

Descontaminación de fenoles en el efluente de una refinería ecuatoriana, mediante el uso de ozono y combinaciones con peróxido de hidrógeno

Muñoz B. Florinella*; Paredes B. Anael*

*Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria
Quito, Ecuador (Tel: 593-2-2507-144; e-mail: florinella.munoz@epn.edu.ec)

Resumen: Este estudio describe una alternativa para degradar fenoles bajo concentraciones de 0.15 mg L^{-1} en efluentes provenientes de una refinería ecuatoriana. Se utilizaron dos tipos de sistemas de oxidación avanzada, Ozono (O_3) y Ozono/Peróxido de Hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) como los principales conductores del proceso de degradación. Se realizaron pruebas de ozonificación a diferentes valores de pH. El mejor resultado de este proceso de oxidación se obtuvo para muestras con pH 8.5. Para este caso específico, la concentración de fenoles se redujo de 4 ppm a 0.03 ppm con una dosis de 2.5 g h^{-1} de O_3 durante un min de tratamiento. La demanda de ozono fue de 34.2 mg L^{-1} , equivalentes, en este proceso a 8.7 mg de O_3 por cada mg de fenol removido. Se estudió un proceso similar con diferentes relaciones de $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{O}_3]$ (i.e. 0.11, 0.22 y 0.49). El análisis de este tratamiento fue determinar si existían diferencias con el uso de ozono solamente y si se podía mejorar la eficiencia de dicho proceso. Los experimentos llevados a cabo con la combinación $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ no exhibieron diferencias en relación con los resultados obtenidos solo con O_3 . En los dos casos, la toxicidad de las muestras del efluente se redujo.

Palabras clave: Ozono · ozono/peróxido de hidrógeno · remoción de fenoles · efluente · refinería

Abstract: This study describes an alternative that aims to degrade phenols below concentrations of 0.15 mg L^{-1} contained in effluents from an oil refinery located in Ecuador. Ozone (O_3) and Ozone/Hydrogen peroxide ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) were used as the main drivers of the degradation process. Water samples with different pH values were oxidized with O_3 . The best outcome, from this oxidation process was obtained for samples with pH 8.5. For this specific case, the phenols concentration reduced from 4 ppm to 0.03 ppm by using an O_3 dose of 2.5 g h^{-1} during 1 min. The demand of ozone during the process was 34.2 mg L^{-1} , which was equivalent to 8.7 mg of O_3 per each mg of removed Phenol. A similar process was carried out with three different rates of $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{O}_3]$ (i.e. 0.11, 0.22, and 0.49). This treatment allowed to establish the differences with the use only with ozone and if it was possible to improve the process performance. The experiments with $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ did not exhibit any improvement in the phenol degradation rate. The toxicity of the effluent samples decreased by the application of both, O_3 and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

Keywords: Ozone · ozone/hydrogen peroxide · phenols removal · wastewater · refinery

1. INTRODUCCION

La explotación petrolera y sus industrias producen efluentes con altos contenidos de contaminantes tóxicos como fenoles. Específicamente, los procesos de refinación son fuentes continuas de estos contaminantes [12,21].

Los fenoles son alcoholes aromáticos capaces de generar otros compuestos sustituidos. En un sistema acuático, clorofenoles, nitrofenoles, catecoles y clorocatecoles, metilfenoles, alquilfenoles, bisfenoles y aminofenoles tienen importancia ambiental [15]. Algunos de estos fenoles son disruptores endócrinos [5]. El tipo de sustitución cambia su

comportamiento químico y toxicológico. Algunos estudios establecen que la toxicidad de los fenoles está relacionada con dos aspectos: la hidrofobicidad, que puede afectar la especificidad de las reacciones de los compuestos en las células, y la posición del sustituyente [15].

De acuerdo con el criterio de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, los fenoles son compuestos altamente tóxicos [10] y muchos de ellos se encuentran en la Lista de Contaminantes Prioritarios [11]. Los fenoles pueden lixiviarse a las aguas subterráneas y son tóxicos para los peces, también a bajas concentraciones [17]. Algunos estudios muestran que consumir agua contaminada con fenoles ocasiona náusea, diarrea y dolor de cabeza, más frecuente en los humanos. Otros estudios realizados en animales evidencian daños en los sistemas gastrointestinales, circulatorios y respiratorios y otras afecciones a los riñones e hígado [3,11].

Artículo recibido el 04 de abril de 2014; revisado XX de julio de 2014.

Esta obra fue financiada por la Escuela Politécnica Nacional en el marco del Proyecto Semilla PIS-10-37.

Debido a la toxicidad de estos compuestos, los tratamientos biológicos tradicionales no son eficientes para la remoción de estos contaminantes [9,12].

En la refinería estudiada, el proceso físico primario y el tratamiento biológico aplicados, no reducen la concentración de fenoles a valores que se encuentren dentro de los estándares nacionales (0.15 mg L^{-1}) [19].

Por tanto, esta investigación analiza el uso de Procesos de Oxidación Avanzada (POA's), los cuales involucran la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, oxidantes más reactivos que los convencionales [1,7,9, 22,24]. La aplicación de ozono (O_3) y la combinación de ozono/peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) están calificadas como POA's, porque el O_3 en condiciones de pH alcalino puede conducir a la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ y la combinación $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ es también una fuente de estos

radicales y puede mejorar los resultados obtenidos con O_3 solamente [10,14,18].

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Descripción de los sitios de muestreo

En este trabajo se usaron efluentes provenientes de una refinería en Ecuador. Esta empresa tiene dos unidades de refinación R-1 y R-2, con similar capacidad y sistema de operación. Cada unidad posee una planta de tratamiento de efluentes (PTAR). Los procesos principales en cada PTAR se muestran en la Fig. 1.

Ambas plantas emplean procesos similares, pero la PTAR para R-2 incluye un proceso de floculación.

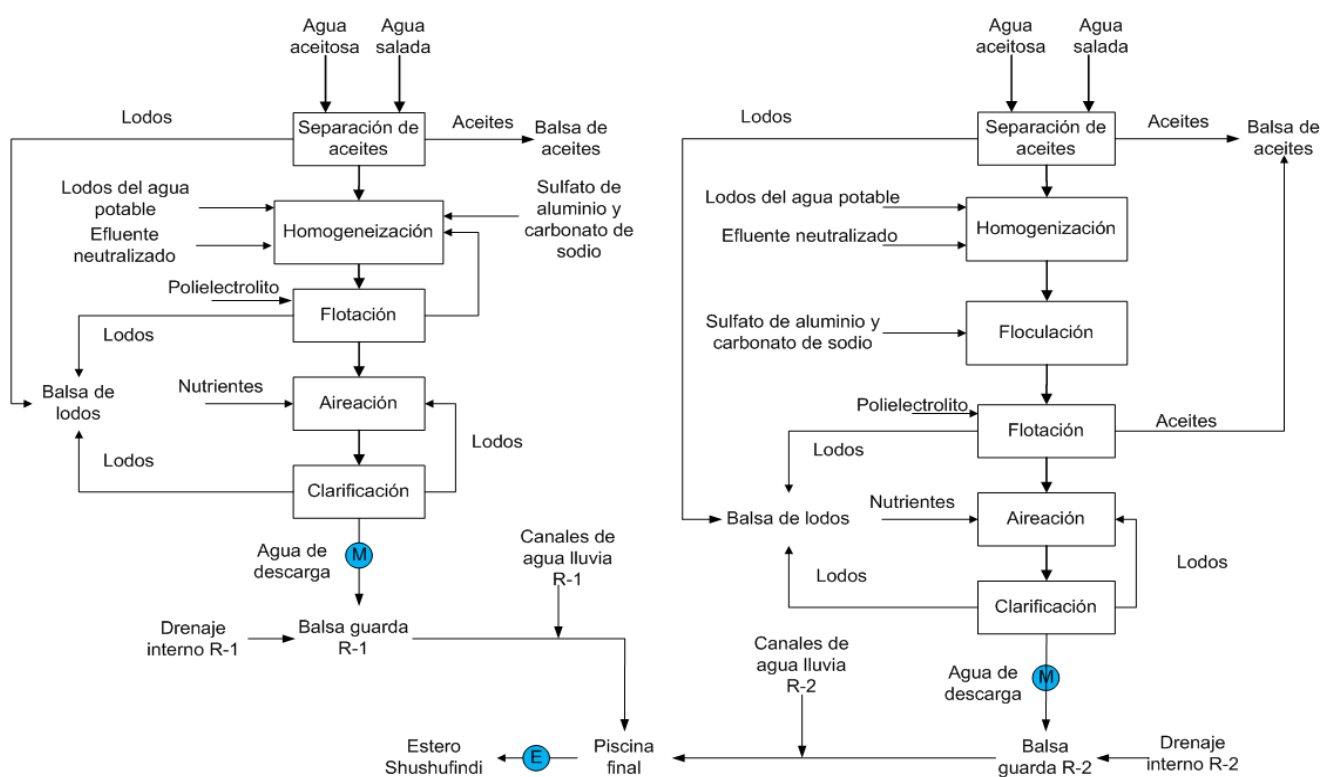


Figura 1. Principales procesos en la planta de tratamiento de aguas residuales en cada unidad de refinería

2.2 Métodos

Muestreo de aguas y caracterización

Sobre la base de la descripción de los procesos de cada planta de tratamiento, se estableció que los puntos de muestreo, en ambos casos, fueran las descargas posteriores a la clarificación. Se realizaron tres muestreos entre meses diferentes, para establecer un diagnóstico del funcionamiento de la planta de tratamiento. En cada caso, se tomó una muestra compuesta, con la mezcla del agua de descarga de ambos clarificadores.

La caracterización del agua incluyó mediciones "in situ" de pH. Estas muestras fueron acidificadas con ácido fosfórico y refrigeradas (4°C) hasta la realización de los análisis de Demanda Química de Oxígeno (DQO) y fenoles en el laboratorio, el mismo día. Estas determinaciones fueron efectuadas de acuerdo con las metodologías estándar, a través de análisis espectrofotométricos [2].

En las muestras tratadas, que mostraron la mayor degradación de fenol, se llevaron a cabo análisis de Carbón Orgánico Total (COT), en un detector infrarrojo SHIMADZU, con el método estándar [2].

También se evaluó la toxicidad para los tratamientos que arrojaron los mejores resultados de remoción de fenoles. Esta

determinación se realizó en un equipo digital Microtox con *Thiobacillus* Gram negativo, como el microorganismo de referencia para las pruebas.

Descripción del sistema de tratamiento

Los tratamientos con O_3 y la combinación O_3/H_2O_2 fueron desarrollados en un sistema bajo las conexiones esquemáticas mostradas en la Fig. 2.

Para la producción de ozono, se trabajó con oxígeno industrial en un ozonificador BMT 802M Philaqua con una producción de 2.5 g h^{-1} , a un flujo de oxígeno de 0.6 L min^{-1} . Los tratamientos se llevaron a cabo, a contraflujo, en un reactor de borosilicato de 270 mL. Se mantuvo un reflujo de 205 mL min^{-1} mediante una bomba peristáltica Fisher, Modelo 3389, durante el tiempo de tratamiento. El ozono fue inyectado en el agua, a través de un difusor cerámico poroso.

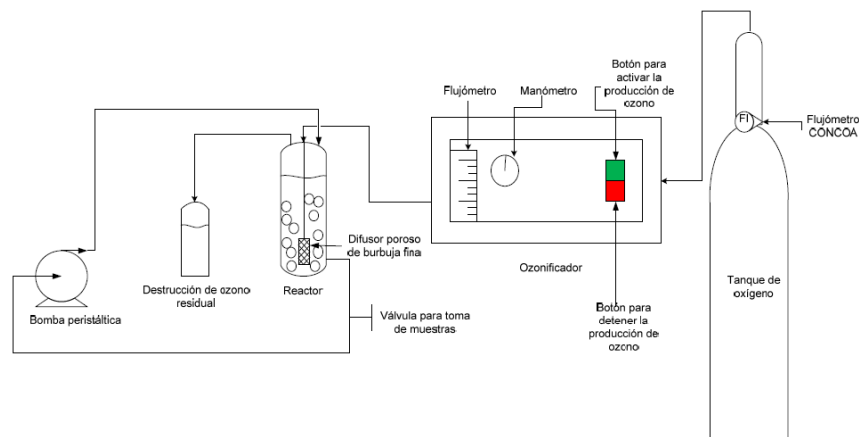


Figura 2. Esquema del sistema a escala de laboratorio para tratar fenoles con O_3 y O_3/H_2O_2

Adicionalmente, se incorporó una solución de yoduro de potasio (KI) 2% en un frasco lavador, a la salida del gas, para destruir el ozono residual en la fase gaseosa.

Debido al contenido surfactante, se adicionó a la muestra un agente antiespumante para evitar la formación de espuma en el reactor por efecto de la inyección del gas ozono.

Tratamiento con Ozono

Para el tratamiento con ozono de las muestras tomadas de la refinería, se probaron cuatro valores de pH: 5.50, 7.00, 8.00 y 8.50. Estos valores se fijaron con el uso de soluciones de ácido clorhídrico (HCl) 1 N (BDH Chemicals) o hidróxido de sodio (NaOH) 1 N (Baker). Las muestras de agua fueron tomadas a 0.25, 0.60, 1.00 y 1.50 min de iniciado el tratamiento y los experimentos fueron repetidos por tres ocasiones.

En todas las muestras, se midieron los valores de pH y contenido de fenoles. Para el mejor tratamiento, en el que se obtuvo la mayor remoción de fenol, se determinaron los valores de DQO y COT.

Tratamiento con O_3/H_2O_2

Para el tratamiento con O_3/H_2O_2 a pH 8.5, se utilizaron tres relaciones molares $[H_2O_2]/[O_3]$: 0.11, 0.22 y 0.49 M. Estas relaciones fueron establecidas de acuerdo con resultados experimentales de otros estudios [13,14]. Adicionalmente, se realizaron pruebas a dos valores de pH: 5.0 y 7.0 para la relación 0.11 de $[H_2O_2]/[O_3]$. En todas las experimentaciones, las muestras fueron tomadas en tres tiempos diferentes: 0.25, 0.60 y 1.00 min, luego de iniciado el tratamiento.

Como en el caso de los tratamientos con ozono, se evaluaron los valores de pH y contenido de fenoles en las muestras

finales y también se midieron DQO y COT para la condición que mostró la mayor remoción de fenoles.

El análisis estadístico de todos los datos fue realizado con el programa Statgraphics [23].

Evaluación de toxicidad de las muestras

Se realizaron evaluaciones de toxicidad de las muestras tratadas, que presentaron los mejores resultados, tanto en el caso de la aplicación de O_3 , como en el caso de la aplicación de O_3/H_2O_2 . Las mediciones se realizaron en el equipo digital MICROTOX y la bacteria seleccionada para el estudio fue *Thiobacillus* Gram negativo, puesto que es de fácil manipulación, se la encuentra en la flora común del suelo y en un lodo activado. En el equipo MICROTOX se cuantificó la reducción de ferricianuro y se expresó la toxicidad de la muestra como el cociente de inhibición metabólica: MIQ [20].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de las muestras de agua

La caracterización de las muestras tomadas de los clarificadores en la refinería se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Caracterización de las muestras de agua de los clarificadores en la refinería

Parámetro	Límite establecido*	Promedio
[Fenol] (ppm)	< 0.15	3.99 ± 0.08
pH	$5 < \text{pH} < 9$	4.01 ± 0.22
DQO (mg L^{-1})	< 120	32.67 ± 3.51

* Ministerio de Energía y Minas del Ecuador, 2001

Estos resultados muestran la baja capacidad de los tratamientos tradicionales para remover fenoles. Los valores reportados son más altos que los establecidos por los estándares nacionales, los cuales permiten un contenido de fenoles máximo de 0.15 mg L^{-1} , para efluentes de la industria petrolera [19].

También el pH es demasiado bajo. Posiblemente, algunos compuestos ácidos en las corrientes de la refinera son responsables por estos resultados. Solamente el valor de DQO se encuentra dentro del estándar establecido.

Tratamientos con ozono

Los resultados de la degradación de fenoles a diferentes valores de pH, se muestran en la Tabla 2 y en la Fig.3.

El análisis estadístico muestra un efecto significativo del cambio del pH en la cinética de la degradación de fenol.

El mejor pH para la remoción de fenoles fue 8.5. Estos resultados son estadísticamente diferentes a los correspondientes a valores de pH menores ($p = 0,05$). Solamente entre los valores de pH 5.5 y 7.0, no se observaron diferencias estadísticas ($p = 0,05$).

Tabla 2. Concentración de fenoles por el tratamiento con ozono a diferentes valores de pH en muestras de agua de la PTAR en una refinera en Ecuador

pH inicial	5.50		7.00		8.00		8.50	
Tiempo (min)	[Fenol] (ppm)	Remoción de Fenol (%)	[Fenol] (ppm)	Remoción de Fenol (%)	[Fenol] (ppm)	Remoción de Fenol (%)	[Fenol] (ppm)	Remoción de Fenol (%)
0.00	4.00 ± 0.09	0.00	4.02 ± 0.06	0.00	3.96 ± 0.06	0.00	3.98 ± 0.09	0.00
0.25	3.53 ± 0.06	11.88	3.34 ± 0.04	16.84	2.96 ± 0.04	25.19	2.27 ± 0.04	42.93
0.60	0.89 ± 0.04	77.71	0.62 ± 0.01	84.67	0.19 ± 0.01	95.14	0.03 ± 0.01	99.16
1.00	0.03 ± 0.00	99.25	0.03 ± 0.00	99.32	0.04 ± 0.01	99.12	0.02 ± 0.00	99.56
1.50	0.02 ± 0.00	99.63	0.01 ± 0.00	99.96	0.02 ± 0.00	99.62	0.01 ± 0.00	99.77
pH final	4.91		6.04		6.98		7.20	

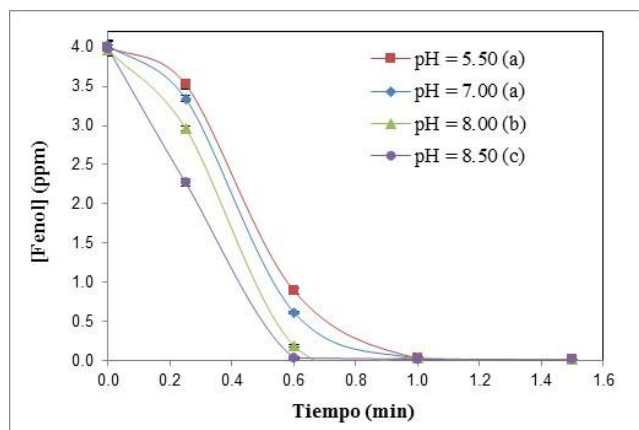


Figura 3. Remoción de fenoles en los efluentes de la PTAR de una refinera en Ecuador, tratados con O_3 a diferentes valores de pH

La velocidad de remoción de fenoles mejoró al elevar el pH durante el tratamiento con ozono. Estos resultados muestran el efecto de los radicales $\cdot\text{OH}$ en la reacción con fenol, puesto que se conoce que a valores de pH ácidos, el ozono reacciona de forma molecular y a valores de pH alcalinos reacciona a través de la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ [4,6].

El pH se acidifica durante el tratamiento con ozono, debido a la formación de ácidos orgánicos como el mucónico, oxálico o fórmico, medidos en otros estudios [12].

La caracterización de COT y DQO para el mejor tratamiento a pH 8.5 se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Medidas de COT y DQO de un efluente de la refinera, tratado con ozono a pH = 8.5 durante 0.6 min

Parámetro	Valor
COT_0 (mg L^{-1})	18.6
COT_t (mg L^{-1})	15.9
% reducción de COT	14.5
DQO_0 (mg L^{-1})	31.0
DQO_t (mg L^{-1})	44.0
$[\text{O}_3]_c / [\text{fenol}]$ (mg O_3) (mg fenol) $^{-1}$	8.7
$[\text{O}_3]_c / \text{COT}_t$ (mg O_3) (mg COT removidos) $^{-1}$	12.7

El consumo de ozono fue de $34.2 \text{ mg ozono L}^{-1}$, equivalente $8.7 (\text{mg ozono}) (\text{mg fenol degradado})^{-1}$ y este valor corresponde a una relación molar de 14.1 moles de ozono por mol de fenol, mucho mayor que el encontrado en otros estudios, en los cuales se determinaron relaciones de 2.5:1 [16] o 1.3:1 o hasta 1:1 [12]. Estos resultados están relacionados con el hecho de que en los estudios presentados se trabajó con soluciones puras de fenol, mientras que en este estudio, las muestras correspondían a aguas residuales reales con cargas contaminantes adicionales.

El tratamiento provocó, aparentemente, un incremento en los valores de DQO. Sin embargo, se debe considerar que H_2O_2 es un producto de las reacciones de ozono, que causa interferencias en las lecturas de DQO con el método tradicional de oxidación con dicromato y que, probablemente, es el responsable del aparente incremento del valor de este parámetro [8].

Tratamiento O_3/H_2O_2

En el caso del tratamiento de efluentes con O_3/H_2O_2 a diferentes relaciones $[H_2O_2]/[O_3]$ a pH = 8.5, fue observado un comportamiento similar en la remoción de fenoles, al obtenido en el tratamiento solamente con ozono. Las mejores condiciones fueron encontradas para el experimento, en el cual no se añadió H_2O_2 . Esto se puede ver en la Fig. 4.

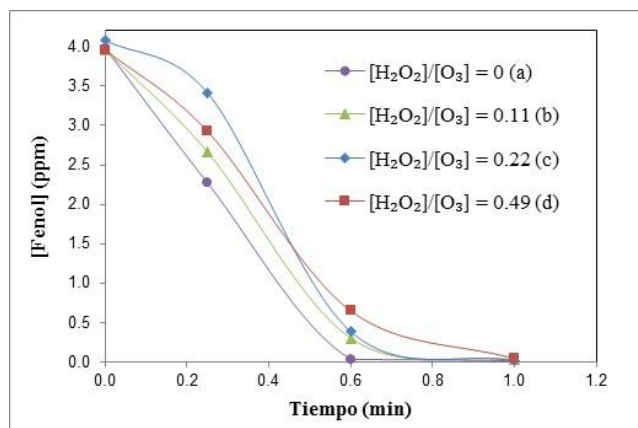


Figura 4. Remoción de fenoles en el efluente de una PTAR de una refinera de Ecuador, tratados con O_3/H_2O_2 a diferentes relaciones $[H_2O_2]/[O_3]$

Cuando se utilizó una relación molar $[H_2O_2]/[O_3]$ de 0.5, que corresponde al valor recomendado en bibliografía, no mejoró la remoción de fenol respecto al tratamiento que utiliza solamente O_3 . La alcalinidad del agua podría haber influenciado en el efecto de la adición de H_2O_2 , puesto que los iones bicarbonatos y carbonatos, que pueden encontrarse en este tipo de aguas, atrapan a los radicales $\cdot OH$ y no permiten su reacción con los otros sustratos presentes en el efluente [18].

Los resultados de las pruebas a valores de pH de 5.5 y 7.0, a $[H_2O_2]/[O_3] = 0.11$ no muestran diferencias estadísticas con los valores obtenidos por el tratamiento solo con O_3 a las mismas condiciones.

Los resultados de toxicidad, en los cuales se evaluaron los cocientes de inhibición metabólica (MIQ) del *Thiobacillus* Gram negativo en las muestras tratadas con O_3 y con la combinación O_3/H_2O_2 que arrojaron los mejores resultados de remoción de fenoles, se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Cociente de inhibición metabólica (MIQ) del *Thiobacillus* Gram negativo en las muestras del efluente de una refinera ecuatoriana tratadas con O_3 y O_3/H_2O_2 a pH = 8.50 durante 1 min

Proceso	O_3	O_3/H_2O_2
	MIQ	
Inicial	16.9	19.5
Final	12.9	10.2
Remoción	23.7 %	47.7 %

Los resultados de la Tabla 4, muestran que los tratamientos desarrollados determinaron descensos en los niveles de

toxicidad en 23.7% con el uso de O_3 y 47.7 % cuando se probó la combinación O_3/H_2O_2 .

4. CONCLUSIONES

La remoción de fenol en muestras de efluentes de la PTAR en una refinera con el uso de O_3 fue más eficiente a valores de pH alcalinos. Los mejores resultados se obtuvieron a pH 8.5.

Los resultados de remoción de fenoles de muestras de efluentes de la PTAR en una refinera en Ecuador, tratados en un proceso en el cual se utilizó la combinación O_3/H_2O_2 , a diferentes valores de pH, no mostraron diferencias estadísticas significativas comparados con los obtenidos al aplicar solamente O_3 bajo las mismas condiciones de operación y pH.

Un consumo de ozono de $34.2 \text{ mg } O_3 \text{ L}^{-1}$ fue suficiente para reducir la concentración de fenol de 4 ppm a 0.03 ppm.

La materia orgánica, evaluada como COT, en muestras del efluente de la PTAR de una refinera en Ecuador, se redujo en 14.5% por el tratamiento con O_3 .

La toxicidad de los efluentes fue reducida con el uso de O_3/H_2O_2 .

5. RECOMENDACIONES

Desarrollar una investigación para determinar el efecto de la geometría del reactor de ozonificación sobre la eficiencia de la transferencia de ozono hacia el agua a tratar con el uso de difusores porosos de burbuja fina.

Realizar un estudio para comparar la eficiencia de la transferencia de ozono/agua con el uso de difusores porosos de burbujas en relación con el uso de venturi.

REFERENCIAS

- [1] A. Vogelpohl. (2006) Applications of AOP's in wastewater treatment. 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, Cambridge University Technology and Enterprise Club.
- [2] APHA, AWWA, WEF Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, WEF Standard Method 6420, 2005
- [3] ATSDR Toxicological Profile for Phenol, ASTDR, 2008.
- [4] B. Langlais, D. Reckhow, D. Brink, *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering*. London, UK: Lewis Publishers, 1991.
- [5] C. Baird, M. Cann, *Environmental Chemistry*. New York, USA: W H Freeman & Co, 2005.
- [6] C. Gottschalk, J. Libra y A. Saupé, *Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications*. Berlín, Germany: Wiley-VCH, 2010.
- [7] C. Von Sonntag. (2006) The basis of oxidants in water treatment. Part A: OH radical reactions. 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, Cambridge University Technology and Enterprise Club.
- [8] E. Lee, H. Lee, Y. Kim, K. Sohn, K. Lee. (2011). Hydrogen peroxide interference in chemical oxygen demand during ozone based advanced oxidation of anaerobically digested livestock wastewater. *Int J Environ Sci Tech* [Online]. 8, pp. 381-388. Disponible en: <http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF03326225>.
- [9] E. Siedlecka, P. Stepnowski. (2005). Phenols degradation by Fenton Reaction in the presence of Chlorides and Sulfates. *Polish Journal of Environmental Studies* [Online]. 14, pp. 823-828. Disponible en: <http://www.pjoes.com/pdf/14.6/823-828.pdf>.
- [10] EPA Guidance Manual, Alternative Disinfectants and Oxidants, US EPA 815-R-99-014, 1999.

- [11] EPA Priority pollutants, US EPA 33 U.S.C. §1251, 2013.
- [12] J. Forero, J. Duque, F. Ríos y J. Díaz. (2001). Ozone for phenol treatment in industrial wastewater. *Ciencia, Tecnología y Futuro* [Online]. 2(2), pp. 17-26. Disponible en: http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S0122-53832001000100002&script=sci_arttext.
- [13] J. Forero, O. Ortiz y F. Ríos. (2005). Aplicación de Procesos de Oxidación Avanzada como Tratamiento de Fenol en Aguas Residuales Industriales de Refinería. *Ciencia, Tecnología y Futuro* [Online]. 3(1), pp. 97-109. Disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/ctyf/v3n1/v3n1a08.pdf>.
- [14] J. L. Acero y U. Von Gunten. (2001). Characterization of oxidation processes: Ozonation and the AOP O₃/H₂O₂. *Journal American Water Works Association* [Online]. 93(10), pp. 90-100. Disponible en: <http://www.environmental-expert.com/articles/characterization-of-oxidation-processes-ozonation-and-the-aop-o3-h2o2-55726>.
- [15] J. Michalowicz, W. Duda. (2007). Phenols: Sources and Toxicity. *Polish J of Environ Stud* [Online]. 16, pp. 347-362. Disponible en: <http://www.pjoes.com/pdf/16.3/347-362.pdf>.
- [16] M. Guro y R. Vatista. (1987). Oxidation of phenol by Ozone and Ozone + UV Radiation: A Comparative Study. *Water Research* [Online]. 21(8), pp. 895-900. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135487800064>.
- [17] N. Gad y A. Saad. (2008). Effect of Environmental Pollution by Phenol on Some Physiological Parameters of *Oreochromis niloticus*. *Global Veterinaria* [Online]. 2 (6), pp. 312-319. Disponible en: [http://www.idosi.org/gv/gv2\(6\)08/4.pdf](http://www.idosi.org/gv/gv2(6)08/4.pdf).
- [18] N. Shammam, L. Wang, "Ozonation", en *Physicochemical treatment processes*, 1st ed., vol. 3, L. Wang, Y. Hung, N. Shammam, Ed New Jersey: Humana Press Inc, 2005, pp. 315-355.
- [19] Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador, Ministerio de Energía y Minas de Ecuador Decreto 1215, 2001.
- [20] Scitox (2010). Applications Note 001. [Online] Disponible en: <http://www.Scitox.com/Application%20Note%20T001.pdf>
- [21] S. Ishak, A. Malakahmad, M. Isa. (2012). Refinery wastewater biological treatment: A short review. *Journal of Scientific & Industrial Research* [Online]. 71(4), pp. 251-256. Disponible en: [http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/13753/1/JSIR%2071\(4\)%20251-256.pdf](http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/13753/1/JSIR%2071(4)%20251-256.pdf).
- [22] S. Kommineni, J. Zoekler, A. Stocking, S. Liang, A. Flores, M. Kavanaugh, "Advanced Oxidation Processes", in *Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from Drinking Water*, 2nd ed., Melin G, Ed Québec, CA: Center for Groundwater Restoration and Protection National Water Research Institute, 2000, pp. 109-199.
- [23] StatPoint Technologies, Inc. (2012). Statgraphics Centurion XVI. StatPoint Technologies, Inc., Warrenton VA, USA.
- [24] W. Lafi, Z. Al-Qodah. (2006). Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* [Online]. 137, pp. 489-497. Disponible en: <http://www.aseanenvironment.info/Abstract/41013937.pdf>.