

Valoración del estado del sistema de tratamiento de residuales líquidos de una refinería de petróleo

Assessment of the status of the liquid waste treatment system of an oil refinery

Telvia Arias-Lafargue^{1*} <https://orcid.org/0000-0003-2610-1451>

Emilio Álvarez Monier¹ <https://orcid.org/0000-0001-7022-3240>

Taimí Bessy Horruitiner¹ <https://orcid.org/0000-0001-7595-5547>

Valdovina Córdova Rodríguez² <https://orcid.org/0000-0002-6192-9898>

Dunia Rodríguez Heredia¹ <https://orcid.org/0000-0003-4676-7314>

¹ Facultad de Ingeniería Química y Agronomía, Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, Cuba.

² Centro Nacional de Electromagnetismo Aplicado, CNEA. Cuba.

*Autor para la correspondencia. Correo electrónico: tal@uo.edu.cu

RESUMEN

La refinería de petróleo objeto de estudio tiene la misión de producir derivados del petróleo y brindar servicios de alta calidad al territorio nacional. Varios son los elementos contaminantes que en sus procesos productivos se generan, así como los efectos que acarrearán sobre el ecosistema. De ahí la necesidad de evaluar el funcionamiento del sistema de tratamiento de los residuales líquidos en la refinería. Los especialistas de Geominera Oriente realizaron cinco campañas de muestreo en el período comprendido entre febrero del año 2016 y febrero del 2018. Se demuestra que en las cinco campañas efectuadas los aceites y grasas, los hidrocarburos, los sólidos suspendidos y el oxígeno

disuelto no cumplen con los requerimientos establecidos en la norma de vertimiento vigente. Mediante un análisis de varianza multifactorial se evidencia, que la laguna de oxidación no funciona adecuadamente desde el año 2016. En correspondencia con los resultados obtenidos, y que el sistema de tratamiento tiene más de 50 años de explotación, se propone que se estudien modificaciones al sistema de tratamiento de los residuales para la industria.

Palabras clave: agua residual; refinería de petróleo; sistema de tratamiento.

ABSTRACT

The refinery of petroleum study object has the mission of taking place derived of the petroleum and to offer services of high quality to the national territory. Several are the polluting elements that are generated in their productive processes, as well as the effects that carry on the ecosystem. Of there the necessity to evaluate the operation of the system of treatment of the residual liquids in this refinery. The specialists of Geominera Guide they carried out five sampling campaigns in the period understood among February of the year 2016 and February of the 2018. It is demonstrated that in the five made campaigns the oils and fatty, the hydrocarbons, the suspended solids and the dissolved oxygen don't fulfill the requirements settled down in the norm of effective to be poured. By means of an analysis of variance multifactorial it is demonstrated that the lagoon of oxidation doesn't work appropriately from the year 2016. Keeping in mind the obtained results and that the treatment system has more than 50 years of exploitation intends study modifications to the treatment system of residual for the industry.

Keywords: wastewaters; refinery of petroleum; treatment system.

Recibido: 08/08/2021

Aceptado: 15/12/2021

Introducción

Como parte del desarrollo de la vida en toda comunidad, se generan residuales industriales. Su vertimiento indiscriminado puede causar graves trastornos a la naturaleza y a la sociedad. La preservación de las aguas terrestres es de gran importancia, ya que estas implican para la sociedad pérdidas desde los puntos de vista higiénico sanitario, económico, ambiental, social, estético y cultural.⁽¹⁾ Se conocen alternativas que permiten reducir este tipo de contaminación, y mantener al mismo tiempo un desarrollo sostenible, pero se hace ineludible que las direcciones de empresas y organismos comprendan mejor el alcance de los problemas ambientales.

El aumento de la contaminación ambiental debido a la descarga de agua emulsionada de crudo en las bahías, es uno de los problemas que debe resolver la industria petrolera cubana. El agua obtenida de los pozos productores de petróleo, generalmente se emulsiona con gotas de petróleo crudo, la cual puede ocasionar serios problemas ambientales. Por lo tanto, es necesario encontrar una tecnología de tratamiento adecuada, para ser implementada en zonas de extracción de petróleo y refinerías, para reducir el contenido de crudo en el agua a estándares seguros antes de la descarga.⁽²⁾

Las aguas presentes en los residuales líquidos de las refinerías de petróleo están compuestas por el vapor condensado, el agua de separación, disoluciones cáusticas agotadas, descargas procedentes de la purga de torres de refrigeración y calderas, agua de lavado, agua de neutralización de residuos ácidos y alcalinos, y otras aguas relacionadas con los procesos. Normalmente las mismas contienen hidrocarburos, materiales disueltos, sólidos en suspensión, fenoles, amoníaco, sulfuros y otros compuestos. El tratamiento de aguas residuales se aplica al agua de proceso, al agua de derrames y a las aguas cloacales antes de su descarga. En ocasiones, estos tratamientos requieren la obtención de permisos o exigen un reciclaje.⁽³⁾

La refinería objeto de estudio, se ubica en los márgenes de una bahía, ocupa alrededor de 136 hectáreas y tiene la misión de producir derivados del petróleo y brindar servicios de alta calidad. Entre los productos que se comercializan están: el gas licuado, keroseno, turbo combustible, asfalto, gasolina y diesel.

Además, posibilita la producción del gas refrigerante LB-12 y el solvente RL-95, que sustituye al Freón 11 en la limpieza de equipos de refrigeración.

La refinación de petróleo en esta industria, genera volúmenes de aguas residuales que superan los 4320 m³ diarios, que son vertidas a la bahía desde un sistema de tratamiento de aguas residuales. Los elementos contaminantes que poseen esas aguas residuales acarrearán graves problemas sobre el ecosistema bahía.⁽⁴⁾ De ahí la necesidad de que los sistemas de tratamiento de que dispone, cumplan eficientemente su función de disminuir la carga contaminante de los residuales que se generan durante el proceso productivo en las diferentes unidades de procesos de refinación del petróleo y sus derivados, unidades de facilidades auxiliares, área de tanques de almacenaje de hidrocarburos y otras instalaciones que conforman la refinería (cargadero de camiones, ferrocarril, muelle y laboratorio de ensayo de combustibles).

El sistema de tratamiento de aguas residuales se encuentra dentro de la refinería, con el objetivo de extraer residuos oleosos en ambas secciones del separador API (*American Petroleum Institute*), y el manejo para el tratamiento y disposición final de sólidos oleosos. El separador API funciona por el principio de gravedad, y se previó en su diseño, una cantidad de agua de drenaje de dos pulgadas por hora de intensidad de lluvia y 61,2 m³ de agua de lastre, todo de forma controlable para evitar el peligro de desbordamiento, y consta de dos secciones.⁽⁴⁾

El mencionado sistema de tratamiento primario se encuentra deteriorado, fundamentalmente la red que comunica al área de tanques con el separador API. Los equipos dinámicos que se utilizan para el trasiego de productos y efluentes, no tienen piezas de repuesto y su eficiencia ha disminuido al manipular productos más pesados.

El separador API trabaja con un régimen de carga diferente al diseñado originalmente, al soportar una carga directa de hidrocarburos pesados, debido a los salideros en tanques y líneas tecnológicas. La situación se dificulta aún más por falta de mantenimiento, así como la inexistencia de mediciones frecuentes, que permitan la evaluación de las características físico-químicas y microbiológicas en el separador API.

Los procesos inversionistas realizados en esta refinería, han permitido la instalación de otras unidades secundarias de refinación y de facilidades auxiliares y, en consecuencia, han elevado su capacidad de refinación, a lo que se le suma la edificación de un cargadero por ferrocarril. Por otra parte, la composición de los crudos ha variado con respecto al de diseño, y se obtienen otros derivados del petróleo con características de diferente composición. Todo ello impone la modernización del sistema de tratamiento, sin embargo, las inversiones al sistema de tratamiento original no han podido ejecutarse por diversas razones.

Este trabajo tiene el objetivo de evaluar el sistema de tratamiento de residuales de la refinería, para determinar su estado técnico mediante la evaluación de los parámetros físico-químicos, y biológicos de los residuales que trata, y que deben cumplir con los requisitos legales, según la norma de vertimiento vigente.⁽⁵⁾

Materiales y métodos

Para conocer las características físico-químicas de las aguas residuales generadas, se diseñó un programa de muestreo, y se tomaron como base los siguientes criterios:

- Intereses de la empresa, con el objetivo de identificar los principales parámetros químicos y características físicas de los residuales generados según la legislación cubana.
- De acuerdo con los parámetros exigidos por las normas cubanas, que establecen las especificaciones en el vertimiento de residuales líquidos al medio, la forma de funcionamiento de la empresa y la realización de la limpieza, se seleccionaron los parámetros a valorar durante el estudio.

En la selección de los puntos de muestreo se tuvieron en cuenta las siguientes razones:

- Trazado del sistema de evacuación.
- Puntos de unión con otros sistemas.
- Punto de descarga del sistema de evacuación.

Se determinaron ocho puntos para la toma de muestras, identificados como AR1AR8, ubicados en las fuentes de origen del residual y el trayecto del sistema de evacuación. Las precisiones para la ubicación, estuvieron en función del resultado de las entrevistas realizadas a los especialistas de la empresa.

La técnica a utilizar para la toma de muestra consistió en:

1. Recogerlas en recipientes adecuados para estos fines, por especialistas de Geocuba, pertenecientes a Geominera Oriente.
2. Las muestras se recolectaron con los recipientes aportados por el laboratorio con capacidades de 1,5 y 0,5 L.
3. Finalizado el muestreo, los recipientes con su contenido fueron enviados al laboratorio para su análisis.
4. Se les adicionó 5 gotas de HNO₃ concentrado, por cada litro de muestra, para su mejor conservación, y se guardaron a -4 °C por un tiempo que varió entre 8 y 24 h, hasta la determinación de metales.

Las muestras fueron codificadas para su identificación de acuerdo con la cantidad de puntos y campañas de muestreo.

Se determinaron las concentraciones de los parámetros seleccionados, en el Centro de Investigaciones del Níquel (CEDINIQ) “Capitán Alberto Fernández Montes de Oca de Moa” y en el Laboratorio de la Unidad Empresarial de Base “Santiago de Cuba” de la Empresa Nacional de Análisis y Servicios Técnicos (ENAST), perteneciente al Instituto Nacional de Recursos Hidráulicos, en el período comprendido entre febrero del año 2016 y febrero del 2018, para un total de cinco campañas de muestreo, tal como se muestra en la tabla 1.^(6,7,8)

Tabla 1- Campañas de muestreo

| Campaña de muestreo | Fecha |
|---------------------|---------|
| 1 ^{ra} | 02/2016 |
| 2 ^{da} | 10/2016 |
| 3 ^{ra} | 02/2017 |
| 4 ^{ta} | 10/2017 |
| 5 ^{ta} | 02/2018 |

Las determinaciones seleccionadas fueron:

- Parámetros físico-químicos: pH, aceites y grasas (A y G), hidrocarburos (HC), sólidos suspendidos (S/S), sólidos sedimentables (S.Sed), cromo [Cr (VI) y total], cobre (Cu) y amoníaco (NH₃)
- Parámetros biológicos: oxígeno disuelto (O₂)

Para conocer la efectividad del sistema de tratamiento, se realiza un Análisis Evaluativo Estadístico mediante un análisis de varianza multifactorial para cada uno de los parámetros físico-químicos y biológicos estudiados, con el Statgraphics V. El análisis se realiza en la laguna de oxidación, pero no se puede realizar en el Separador API debido a la insuficiencia de los datos determinados a la entrada del mismo. El análisis de varianza multifactorial, considera múltiples variables independientes cualitativas (factores), que explican la variabilidad de una variable dependiente cuantitativa. Cada variable independiente, contribuye con un efecto principal individual, pero, además, se pueden considerar en el modelo, las posibles interacciones entre los factores. Se consideraron modelos de muestras independientes, de factores fijos y sin la presencia de variables de control.

Resultados y discusión

Los valores medios obtenidos para los metales pesados Cr (VI), Cr (total), Co, Cu, Ni, Pb, Zn y Hg, analizados en el residual objeto de estudio, estuvieron por

debajo de los límites máximos permisibles establecidos por la norma, por lo que esta empresa no constituye una fuente de contaminación en lo que a metales pesados se refiere. Estos parámetros fueron analizados para determinar la posible influencia de la refinería, en la contaminación por metales pesados que presenta la bahía.

Las tablas que se muestran a continuación, reflejan los resultados obtenidos en ocho puntos de muestreo durante las cinco campañas. Se podrá apreciar, que en ocasiones no fue posible determinar el parámetro en algunas estaciones de muestreo, debido a que en esos momentos en los residuales, sólo se obtuvo petróleo crudo proveniente del drenaje de los equipos, por consiguiente, no se analizaron las muestras en cuanto al contenido de los parámetros a considerar según la Norma Cubana ⁽⁵⁾ por la alta posibilidad de introducir errores en la determinación de sus concentraciones.

Los valores de pH reflejados en la tabla 2, excepto en dos ocasiones, son incluidos en el intervalo entre 6,0 - 9,0 unidades durante casi todo el período de muestreo, cumpliendo con la norma de vertimiento vigente.

Tabla 2- pH de las muestras

| Parámetro | pH (unidades) | | | | | |
|--------------------------------------|---------------|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | NC 521:2007 | Valores promedios por campaña de muestreo | | | | |
| Puntos de muestreo | | 1 ^{ra} | 2 ^{da} | 3 ^{ra} | 4 ^{ta} | 5 ^{ta} |
| AR1 Entrada del separador | 6,0 - 9,0 | 10,283 | (...) | (...) | (...) | (...) |
| AR2 Salida del separador S | | 9,916 | 7,126 | 7,205 | (...) | 7,563 |
| AR3 Salida del separador N | | 7,327 | 7,289 | 7,758 | (...) | 6,849 |
| AR4 Entrada a la laguna de oxidación | | 7,810 | 7,334 | 7,363 | 6,286 | 7,187 |
| AR5 Salida a la laguna de oxidación | | 8,299 | 7,472 | 6,847 | 7,367 | 6,357 |
| AR6 Dentro de la barrera | | 7,388 | 7,493 | 7,830 | 7,318 | 7,340 |
| AR 7 Agua de mar | | 7,413 | 7,447 | 7,926 | 7,742 | 7,436 |
| AR 8 Agua de mar | | 7,437 | 7,667 | 7,965 | 7,973 | 7,475 |

Nota: (...) no se determinó en la estación de muestreo

Los residuales de esta entidad, mostraron un elevado contenido de aceites y grasas. El contenido de este contaminante se reduce con el tratamiento del residual en el separador API, del cual, el lado S (sur) trabaja con mayor eficiencia que el N (norte). La referida ineficiencia del norte se debe, a que la

concentración del residual sin tratamiento aumenta, por escape o derrame, y por la falta de mantenimiento sistemático y la antigüedad de la tecnología empleada.

En todas las campañas de muestreo y en prácticamente todos los puntos, sus valores superan lo establecido en la norma de vertimiento vigente. En varios puntos, incluso, los valores parecen irreales, lo que demuestra la necesidad de cuestionarse el funcionamiento del sistema de separación (tabla 3).

Tabla 3- Concentración de aceites y grasas (A y G) en las muestras obtenidas

| Parámetro | Aceites y Grasas (mg/L) | | | | | |
|--------------------------------------|-------------------------|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | NC 521:2007 | Valores promedios por campaña de muestreo | | | | |
| | | 1 ^{ra} | 2 ^{da} | 3 ^{ra} | 4 ^{ta} | 5 ^{ta} |
| AR1 Entrada del separador | < 50,0 | 13 114,0 | (...) | (...) | (...) | (...) |
| AR2 Salida del separador <u>S</u> | | 53,0 | 452,0 | 43,0 | (...) | 25 776 |
| AR3 Salida del separador <u>N</u> | | 173,0 | 509,0 | 227,0 | (...) | 5364 |
| AR4 Entrada a la laguna de oxidación | | 88,0 | 816,0 | 381,0 | 16,0 | 17 |
| AR5 Salida a la laguna de oxidación | | 149,0 | 923,0 | 109,0 | 451,0 | 783 |
| AR6 Dentro de la barrera | | 169,0 | 1 451,0 | 866,0 | 270,0 | 645 |
| AR7 Agua de mar | | 78,0 | 485,0 | 402,0 | 7,0 | 19,0 |
| AR8 Agua de mar | | 165,0 | 536,0 | 714,0 | 14,0 | 38,0 |

En el quinto muestreo y en el punto AR2, se determinó la mayor concentración de aceites y grasas respecto a las demás ubicaciones, a pesar de que el residual ha comenzado a ser tratado por el separador API.

Los valores de grasas y aceites dentro de la barrera, fueron superiores a los de la salida de la laguna, por el hecho de que presentan una elevada concentración de petróleo, por ser la principal materia prima de la refinería y por el vertimiento de aguas oleosas y lodos petrolizados en la barrera. Además, el punto AR8 se encuentra más afectado que el AR7 debido a la circulación de corrientes del agua dentro del litoral de la bahía.

En la tabla 4 se puede apreciar el comportamiento del contenido de hidrocarburos en el residual, y su elevada concentración, por ser la principal materia prima de la planta.

Tabla 4- Hidrocarburos en los residuales líquidos

| Parámetro | Hidrocarburo (mg/L) | | | | | |
|--|---------------------|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | NC 521:2007 | Valores promedios por campaña de muestreo | | | | |
| Puntos de muestreo | | 1 ^{ra} | 2 ^{da} | 3 ^{ra} | 4 ^{ta} | 5 ^{ta} |
| ARI-1 Entrada del separador | < 10,0 | 7750,0 | (...) | (...) | (...) | (...) |
| ARI-2 Salida del separador <u>S</u> | | 46,0 | 126,0 | 26,0 | (...) | 2887 |
| ARI-3 Salida del separador <u>N</u> | | 113,0 | 143,0 | 155,0 | (...) | 3418 |
| ARI-4 Entrada a la laguna de oxidación | | 82,0 | 208,0 | 199,0 | 5,0 | 10,0 |
| ARI-5 Salida a la laguna de oxidación | | 116,0 | 317,0 | 49,0 | 392,0 | 58,0 |
| ARI-6 Dentro de la barrera | | 54,0 | 491,0 | 40,0 | 33,0 | 23,0 |
| ARI-7 Agua de mar | | 24,0 | 28,0 | 33,0 | 3,0 | 8,0 |
| ARI-8 Agua de mar | | 33,0 | 46,0 | 88,0 | 0,0 | 0,0 |

Parte del residual rico en aceites, grasas e hidrocarburos, es reenviado al proceso productivo, como característica de esta industria, y una pequeña parte sale de la operación de separación en el tratamiento del residual, lo que se evidencia en valores inadmisibles de algunos puntos de muestreo; con valores que oscilan entre 23 y 7750 mg/L.

Sólo en la etapa de mantenimiento, se obtuvieron valores inferiores al límite máximo admisible, los cuales corresponden a los puntos AR4, 7 y 8. En los puntos designados como AR5 y AR6 (cuarto muestreo) las concentraciones están fuera del intervalo óptimo por la acumulación de hidrocarburos en el tiempo.

En el quinto muestreo se aprecian valores inferiores al límite máximo admisible en los puntos AR7 y AR8, los restantes puntos de ese muestreo, tuvieron concentraciones que están fuera del intervalo óptimo.

Cuando el petróleo es vertido en el medio marino, es sujeto a una gran diversidad de procesos de envejecimiento como: evaporación, disolución, dispersión, oxidación fotoquímica, emulsificación, degradación microbiana y adsorción a materia particulada. Estos procesos pueden ocasionar una modificación significativa de la composición original del petróleo, lo cual genera diferencias sustanciales entre su composición en la columna de agua y en los sedimentos.⁽⁹⁾

En la tabla 5 están representados los resultados en cuanto a sólidos en suspensión en el residual. Se debe tener en cuenta que en el separador API los valores en la entrada, son considerablemente mayores a los obtenidos posteriormente.

Tabla 5 - Cantidad de sólidos suspendidos en un volumen de líquido determinado

| Parámetro | Sólidos Suspendidos (mg/L) | | | | | |
|--|----------------------------|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | NC 521:2007 | Valores promedios por campaña de muestreo | | | | |
| | | 1 ^{ra} | 2 ^{da} | 3 ^{ra} | 4 ^{ta} | 5 ^{ta} |
| ARI-1 Entrada del separador | < 150,0 | 33 272,0 | (...) | (...) | (...) | (...) |
| ARI-2 Salida del separador <u>S</u> | | 112,0 | 152,0 | 74,0 | (...) | 3162 |
| ARI-3 Salida del separador <u>N</u> | | 112,0 | 164,0 | 128,0 | (...) | 1784 |
| ARI-4 Entrada a la laguna de oxidación | | 36,0 | 120,0 | 2250,0 | 245,0 | 10,0 |
| ARI-5 Salida a la laguna de oxidación | | 3784,0 | 136,0 | 8,0 | 3038,0 | 842 |
| ARI-6 Dentro de la barrera | | 1256,0 | 142,0 | 32,0 | 512,0 | 64,0 |
| ARI-7 Agua de mar | | 44,0 | 114,0 | 4,0 | 30,0 | 59,0 |
| ARI-8 Agua de mar | | 80,0 | 42,0 | 16,0 | 37,0 | 21,0 |

En este caso, en todas las campañas, se presentó al menos un valor que superaba la norma vigente, presentándose en siete ocasiones valores superiores a los 1000 mg/L. Significativos son los resultados obtenidos a la salida de la laguna de oxidación, cuyos valores en cuatro de las cinco campañas superan los valores de entrada, determinados a la misma; en tres ocasiones no sólo superan los de entrada a la laguna, sino también los valores de la norma, y resultan irracional los valores determinados, al ser superiores a 3000 mg/L en dos de esas ocasiones.

La tabla 6 refleja los valores obtenidos para los sólidos sedimentables, los cuales se depositan en el fondo de la cuenca. Como se puede apreciar, sólo en el punto AR1 en el primer muestreo, se encuentran fuera del intervalo de la norma, en el resto de los puntos, los resultados obtenidos son satisfactorios, a pesar de que, en la quinta campaña, el cuarto muestreo (AR4) se encuentra justo en el valor establecido por la norma. En el separador API, los sólidos sedimentables presentes en los residuales líquidos de la empresa, se quedan

en este órgano de tratamiento, lo que reduce considerablemente su concentración.

Tabla 6 - Presencia de sedimentos

| Parámetro | Sólidos Sedimentables (mL/L) | | | | | | |
|--|------------------------------|----------------|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Puntos de muestreo | NC 521:2007 | Valores promedios por campaña de muestreo | | | | |
| | | | 1 ^{ra} | 2 ^{da} | 3 ^{ra} | 4 ^{ta} | 5 ^{ta} |
| ARI-1 Entrada del separador | | < 15,0 | 100,0 | (...) | (...) | (...) | (...) |
| ARI-2 Salida del separador <u>S</u> | | | 1,0 | <1,0 | <1,0 | (...) | 10 |
| ARI-3 Salida del separador <u>N</u> | | | 1,0 | <1,0 | <1,0 | (...) | 1,0 |
| ARI-4 Entrada a la laguna de oxidación | | | <1,0 | <1,0 | <1,0 | 1,0 | <1,0 |
| ARI-5 Salida a la laguna de oxidación | | | 1,0 | <1,0 | <1,0 | 15,0 | 3,00 |
| ARI-6 Dentro de la barrera | | | <1,0 | <1,0 | <1,0 | 1,0 | <1,0 |
| ARI-7 Agua de mar | | | 1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| ARI-8 Agua de mar | | | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |

Nota: (...) no se determinó en la estación de muestreo.

Otro parámetro analizado fue el nitrógeno amoniacal (tabla 7), la principal causa de su aparición es su empleo como inhibidor de la corrosión en el proceso. Los valores que superaron la concentración máxima admisible establecida, fueron los puntos AR3, AR5 y AR7. En el 87,95% de los puntos de muestreo, los resultados obtenidos son satisfactorios, y cumplen con lo establecido en la norma vigente.⁽⁵⁾

Tabla 7-. Amoníaco

| Parámetro | Amoníaco (mg/L) | | | | | | |
|--|--------------------|----------------|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Puntos de muestreo | NC 521:2007 | Valores promedios por campaña de muestreo | | | | |
| | | | 1 ^{ra} | 2 ^{da} | 3 ^{ra} | 4 ^{ta} | 5 ^{ta} |
| ARI-1 Entrada del separador | | < 20,0 | 7,24 | (...) | (...) | (...) | (...) |
| ARI-2 Salida del separador <u>S</u> | | | 7,24 | 18,09 | 0,0 | (...) | 0,0 |
| ARI-3 Salida del separador <u>N</u> | | | 7,24 | 18,72 | 6,99 | (...) | 56,08 |
| ARI-4 Entrada a la laguna de oxidación | | | 7,24 | 9,04 | 0,0 | 0,0 | 14,14 |
| ARI-5 Salida a la laguna de oxidación | | | 7,24 | 10,08 | 0,0 | 0,0 | 49,50 |
| ARI-6 Dentro de la barrera | | | 7,24 | 18,09 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| ARI-7 Agua de mar | | | 7,24 | 9,04 | 27,95 | 0,0 | 0,0 |
| ARI-8 Agua de mar | | | 7,24 | 9,04 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |

Nota: (...) no se determinó en la estación de muestreo.

El índice del contenido de oxígeno, tabla 8, se tiene en cuenta para evaluar la afectación directa de la flora y la fauna marina. En tres de las campañas de muestreo (segunda, cuarta y quinta) los valores resultaron por debajo de los 5,0 mg/L, lo cual indica que el descenso y ascenso de este parámetro es aleatorio, y vinculado al horario en que se toma la muestra. Algo similar acontece en cuanto al pH. En el cuerpo receptor se observaron varias especies de animales, lo cual indica valores aceptables de este índice.

Tabla 8 - Oxígeno disuelto

| Parámetro | Oxígeno Disuelto (mg/L) | | | | | |
|--------------------|-------------------------|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | NC 25:1999 | Valores promedios por campaña de muestreo | | | | |
| Puntos de muestreo | | 1 ^{ra} | 2 ^{da} | 3 ^{ra} | 4 ^{ta} | 5 ^{ta} |
| ARI-7 Agua de mar | > 5,0 mg/L | 5,8 | 0,0 | 5,2 | 4,0 | 0,0 |
| ARI-8 Agua de mar | | 6,2 | 0,0 | 6,0 | 3,0 | 0,0 |

De manera general, se puede resumir que, en las cinco campañas efectuadas, los aceites y grasas, los hidrocarburos, los sólidos suspendidos y el oxígeno disuelto han sido los parámetros que más incumplieron con la norma de vertimiento vigente. Adicionalmente, el pH, los sólidos sedimentables y el amoníaco, en alguna ocasión, tampoco cumplieron los requisitos de vertimiento.

Para demostrar que la laguna de oxidación funciona con efectividad, debe tener una variación significativa del parámetro Y con respecto a la entrada y la salida, o lo que es lo mismo, la variable X1 debe influir significativamente sobre el parámetro analizado, de lo contrario, el trabajo de la laguna no es eficiente.

Si la variable X2 no tuviera efecto significativo sobre un parámetro, demostraría que la laguna de oxidación ha trabajado de la misma manera durante todos estos años.

El análisis de varianza multifactorial, considera múltiples variables independientes cualitativas (factores), que explican la variabilidad de una

variable dependiente cuantitativa. Cada variable independiente, contribuye con un efecto principal individual, pero, además, se pueden considerar en el modelo, las posibles interacciones entre los factores. ⁽¹⁰⁾ Se deben considerar modelos de muestras independientes, de factores fijos y sin la presencia de variables de control.

Los siguientes análisis se realizarán para los parámetros que incumplen con la norma cubana.

Análisis de Varianza Multifactorial Categórico (pH). Ver tablas 9, 10,11 y 12

X1→ Variable 1 (Estado Hidrodinámico)

Niveles de Variación (Entrada, Salida)

X2→ Variable 2 (Campaña de muestreo)

Y → pH (Variable dependiente)

Tabla 9- Análisis de Varianza Multifactorial Categórico (pH)

| X1(Estados) | X2(Campaña de muestreo) | Y(pH) |
|-------------|-------------------------|-------|
| E | 1 | 7,8 |
| S | 1 | 8,3 |
| E | 2 | 7,33 |
| S | 2 | 7,5 |
| E | 3 | 7,4 |
| S | 3 | 6,8 |
| E | 4 | 6,3 |
| S | 4 | 7,4 |
| E | 5 | 7,2 |
| S | 5 | 6,4 |

Tabla 10- Análisis de Varianza para Y - Suma de Cuadrados Tipo III

| Fuente | Valor-P |
|--------|---------|
| A:X1 | 0,8390 |
| B:X2 | 0,2812 |

Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Debido a que ningún valor-P es menor que 0,05, ninguno de los factores tiene un efecto estadísticamente significativo sobre Y, con un 95,0% de nivel de confianza. No hay influencia.

Un procedimiento similar se siguió para los parámetros de aceites y grasas y el de hidrocarburos, los datos del análisis de Varianza para Y - Suma de Cuadrados Tipo III, así como las valoraciones correspondientes se presentan a continuación.

Tabla 11- Análisis de Varianza para Y - Suma de Cuadrados Tipo III

| Fuente | Valor-P |
|--------|---------|
| A:X1 | 0,2822 |
| B:X2 | 0,2284 |

Motivado porque ningún Valor-P es menor que 0,05, se puede afirmar que ninguno de los factores tiene un efecto estadísticamente significativo sobre Y, con un 95,0% de nivel de confianza.

Tabla 12- Análisis de Varianza para Y - Suma de Cuadrados Tipo III

| Fuente | Valor-P |
|--------|---------|
| A:X1 | 0,3803 |
| B:X2 | 0,5670 |

Puesto que ningún Valor-P es menor que 0,05, también se puede aseverar que ninguno de los factores tiene un efecto estadísticamente significativo sobre Y, con un 95,0% de nivel de confianza. Por lo que se pudo observar en el resultado obtenido, las variables X1 (Entrada y Salida) y X2 (Campaña de muestreo) no son significativas, o sea, en ninguno de los casos influye.

Por este motivo, se puede considerar el trabajo de la laguna de oxidación como no factible, y así ha sido desde 2016. Dicha afirmación es corroborada por X2 (Campaña de muestreo). La laguna de oxidación no ha trabajado con efectividad durante todo el período evaluado (2016-2018).

El análisis de varianza realizado demuestra:

1. Que la laguna de oxidación no funciona adecuadamente desde el año 2016,
2. Que las bases del diseño del sistema de tratamiento son muy diferentes a las condiciones actuales, pues la composición de los crudos ha variado con respecto a las del diseño original,
3. Se obtienen otros derivados del petróleo con características de diferente composición,
4. Las cinco campañas efectuadas demostraron que los aceites y grasas, los hidrocarburos, los sólidos suspendidos y el oxígeno disuelto no cumplen con los requerimientos establecidos en la norma de vertimiento vigente,
5. Es necesario repensar el sistema de tratamiento que debe tener la refinería de petróleo objeto de estudio.

Como se pudo apreciar, los contenidos de aceites y grasas en el 70% de los análisis presentados, superaron al menos en el doble, el valor establecido en la norma vigente de vertimiento de aguas residuales, incluso, el 48,5% de las veces supera en 6 veces como mínimo los límites permisibles. El comportamiento de los hidrocarburos fue bastante similar, dado que en el 84,8% de las veces se incumple la norma, y se evidencian los niveles de contaminación que representan. Todos los contaminantes evaluados, impiden la penetración de la luz solar en los cuerpos de agua, la disminución del oxígeno disuelto y, por consiguiente, un gran daño ecológico.

Conclusiones

1. La información recopilada sobre los residuales generados en la refinería de petróleo, permitió demostrar que en las cinco campañas efectuadas los aceites y las grasas, los hidrocarburos, los sólidos suspendidos y el oxígeno disuelto, no cumplen con los requerimientos de la norma cubana de vertimiento vigente.

2. Se evidenció que la laguna de oxidación no funciona adecuadamente desde el año 2016, por lo que resulta importante replantear el sistema de tratamiento para los residuales líquidos de la industria.

Referencias bibliográficas

1. Gaceta Oficial de la República de Cuba, edición extraordinaria, La Habana, Cuba, 11 de julio de 1997, Ley N° 81 del medio ambiente.
2. BANDE, R.M., *et al.*, Oil field effluent water treatment for safe disposal by electroflotation. *Chemical Engineering Journal*, 2008. **137**(3): p. 503-509.
3. HERNÁNDEZ MUÑOZ, A. “Procesos de depuración de los efluentes líquidos de actividades petrolíferas”. Tesis doctoral. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Madrid, 2014.
4. ARIAS LAFARGUE, T. Caracterización de algunas de las principales fuentes contaminantes de la bahía de Santiago de Cuba y sus consecuencias en el medio ambiente. *Revista Tecnología Química*, **28** (2), p. 79 – 89. 2008.
5. Oficina Nacional de Normalización, NC 521:2007 “Vertimiento de Aguas Residuales a la Zona Costera y Aguas Marinas — Especificaciones”. La Habana. Cuba. 2007.
6. GEOCUBA. División de estudios medioambientales. Caracterización de Residuales Líquidos de la Refinería Hermanos Díaz. Santiago de Cuba. Informe Inédito, p.71. 2016.
7. GEOCUBA. División de estudios medioambientales. Caracterización de Residuales Líquidos de la Refinería “Hermanos Díaz”. Santiago de Cuba. Informe inédito, p. 71. 2017.
8. GEOCUBA. División de estudios medioambientales. Caracterización de Residuales Líquidos de la Refinería “Hermanos Díaz”. Santiago de Cuba. Informe inédito, p. 71. 2018.
9. COMPANIONI, D.E., *et. al.* Hidrocarburos antropogénicos en sedimentos del litoral nordeste de La Habana. *Ciencias Marinas*, **37**(2) 2011.

10. M.R. Spiegel; J. Schiller; R. A. Srinivasan. Análisis de la varianza. Probabilidad y Estadística [Schaum's Outline of Theory and Problems of Probability and Statistics]. Schaum (2ª edición). México D.F.: McGraw-Hill. pp. 335-371. ISBN 978-970-10-4231-1. 2007.

Conflicto de interés

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Contribución de autores

Telvia Arias-Lafargue: realizó investigación en la industria, procesamiento de datos experimentales, análisis de los resultados y escritura del artículo.

Emilio Álvarez Monier: realizó investigación en la industria y el análisis estadístico.

Taimí Bessy Horruitiner: colaboró con el análisis de los resultados y la escritura del artículo.

Valdivina Córdova Rodríguez: colaboró con el análisis de los resultados y la revisión del artículo.

Dunia Rodríguez Heredia: colaboró con el procesamiento de los datos experimentales y la revisión del artículo.