

Cyanide removal by the biological chemical treatment of effluents in a refinery

N. Lozada¹, V. Carrizales², E. Gutiérrez³ y H. Lugo³

¹Refinería Puerto La Cruz, Corpoven, Departamento de Ingeniería de Proceso
Apartado 4064. Puerto La Cruz, Venezuela

²Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Oriente
Puerto La Cruz, Venezuela. E-mail: vcarriza@dino.conicit.ve

³División de Postgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia
Apartado 526. Maracaibo 4001-A, Venezuela

Abstract

The maximum permissible limit for cyanide in the industrial effluent treated in the process effluent treatment system (PETS), has shown deviations with respect to the standing environmental standards of 0,2 mg/l. Samples from different points of the treatment system were analyzed for cyanide content according to method A of COVENIN standard 4:6-223. The adsorption of cyanide in activated sludge, the effect of the pH on the removal using ferric chloride and the effect of chlorination on the removal of residual cyanide were investigated. It was determined that the chemical precipitation reaction that uses ferric chloride proceeds up to 98% if the water pH is kept within the range of 6 to 8. It was also proved the cyanide adsorption occurs in the activated sludge and that cyanide removal by chlorination reaction proceeds if a dosage of 29, 5 kg of Cl₂/d is maintained.

Key words: Cyanides, removal, adsorption, activated sludge, pH, chlorination.

Remoción de cianuros mediante tratamiento químico biológico de efluentes de una refinería

Resumen

El límite máximo permisible de cianuro en el efluente industrial tratado en el sistema de tratamiento de efluentes de procesos (STEP) de una refinería, ha presentado desviaciones respecto a la normativa ambiental vigente de 0,2 mg/l. A muestras procedentes de diferentes operaciones del sistema se les analizó el contenido de cianuro por el método A de la norma Covenin 4:6-223. Se estudió la adsorción de cianuro en lodos activados, el efecto del pH en la remoción utilizando cloruro férrico y el efecto de la clorinación sobre la remoción de cianuro residual. Se determinó que la reacción química de precipitación que utiliza cloruro férrico es capaz de remover hasta 98%, si el pH de las aguas se mantiene en el rango de 6 a 8. Igualmente se encontró que existe adsorción de cianuro en el lodo activado y que la etapa de cloración reduce el cianuro si se mantiene una dosificación equivalente a 29,5 kg. de Cl₂/d.

Palabras claves: Cianuros, remoción, adsorción, lodo activado, pH, cloración.

Introducción

La industria petrolera venezolana trata hoy día de mantener una armonía entre las operaciones de refinación y el ambiente, razón por la cual se evaluó el comportamiento de un sistema

de tratamiento de efluentes en relación a las variables que interfieren en la remoción de cianuro. En este proceso, el cianuro residual alcanzó un exceso de 0,55 ppm con respecto a la norma (0,2 ppm) establecida en la Ley Penal del Ambiente [1], tal como se indica en el registro

histórico de los años 91-92 [2], en las concentraciones de cianuro a la entrada y a la salida del sistema de Tratamiento de Efluentes de Procesos (STEP) mostrado en la Figura 1. En el presente trabajo se estudia el efecto de las condiciones de operación sobre la remoción de cianuro, en las operaciones de: tratamiento químico, unidad de flotación por aire disuelto, tratamiento biológico, cloración, sin alterar sus condiciones operacionales. Todo esto con la finalidad de simular posteriormente bajo condiciones controladas de laboratorio la remoción en aquellas operaciones de mayor influencia y ajustar si es necesario las operaciones de planta con los datos provenientes de estos ensayos. Estudios realizados anteriormente [3] indican que las continuas variaciones que sufre la concentración de cianuro en el efluente, respecto a la norma vigente, están relacionadas con las altas concentraciones que se generan en la unidades de craqueo catalítico y alquilación, las cuales pasan a las aguas de proceso desde la unidad despojadora de aguas agrias. El poco conocimiento de la química de los compuestos de cianuro producidos en las operaciones de refinación constituye un problema para establecer sus límites de control [4]. En tal

sentido, todos los compuestos cianogénicos son expresados en términos de cianuro libre. Los demás parámetros usualmente analizados son: sólidos suspendidos, metales pesados, fenoles, hidrocarburos, amoníaco y sulfuros [5]. La mayoría de los compuestos orgánicos son cuantificados a través de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y demanda química de oxígeno (DQO).

Los compuestos de cianuro se caracterizan por el grupo (-CN), pudiendo aparecer en tres formas: libre, simple y complejo. El cianuro libre (HCN) es tóxico [6], ya que muestra un valor $LC_{50} = 0,25$ mg/l (peces, 24 h) [7]. La toxicidad de los complejos de cianuro, y de sus compuestos simples, se incrementa con el grado de ionización o de inestabilidad de sus complejos, y por la presencia de metales pesados como zinc o cadmio [8].

El ión simple (CN⁻), forma numerosos complejos aniónicos con muchos metales tales como cobre, níquel, hierro y zinc, los cuales aparecen con frecuencia en los efluentes de refinaria. Experimentos cualitativos simples [9] indican que el cianuro y el ión ferroso llegan a formar una cantidad detectable de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ a temperatura

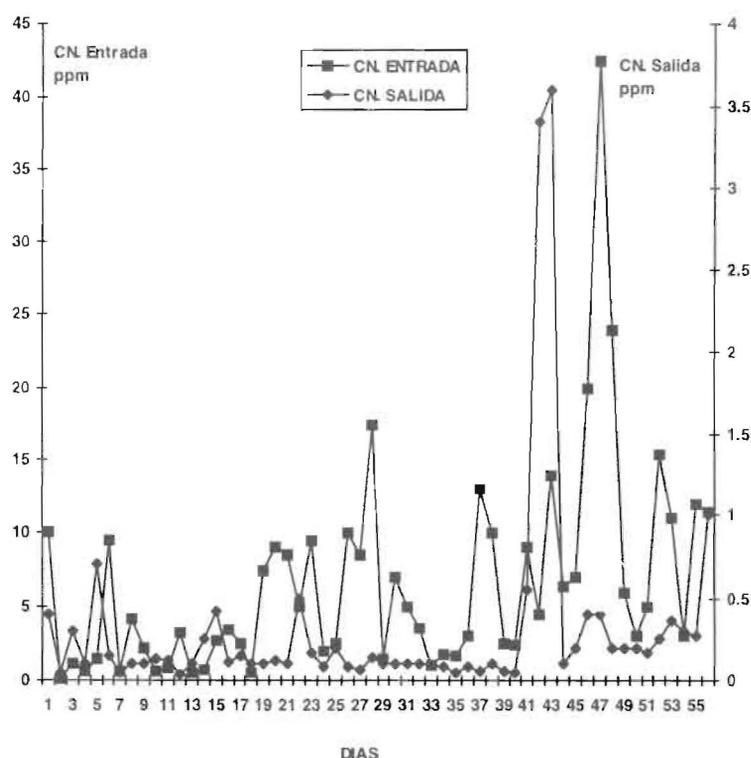
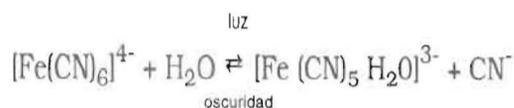


Figura 1. Registro histórico de la remoción de CN. Planta STEP Años 91-92.

ambiente. Sin embargo, la velocidad de formación de complejos con el hierro es más lenta que con níquel, cobre o zinc. Una vez formados los ferrocianuros de hierro, éstos son extremadamente estables al pH y a los cambios químicos. En presencia de la luz solar el ferrocianuro se disocia extensivamente, y este fenómeno se atribuye a la acción de la radiación ultra violeta.



La mayoría de los métodos existentes para la remoción de cianuros simples son efectivos. Sin embargo, los efluentes de refinería contienen tanto compuestos simples como complejos altamente variables con respecto al tiempo. Los métodos de tratamiento más comunes incluyen: oxidación química, biotratamiento, adsorción y oxidación catalítica, intercambio iónico y precipitación. La oxidación química utiliza oxidantes tales como: cloro, peróxido de hidrógeno y ozono. Para la oxidación de complejos de cianuro se requieren elevadas temperaturas, grandes cantidades de oxidante y altos tiempos de exposición. Los cianuros simples pueden ser destruidos por peróxido de hidrógeno [10]. Es preferible utilizar ozono en vez de cloro, ya que una sobrecloración elevaría la oxidación a cianato generando hidrocarburos clorados tóxicos. El tratamiento biológico de aguas industriales facilita la remoción de cianuro por despojamiento con aire, condensación química, bio-adsorción y bio-oxidación [11]. El carbón activado ha sido investigado tanto como adsorbente y catalizador. En este último caso se requiere un pH alcalino [12], una mezcla con aire y el bombeo del agua con cianuro a través del lecho de carbón activado.

Los complejos de metal-cianuro son fácilmente removidos usando intercambio iónico, pero el uso de este método en refinerías ha sido limitado dado que las sustancias orgánicas e inorgánicas presentes pueden causar incrustaciones [13]. Además el procedimiento resulta extremadamente costoso para un efluente que no es reusado. Una opción adicional de tratamiento es el método de precipitación, el cual se limita a concentrar el cianuro. Sin embargo, la solubilidad de los compuestos metálicos cianu-

rados formados son equivalentes a 4 mg/l de cianuro [14], valor que es muy superior al exigido por la norma ambiental vigente en Venezuela (0,2 mg/l). La reacción con sulfato ferroso produce precipitados particularmente voluminosos y difíciles de manejar, que se conservan en forma de radicales complejos de CN⁻. Por lo tanto, la adición de algunos agentes precipitantes no está recomendada ya que los lodos formados son tóxicos.

Parte Experimental

Descripción del proceso

La Figura 2 muestra un diagrama del sistema de tratamiento usado típicamente a nivel de refinerías. Las fases de tratamiento que requiere el afluente en el sistema bajo estudio son los siguientes:

A.- Tratamiento físico: Está constituido por el separador API, en el cual se elimina del afluente los sólidos suspendidos, lodos petrolizados y parte del hidrocarburo que ingresa con el afluente.

B.- Tratamiento físico-químico: El efluente del separador API, ingresa al tanque de amortiguamiento de flujo y de allí se transfiere hacia el tanque de coagulación y floculación, mediante bombas verticales. En este tanque se añade una solución de cloruro férrico con el objeto de remover sulfuros y cianuros. Adicionalmente, se inyecta una solución de polímero catiónico con la finalidad de mejorar la formación de los flóculos. El agua floculada fluye por gravedad a la unidad de flotación por aire disuelto, donde mediante presurización se separan las partículas floculadas por diferencia de densidad.

C.- Tratamiento biológico: Tiene por objeto la remoción de la materia orgánica soluble expresada en la forma de la demanda bioquímica de oxígeno y/o demanda química de oxígeno, constituida por hidrocarburos solubles y fenoles principalmente. Para ello, es importante la presencia de compuestos inorgánicos de nitrógeno y fósforo. La sección de reacción biológica está compuesta por un tanque de anoxia y nitrificación, y un reactor de aireación con agitación superficial. En la anoxia, las bacterias desnitrificantes reducen los nitratos y nitritos a nitrógeno gaseoso

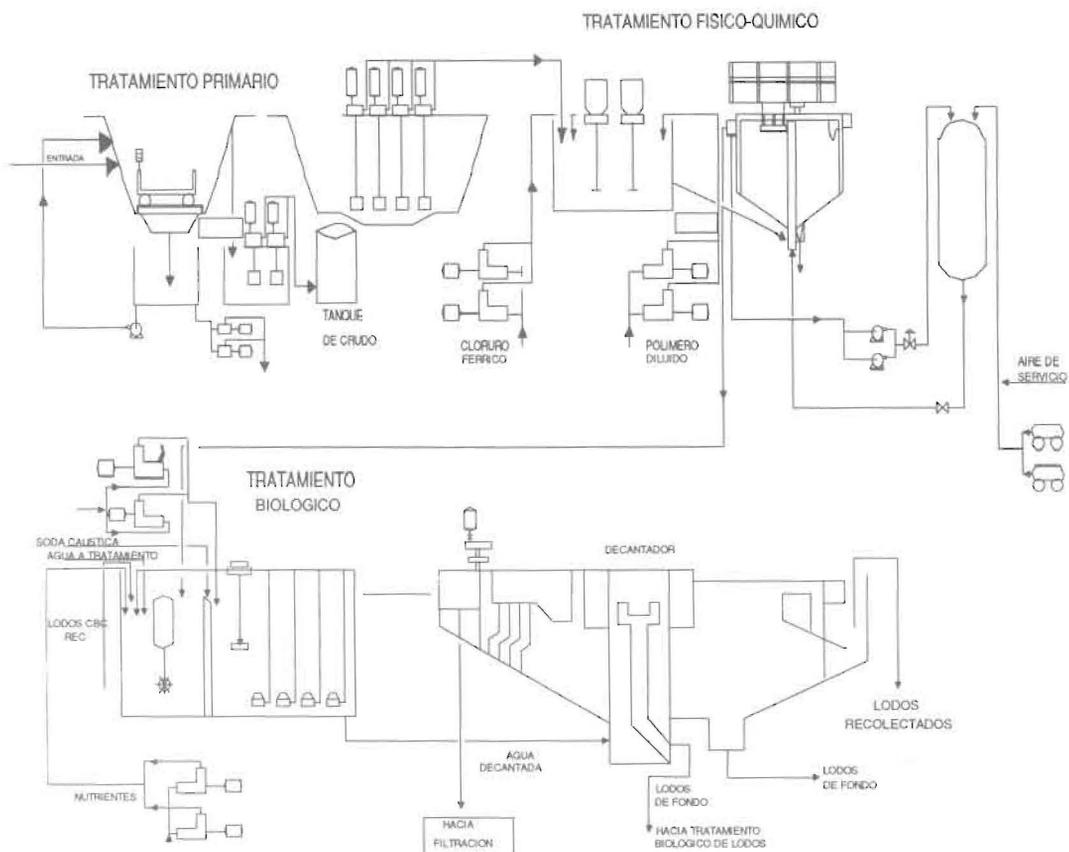


Figura 2. Sistema de Tratamiento de Efluentes de Procesos (STEP).

gracias al aporte del carbono orgánico del agua cruda. El agua nitrificada pasa a la zona aeróbica y de allí al decantador secundario en donde se realiza la remoción parcial de lodos biológicos. El agua depurada va a la etapa de filtración y cloración, y luego se descarga al mar.

Metodología

Determinación de cianuro

Se utilizó el método A de la norma Covenin 4:6-223 [15] referente a la determinación de cianuros totales después de la destilación. El cianuro fue analizado en el efluente líquido, lodos biológicos frescos y lodos biológicos deshidratados. El muestreo se hizo a la entrada y salida de cada una de las operaciones que conforman el sistema de tratamiento de efluentes. En cada caso, se tomaron muestras de 1 litro. Los puntos de muestreo fueron los siguientes: 1, Unidad de coagulación y floculación; 2, Unidad de flotación por aire disuelto (DAF); 3, Reactor biológico; 4, Decantador; 5, Filtros y 6, Unidad de cloración.

Muestreo

Se midió el pH a las muestras procedentes de la entrada del tanque de coagulación floculación, salida de la unidad de flotación por aire disuelto, salida del reactor biológico, salida de decantador secundario, salida de filtros y cámara de contacto con cloro. Se cuantificó, así mismo el caudal del sistema y el tiempo de retención de cada equipo. Las muestras fueron llevadas inmediatamente al laboratorio para su análisis. Asimismo, se evaluó el contenido de cianuro residual en los lodos biológicos deshidratados, para lo cual se tomaron muestras compuestas de cada uno de los lechos de secado. En cada caso, el peso de las muestras fue de 100 g.

Efecto del pH sobre la remoción de cianuro

Para estos ensayos el muestreo se efectuó a la entrada del tanque de coagulación y floculación, con previa determinación del contenido de cianuro, se agregó HCl 0,25 N para ajustar el pH de las muestras a valores de 2, 4 y 6. El mismo procedimiento se utilizó para el pH básico.

co, (8 y 10) pero mediante la adición de NaOH. Luego de estabilizar el pH, se adicionó la solución de cloruro férrico al 20%. El procedimiento empleado fue el siguiente:

- Se adicionó 1 ml de solución de cloruro férrico al 20%.
- Se agitó magnéticamente cada muestra por separado durante 30 minutos y se midió continuamente el pH.
- Pasados los 30 minutos se determinó el contenido de cianuro residual previa filtración.

Cianuro en lodos

El contenido de cianuro fue evaluado tanto en los lodos secos como en los frescos. Para el caso de lodos secos, se efectuó un análisis del lixiviado. La preparación consistió en tomar 100 g de muestra sólida, diluirla en 2 litros de agua destilada, filtrar para obtener la solución que se llevó a pH 12 mediante la adición de NaOH, y analizar el contenido de cianuro en el filtrado.

En el caso de los lodos frescos, previamente se les determinó la concentración inicial de cianuro, utilizando la técnica estándar [15,16]. De igual forma se realizaron experimentos para evaluar la adsorción de cianuro en lodos frescos mediante la adición de un patrón de cianuro de potasio a una concentración de 10 ppm en CN⁻ [16], y previa determinación del cianuro presente en el lodo para determinar si en las fases de oxidación biológica y sedimentación ocurre remoción de cianuro por adsorción. En este sentido, se puso en contacto una suspensión de lodos con un índice volumétrico del 36% y con una cantidad constante de CN⁻ (10 ppm), y se dejó reaccionar a diferentes tiempos (5,10,15,20, 25 y 30 minutos). Posteriormente, se filtró y al sobrenadante se le determinó el contenido de cianuro usando la técnica estándar [15, 16].

Efecto del cloro residual sobre la remoción de cianuro

Se realizaron pruebas de campo variando la dosificación de cloro al efluente para comprobar el porcentaje de remoción de cianuro antes y después de la cloración. Se estudió igualmente el efecto del cloro residual sobre la remoción de cianuro en la cámara de contacto con cloro. En

ese sentido, la dosificación de cloro se varió a fin de modificar el cloro residual a los niveles de 0,1 y 0,7 ppm. El caudal de descarga del efluente y el pH se mantuvieron en 55 m³/h y 7, respectivamente. Los resultados se muestran en términos de remoción de cianuro residual, la cual sólo está afectada por la reacción química de oxidación con cloro. En este experimento, se midieron los niveles de cianuro y cloro residual a la entrada y salida de la cámara. El cianuro se midió tal como fue expresado anteriormente y el cloro mediante la técnica señalada en el WPCF [15].

Resultados y Discusión

Perfil de remoción de cianuro en el STEP

En la Tabla 1 se muestra el perfil típico de remoción de cianuro en cada una de las fases de tratamiento. En el tanque de coagulación y floculación, la remoción de cianuro fue del 70%. Los resultados indican que mediante la adición de cloruro férrico al 15% y separación de la nata superficial en la unidad de flotación por aire disuelto, se remueve la mayor parte del cianuro presente en el afluente (84,4%). Esta remoción de cianuro está altamente influenciada por: las condiciones de pH, el contenido de sulfuro y la estabilidad de la emulsión crudo/agua. Esta última parece interferir la reacción hierro-cianuro libre debido al envejecimiento que sufre la emulsión.

Las condiciones de reacción son adecuadas para estabilizar el cianuro libre en forma de complejos de cianuro (ferrocianuro y ferricianuro). Cabe destacar que si la presencia de iones sulfuros en el afluente se incrementa, habrá competencia entre estos iones y el cianuro libre, afectándose la remoción de cianuro por la mayor velocidad de formación de compuestos de sulfuros de hierro. Finalmente, se aprecia en la Tabla 1, que a la salida del reactor biológico la remoción llegó hasta el 96,4%. A partir de esta unidad, la remoción de cianuro es casi nula ya que al final alcanzó un 96,8%

La eliminación de cianuro en la unidad de flotación por aire disuelto, se debe a que la mayor parte del material que ha debido precipitar en el tanque de coagulación y floculación, es arrastra-

do por el flóculo, produciéndose su separación mediante la dispersión de burbujas de aire en la nata superficial (lodos petrolizados) y no a la oxidación de cualquier forma de cianuro.

La remoción de cianuro en el resto del sistema (decantador, filtros y cámara de contacto con cloro) es baja; sin embargo, podría decirse que la eliminación de cianuro en el decantador

se puede atribuir a la capacidad de adsorción de cianuros de los lodos biológicos, tal como se demostrará posteriormente. También en la etapa de clorinación no hay cambios en la concentración de cianuro, por lo que es poco lo que hay que decir.

La Figura 3, muestra la remoción típica de cianuro en el STEP, bajo las condiciones seña-

Tabla 1
Variación típica de la remoción acumulada de cianuro en cada una de las fases del sistema de tratamiento de efluentes de procesos(STEP)

Punto de muestreo	Fase del STEP	Tiempo de retención hidráulico en cada unidad h	Tiempo de retención hidráulico acumulado h	Concentración Cianuro Entrada ppm	Concentración Cianuro Salida ppm	Remoción de Cianuro acumulada %
1	Coagulación/ floculación*	1,10	1,10	2,5	0,75	70,0
2	Flotación por aire disuelto	1,60	2,70	0,75	0,39	84,4
3	Reactor Biológico	16,32	19,02	0,39	0,09	96,4
4	Decantador	15,53	34,55	0,09	0,08	96,8
5	Filtro	1,38	35,93	0,08	0,08	96,8
6	Clorinación**	1,73	37,66	0,08	0,08	96,8

* Solución de cloruro férrico al 15% (130 ppm); Caudal: 88,5 m³/h; pH: 7,6; ** Dosis de cloro 18 kg/d.

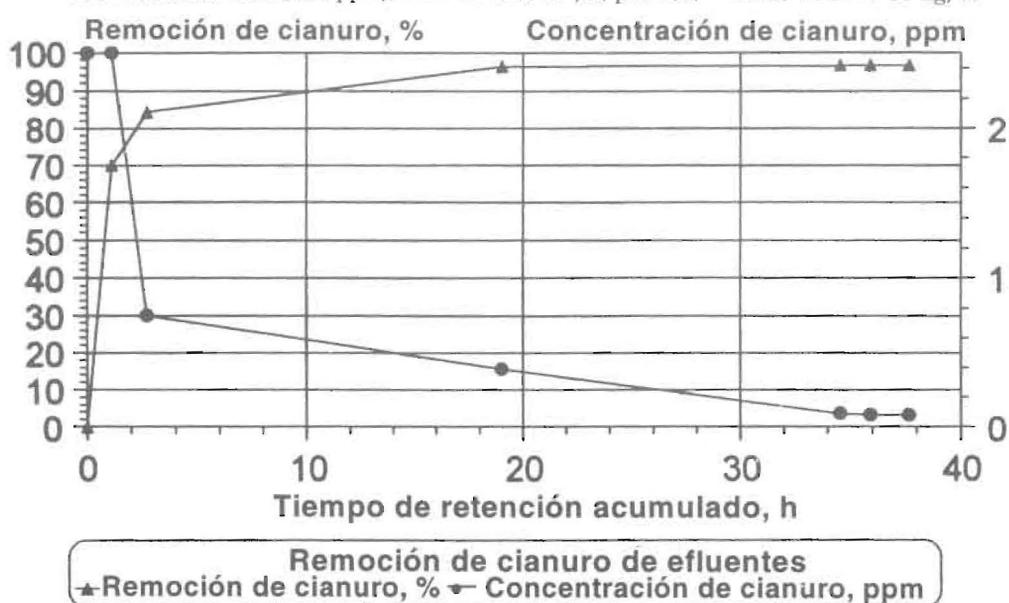


Figura 3. Cambios típicos de la remoción de cianuro y su concentración en el sistema de tratamiento de efluentes. Condiciones de operación: cloruro férrico al 15%; dosis de cloro, 18 kg/d; pH a la entrada, 7,6; caudal de alimentación, 88,5 m³/h.

ladas en la Tabla 2. De acuerdo con los datos reportados previamente [16], el caudal y el pH del afluente afecta la reacción. Particularmente, el pH suele variar de acuerdo a las operaciones que se estén realizando aguas arriba en un momento dado y ello modifica la remoción de sulfuros. En el caso de la planta bajo estudio, el pH no es controlado a la entrada de la fase de reacción química. Además, la adición de cloruro férrico cambia también el pH, lo cual debe ser tomado en consideración en virtud de su alto poder acidificante. En todo caso se recomienda que en este proceso se mantenga el pH en el rango de 6 a 8, con una dosificación suficiente de iones férricos, tanto para remover sulfuros como para formar complejos de cianuro. El rango de pH señalado garantiza también una buena remoción de la materia orgánica a nivel del reactor biológico. Se aprecia igualmente en esta figura que la remoción de cianuros se mantiene constante a la salida del reactor biológico después de un tiempo de retención hidráulico acumulado de 19 horas. A partir de este tiempo la remoción se hace prácticamente constante.

Concentración residual de cianuros en los lodos deshidratados

En la Tabla 2 se muestra el contenido de CN en los lodos de los lechos de secado (1, 2 y 3), los cuales fueron de 88; 22 y 28 mg de CN/kg de lodo seco. Los resultados indican que existe adsorción de cianuro en los lodos provenientes del reactor biológico; ahora bien, la adsorción es bastante estable y obviamente la concentración será proporcional a la concentración de cianuro en el afluente del sedimentador. Este material parece no presentar ningún peligro para su manejo, por cuanto el personal encargado de removerlo no tiene contacto directo con el mismo. Sin embargo, deben realizarse investigaciones adi-

cionales que orienten a la eliminación del cianuro residual presente en los lodos frescos, antes de su deshidratación final.

En la Tabla 1, se evidenció una remoción significativa de cianuro a nivel del reactor biológico y del sedimentador, así también, se encontró una alta concentración de cianuro en los lodos deshidratados. Por consiguiente, se procedió a investigar a nivel de laboratorio la capacidad de adsorción de cianuro por parte de los lodos frescos.

La Tabla 3 muestra que los lodos frescos extraídos del reactor biológico tienen una alta capacidad de adsorción de cianuro, ya que en un tiempo de retención de 30 minutos se alcanzó adsorber un 62,9% del cianuro inicialmente presente. Se evidencia de esta manera que parte de la remoción de cianuro ocurre por fenómenos de adsorción. La capacidad de adsorción del lodo podría estar afectada por diversos factores como la concentración inicial de cianuro y el índice volumétrico del lodo. En general la concentración de lodos en el reactor biológico se mantiene en el rango de 35 a 40% para garantizar el buen funcionamiento del proceso, de tal manera que los mismos puedan también contribuir a reducir por adsorción parte de la materia orgánica presente.

Efecto del pH inicial sobre la remoción de cianuro

La Tabla 4, muestra el efecto del pH sobre la remoción de cianuro mediante reacción con cloruro férrico al 20% a un tiempo de reacción de 30 minutos. En esta tabla se observa que en todos los tiempos ensayados (5 - 30 min) se alcanzó un alto porcentaje de remoción de cianuro (>95%), lo cual corrobora los resultados encontrados a nivel de la cámara de coagulación

Tabla 2

Contenido de cianuro residual en lodos biológicos deshidratados provenientes de la planta de tratamiento de efluentes (STEP)

Muestra	Lecho	Tiempo de secado (días)	Concentración de Cianuro mg CN ⁻ /kg de lodo seco
1	1	6	88
2	2	5	22
3	3	5	28

Tabla 3
Capacidad de adsorción de cianuro por los lodos frescos como una función del tiempo

Muestra	Tiempo de contacto min	Concentración instantánea de cianuro ppm	Remoción de cianuro por adsorción %
1	5	2,15	30,6
2	10	1,40	54,8
3	15	1,20	61,3
4	20	1,30	58,1
5	25	1,30	58,1
6	30	1,15	62,9

* Índice volumétrico de lodo medido: 36%; Concentración de cianuro en el lodo fresco: 2,90 ppm; Concentración inicial de cianuro en la muestra control: 10 ppm; Concentración de cianuro al inicio de la fase de adsorción: 3,09 ppm.

y floculación. Sin embargo, la misma tabla indica una máxima remoción del 98,2% a pH 6. Es de destacar que el pH final de la mezcla reactante no fue medido en ninguno de los ensayos realizados. Muy probablemente el pH final fue modificado por la adición del cloruro férrico, ya que no se utilizó solución amortiguadora, lo cual podría explicar el bajo efecto del pH sobre la reacción cloruro férrico - cianuro.

De estos resultados se infiere que el pH no afecta apreciablemente la formación de complejos de cianuro, sin embargo, en las condiciones actuales de operación de un proceso de tratamiento de efluentes deberá cuidarse mantener el pH por arriba de 6 para no afectar la reacción de remoción de sulfuros.

Efecto de la adición de cloro sobre el cianuro residual del efluentes del STEP

Finalmente en la Tabla 5 se observa el efecto de la adición de cloro sobre la remoción de cianuro del efluente final. Los resultados indican que la oxidación de cianuro es débil a baja dosis de tratamiento, pero se incrementa hasta alcanzar un máximo de 77% manteniendo un residual de 0,4 ppm de Cl_2 a una dosis de 29,5 kg/d. Esto sugiere que se debe añadir una alta dosificación de cloro al efluente (>29,5 kg/d) a fin de mantener la concentración de cianuro residual por debajo de los niveles exigidos por el MARNR (<0,2 ppm). La reacción de oxidación de cianuro es altamente favorecida en medio alcalino [17];

Tabla 4
Efecto del pH sobre la reacción de remoción de cianuro por cloruro férrico

pH	Concentración final de cianuro ppm	Remoción de cianuro %
2,0	0,45	95,50
4,0	0,33	96,70
6,0	0,17	98,25
8,0	0,45	95,50
10,0	0,25	97,50

Concentración inicial de cianuro: 10 ppm; Cantidad de cloruro férrico al 20% añadido: 1 ml; Tiempo de reacción: 30 minutos.

sin embargo, no está planteado añadir álcali al efluente por cuanto habría que neutralizarlo antes de ser descargado a fin de cumplir con la norma vigente en cuanto al pH (rango 6 a 9).

Conclusiones

1.- Se evidenció que los lodos biológicos contribuyen a remover el cianuro por adsorción, además de la reacción química con cloruro férrico. Una alta concentración de lodos activados (>35%) ayuda a la remoción por adsorción de cianuro.

2.- Las pruebas realizadas a diferentes valores de pH y concentraciones de cloruro férrico indica una alta remoción de cianuro (>95%) en

Tabla 5
Efecto de la adición de cloro sobre la remoción de CN del efluente final [15]

Parámetro	1. Entrada	1A. Salida	2. Entrada	2A. Salida	3. Entrada	3A. Salida
Cloro residual ppm	0	0,10	0	0,4	0	0,7
Dosis de cloro kg/d	24,90		29,50		34,0	
Cianuro residual ppm	0,39	0,30	1,10	0,25	0,50	0,135
Remoción de cianuro %		23,07		77,27		73,0
pH		7		7		6,9

Nota: El tiempo de retención hidráulico en el tanque de cloración fue de 96 minutos; Caudal del efluente 55m³/h.

el rango de pH de 2 a 10. Sin embargo, el pH del afluente deberá mantenerse por arriba de 6 para garantizar la remoción de sulfuros.

3.- De este estudio se encontró que los lodos biológicos deshidratados retienen cianuro por arriba de 20 ppm, por lo cual se deben realizar investigaciones adicionales que permitan su total remoción antes de descargarse a los patios de secado.

4.- La cloración del efluente ayuda a reducir el cianuro, para lo cual la dosificación de cloro deberá garantizar un residual de 0,4 ppm de cloro y un tiempo de contacto mínimo de 20 minutos.

Referencias Bibliográficas

- Gaceta Oficial de la República de Venezuela, N° 4418 Caracas, (1992), p. 50.
- Lozada N. y Medina D. "Sistema de tratamiento de efluentes de procesos", VII Congreso Venezolano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Puerto La Cruz, Junio (1993).
- Santaella R., "Evaluación de las fuentes contaminantes de cianuro en la refinería Puerto La Cruz" Informe técnico RFCT/5-011/89, Corpoven. Puerto La Cruz, Diciembre (1989).
- Kunz R.G. and Casey J.P. "Refinery cyanides: A regulatory dilemma". "Third annual conference on treatment and disposal of industrial wastewaters and residues". Houston, April (1978), 18-20.
- Beychok, M.R. "Aqueous waste from petroleum and petrochemical plants", Wiley, London, (1967).
- Dean, John, (editor). "Langes Handbook of Chemistry", 11 ed, Mc Graw Hill, New York. (1973).
- Doudoroff, P. "Toxicity to fish of cyanides and related compounds - A review" EPA - 600/3 - 76 -038, US EPA Envir. Research lab Dulth Minn. - 253 - 528, p. 133, NTIS, Spring field, Va., April (1976).
- Doudoroff, P., Leduc G., and Schneider C. R. "Acute toxicity to fish of solutions containing complex metal cyanides, in relation to concentrations of molecular hydrocyanic acid", Trans Amer-Fisheries Soc, vol. 95, (1966), 6-22.
- Kunz, R.G., Lessard R.R., and Starnes P.K. "Free cyanide - dilemma for refineries". Proc. API, refining, 40 th Midyear meeting, American Petroleum Institute, Washington, D.C., (1975), 69-82.
- Masson, O. "The action of hydrogen peroxide on potassium cyanide", J. Chem. Soc (London) vol. 19, (1907), 1449 -1473.
- Raef, S.F. et al "Rate of cyanide and related compounds in aerobic microbial system I. Chemical reaction with substrate and physical removal II. Microbial degradation", Wat. Res., vol. 11., (1977), 467 - 492.
- Kuhn, R.G. "Process for detoxification of cyanide - containing aqueous solutions", U.S. Patent 3.586.623 June 22, (1971).
- Keating, R. Dvurian J., R. and Calise J. V., "Applications of ion exchange to plating plant problems", 9th Edition Purdue Lafayette, Ind., May 11, (1954).

14. Henrikson, T.N. and L.G. Dagnault. "Treatment for reuse or disposal", EPA- R-73-262, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, June (1973). pp. 76-92.
15. WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 15 th Edition. (1985).
16. Lozada N. "Remoción de cianuros mediante tratamiento químico-biológico de efluentes de la refinera de Puerto La Cruz". Tesis Especial de Grado, Magister en Ingeniería Química. Universidad del Zulia. (1995).
17. Conway R., Ross R. "Handbook of industrial waste disposal". Van Nostrand Reinhold Company. pp 225, (1980).

Recibido el 12 de Septiembre de 1995

En forma revisada el 15 de Octubre de 1996