123, 2020. https://doi.org/10.19136/jobs.a5n15.3572

[9] United States Environmental Protection Agency (U.S.EPA), *Method 8015B: Total petroleum hydrocarbons (TPH) analysis gasoline and diesel fuel*, Washington D. C, USA, 2000.

[10] National Environmental Methods Index, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater "Methods 4500-Cl- B: Chlorine, Iodometric method"*, Washington D. C, USA, 2017.

[11] United States Environmental Protection Agency (U.S.EPA), *Method 6020B (SW-846): Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*, Revisión 2. Washington D. C, USA, 2014.

[12] American Society for Testing and Materials (ASTM), *ASTM-D 4658-03: Standard Test Method for Sulfide Ion in Water*, West Conshohocken, Pensilvania, USA, 2002.

[13] American Society for Testing and Materials (ASTM), *ASTM-D 5790: Standard Test Method for Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry*, West Conshohocken, Pensilvania, USA, 2012.

[14] C. Peralta y P. Barrios., "Proyecto de creación de una fundación para el manejo y tratamiento de los residuos sólidos reciclables," Tesis de Maestría, Escuela Politécnica, Quito, Ecuador, 2012.

[15] M. M. Ordoñez-Díaz y L. V. Rueda-Quiñónez, "Evaluación de los impactos socioambientales asociados a la producción de panela en Santander (Colombia)," *Ciencia y Tecnología Agropecuaria*, vol. 18, no. 2, pp. 379–396, 2017. https://doi.org/10.21930/rcta.vol18_num2_art:637

[16] R. Vieira, M. Gonçalves, and L. Gomes, "Assessment of the use of red mud as a catalyst for photodegradation of bisphenol A in wastewater treatment," *Water Sci Technol*, vol. 74, no. 6, pp. 1283–1295, 2016. https://doi.org/10.2166/wst.2016.309

[17] M. Dehghani, E. Shahsavani, M. Farzadkia, and M. R. Samaei, "Optimizing photo-Fenton like process for the removal of diesel fuel from the aqueous phase," *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, vol. 12, no. 1, pp. 87–99, 2014. https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-87

[18] G. Salas, "Eliminación de sulfuros por oxidación en el tratamiento del agua residual de una curtiembre," *Revista peruana de Química e ingeniería química*, vol. 8, no. 1, pp. 49–54, 2005.

[19] H. Alboudwarej., J. Felix., S. Taylor., R. Badry., C. Bremner., B. Brough, y M. Beshry., "La importancia del petróleo pesado," *Oilfield review*, vol. 18, no. 2, pp. 38–58, 2006.

[20] F. O. García, *Fertilidad de suelo y fertilización de cultivos*. Buenos Aires, Argentina: Editorial INTA, 2014.

[21] Y. Castro., D. Sánchez, y A. Viloria, "Efecto de composición mineral de arenas sobre generación de gases ácidos en crudos pesados a condiciones de inyección de vapor," *Revista Ingeniería UC*, vol. 26, no. 1, pp. 23–30, 2019.

[22] J. M. Poyatos., M. M. Muñio., M. C. Almecija., J. C. Torres., E. Hontoria., and F. Osorio, "Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art," *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 20, no. 4, pp. 187–199, 2010. https://doi.org/10.1007/s11270-009-0065-1

[23] O. Vílchez-Fernández y M. Ulloa-Carcasés, "Evaluación del impacto ambiental por presencia de hidrocarburos en el fundo Los Clavelitos," *Minería y Geología*, vol. 31, no. 3, pp. 91–108, 2015.

[24] M. D. R. Alfaro, "Acidificación del medio," *Revista de Ciencias Ambientales*, vol. 5, no. 1, pp. 33–48, 1984. https://doi.org/10.15359/rca.5_6-1.3

[25] G. Rodríguez, "El Lago de Maracaibo como cuenca anaeróbica natural: Uso de líneas de base históricas en estudios de impacto ambiental," *Interciencia*, vol. 26, no. 10, pp. 450–456, 2001.

[26] S. Saval., F. Lara., J. Lesser, y J. Nieto, *Contaminación de acuíferos con hidrocarburos: Causas, efectos, riesgos asociados y medidas de prevención*. DF, México: Editorial de la Academia Mexicana de Ciencias, 2004.

[27] G. Navarro Garcia y S. Navarro Garcia, *Química agrícola, química del suelo y de nutrientes esencial*, 3rd ed. Madrid, España: Mundi-Prensa Libros, 2013.

[28] A. E. Marcano, J. C. Rodríguez, y M. Mohsin, "Efecto del azufre elemental sobre el pH y la solubilidad de algunos nutrimentos en fosfocomposts," *Interciencia*, vol. 28, no. 9, pp. 504–511, 2003.

[29] D. Y. P. Ballesteros, S. R. P. Torres, y C. V. Quintero, "Evaluación de la corrosión del acero AISI-SAE 1020 en un ambiente multifásico de salmuera $CO_2 - H_2S$," *Ingeniería y Desarrollo*, vol. 27, pp. 187–213, 2010.

[30] M. Mendoza Belio, "Prevención de riesgos en el manejo de sustancias químicas," *Técnica Industrial*, vol. 296, pp. , 62–70, 2011.

[31] 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. https://doi.org/10.1021/ie202256k

[32] 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.

[33] K. Ramos, "Evaluación de procesos de oxidación avanzados: foto-fenton con luz solar para la degradación de sustancias y desechos líquidos tóxicos," Disertación Doctoral, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela, 2018.

[34] E. J. Serna-Posso, "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, 2016.

[35] J. Herszage, "Oxidación de compuestos sulfurados en presencia de óxidos metálicos de interés en química de medio ambiente," Disertación Doctoral, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina, 2001.

[36] M. Romero-Placeres., F. Diego-Olite, y M. Álvarez Toste, "La contaminación del aire: su repercusión como problema de salud," *Revista cubana de higiene y epidemiología*, vol. 44, no. 2, pp. 2–14, 2006.

[37] I. López de Rojas y J. Comerma, "Caracterización de los suelos ácidos de Venezuela basada en algunas propiedades físicas y químicas," *Agronomía Trop*, vol. 35, pp. 83–102, 1985.

[38] G. Rodríguez., F. Rivera, y S. Aza, "Obtención industrial de materiales cerámicos a partir de lodos rojos del proceso Bayer," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 38, no. 3, pp. 220–226, 1999. https://doi.org/10.15446/acag.v65n3.44485

[39] D. López and C. F. Linares, "Characterization of the red mud calcined to different temperaturas," *Revista Ingeniería UC*, vol. 25, no. 5, pp. 86–92, 2018.

[40] P. R. Palacios., L. D. L. S. Valladares., A. Bustamante, y J. C. González, "Estudio de la deshidroxilación en el óxido férrico hidratado denominado limonita," *Revista de la Sociedad Química del Perú*, vol. 78, no. 3, pp. 198–207, 2012.

[41] A. C. Zamora y J. Ramos, "Las actividades de la industria petrolera y el marco ambiental legal en Venezuela. Una visión crítica de su efectividad," *Revista geográfica venezolana*, vol. 51, no. 1, pp. 115–144, 2010.

[42] G. Argota, J. Iannacone, y R. Fimia, "Características de Gambusia punctata (Poeciliidae) para su selección como biomonitor en ecotoxicología acuática en Cuba," *The biologist*, vol. 11, no. 2, 2013. https://doi.org/10.24039/rtb2013112401

[43] L. E. C. Páez., I. D. S. B. Realpe., F. J. M. Peinado, y J. C. M. Flores, "Extracción secuencial de metales pesados en dos suelos contaminados (Andisol y Vertisol) enmendados con ácidos húmicos," *Acta Agronómica*, vol. 65, no. 3, pp. 232–238, 2016. https://doi.org/10.15446/acag.v65n3.44485

[44] P. Abascal y A. Gerardo, "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," Tesis de Maestría, Escuela Agrícola Panamericana, Zamora, Honduras, 2018.

[45] J. M. Juez, "Análisis y evaluación de las emisiones de gases de efecto invernadero en la industria del petroleo y el gas," Disertación doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España, 2005.

[46] D. Russi., F. Boem., P. Prystupa, y G. Rubio, "Análisis interlaboratorios de sulfatos en suelo. II Análisis de exactitud," en *Actas XXII Congr. Arg. Ciencia del Suelo*, vol. 31, Rosario, Argentina, 2010.

[47] C. Scotto., M. Arrilucea., G. Vargas., J. Salas, y J. Ybañez, "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*, vol. 4, no. 2, 2017. https://doi.org/10.24039/cv20164272

[48] Asamblea Nacional de la República Bolivariana de Venezuela,, *Decreto 2635. Normas para el control y manejo de materiales y desechos peligrosos*, Gaceta Oficial Extraordinaria 5.245-3, Caracas, Venezuela, 1998.