

UNIVERSIDAD INTERNACIONAL SEK

FACULTAD DE CIENCIAS AMBIENTALES

Plan de Investigación de fin de carrera titulado:

**DISPOSICIÓN SEGURA DEL CATALIZADOR USADO, DE LA REFINERÍA
ESTATAL ESMERALDAS “REE” MEDIANTE LA INERTIZACIÓN QUÍMICA**

Realizado por:

ANA MARÍA CADENA IRIGOYEN

Director del proyecto

Dr. Carlos Ordoñez M.Sc

Como requisito para la obtención del título de:

INGENIERA AMBIENTAL

2014-2015



DECLARACION JURAMENTADA

Yo, ANA MARÍA CADENA IRIGOYEN, con cédula de identidad # 171251511-1, declaro bajo juramento que el trabajo aquí desarrollado es de mi autoría, que no ha sido previamente presentado para ningún grado a calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración, cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondientes a este trabajo, a la UNIVERSIDAD INTERNACIONAL SEK, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normativa institucional vigente.

ANA MARIA CADENA IRIGOYEN

C.C: 171679974-5



DECLARATORIA

El presente trabajo de investigación titulado:

“DISPOSICIÓN SEGURA DEL CATALIZADOR USADO, DE LA REFINERÍA ESTATAL
ESMERALDAS “REE” MEDIANTE LA INERTIZACIÓN QUÍMICA”

Realizado por:

ANA MARÍA CADENA IRIGOYEN

Como Requisito para la Obtención del Título de:

INGENIERO AMBIENTAL

Ha sido dirigido por el profesor

Dr. CARLOS ORDOÑEZ

Quien considera que constituye un trabajo original de su autor

Dr. Carlos Ordoñez

DIRECTOR



LOS PROFESORES INFORMANTES

Los Profesores Informantes:

ING. JORGE OVIEDO C.

ING. ANA RODRÍGUEZ

Después de revisar el trabajo presentado,

Lo han calificado como apto para su defensa oral ante

El tribunal examinador

ING. JORGE OVIEDO C.

ING. ANA RODRÍGUEZ

Quito, 28 de julio 2015



ECUADOR
UNIVERSIDAD
INTERNACIONAL
SEK

DEDICATORIA

A mis padres atribuyo por completo mis éxitos y logros, por haberme dado la vida y permitirme el haber llegado hasta este momento tan importante de mi formación profesional, por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad.

A Paulina, mi madre por ser el pilar más importante y por demostrarme siempre su cariño y apoyo incondicional.

A Rodrigo, mi padre por ser un ejemplo de perseverancia, constancia y fortaleza e inculcarme sus valores, que han moldeado mi personalidad.

A todos los alumnos y profesores de la Facultad de Ciencias Ambientales de la Universidad Internacional SEK.



ECUADOR
UNIVERSIDAD
INTERNACIONAL
SEK

AGRADECIMIENTO

Agradezco a mis padres por guiarme en esta grandiosa etapa de mi vida y darme la voluntad y la fuerza para superar todo obstáculo.

A mis profesores de la Facultad de Ciencias Ambientales, en especial a Dr. Carlos Ordoñez, por la confianza y dedicación brindada para la realización de este trabajo, y por inspirar en mi la imagen en el ámbito profesional.

Finalmente un agradecimiento muy especial para Katherine y Pamela, quienes me brindaron su amistad, conocimientos y apoyo en todo este tiempo.



RESUMEN

Este proyecto se realizó para evaluar la factibilidad del uso de cemento y cal hidratada para la retención de los contaminantes (Níquel y Vanadio) que se encuentran en el catalizador usado.

Tuvo como objetivo lograr una disposición segura del catalizador usado, de la Refinería Estatal Esmeraldas mediante la inertización química, esto se logró por medio de un análisis de la composición química del catalizador antes y después después de tratamiento por inertización.

Los catalizadores se utilizan en los procesos petroquímicos como la desintegración o craking. Con el tiempo de uso la actividad de un catalizador tiende a disminuir, por lo tanto catalizadores gastados de las refinerías del petróleo son un serio problema industrial ya que estos poseen metales pesados especialmente Níquel y Vanadio.

Para lograr disminuir las dosis de Níquel y Vanadio que se encuentran en el catalizador, se utilizó la tecnología de estabilización/solidificación (E/S) de residuos, el cual es un proceso para reducir la peligrosidad de estos, formando un material monolítico que permite restringir el área superficial expuesta a los agentes del medio ambiente.

La E/S de residuos utilizando cemento Portland, o cal hidratada se fundamenta en dos aspectos, uno es la encapsulación física por la fijación de los contaminantes sobre la superficie, por otro lado, se presenta una fijación química.



Cuando el catalizador se mezcla con el cemento que es un silicato de calcio el vanadio y el níquel, los metales se desalojan del catalizador y se incorporándose en su, se crea una unión química o inertización química, formando enlaces sumamente fuertes. El metal queda confinado en la estructura del cemento. La retención con la cal, permite que el vanadio y níquel a pH alto precipiten como hidróxido lo cual es una sal insoluble.

Con diferentes dosificaciones de (catalizador-cemento) y (catalizador-cal hidratada), fueron usados para verificar la eficiencia del residuo inertizado atreves del ensayo de lixiviación características de toxicidad (TCLP) para el residuo inertizado a fin de verificar su eficiencia.

Para lograr este confinamiento se realizó varias muestras con diferentes porcentajes de cemento Portland con catalizador y cal hidratada con catalizador, para formar un material monolítico, debido a los procesos de lixiviación que sedan una posibilidad de que los contaminantes migren al exterior, esto debido a las interacciones que se presentan entre los residuos y los agentes del medio ambiente, es por ello que es necesario realizar ensayos para evaluar la efectividad de la aplicación de la técnica de E/S.

Para analizar los elementos tóxicos que se dan por medio de la lixiviación se aplicó la técnica de TCLP (Características de toxicidad del procedimiento de lixiviación), con el fin de evaluar la inertización química para la disposición segura del catalizador.



Se analizaron las dosificaciones seleccionadas como las más convenientes de usar y se sometió a las réplicas de cemento y cal hidratada a pruebas de (TCLP) test de lixiviación para conocer si liberan sustancias tóxicas al medio.

Ya realizados los estudios de TCLP se demostró que el método de estabilización/solidificación con cemento Portland y cal hidratada al fraguado de 14 y 28 días es de gran efectividad ya que los resultados demostraron una remoción total del contaminante, esto quiere decir que por medio del espectrofotómetro no se determinó la existencia de níquel y vanadio en dichas hechas.



SUMARY

This project was conducted to evaluate the feasibility of using calcium hydroxide and cement to isolate pollutant found in the fluidized-bed catalytic cracking.

The main object of this project is to achieve safe disposal of used fluidized-bed catalytic cracking from the State refinery in Esmeraldas by chemical inerting, accomplished by an analysis of the chemical composition of the catalyst before and after the inertization treatment.

The fluidized-bed catalytic cracking is used in catalytic distillation units, where catalytic bodies are able to modify the reaction rate, without appearing at the end products this process. The catalysts are used in petrochemical processes such as disintegration or craking. Over time of use a catalyst activity tends to decrease, thus the used catalysts from oil refineries are a serious industrial problem since it contains heavy metals especially nickel and vanadium.

In order to reduce the doses of nickel and vanadium which are found in the catalyst, it was used stabilization / solidification (E/S) technology from the residues which, is a process to reducing the danger of these, forming a monolithic material that allows restricting the surface area exposed to environmental agents.



The residual E/S using Portland cement, or calcium hydroxide, is based on two aspects, physical encapsulation (fixation of pollutants on the surface, and reduction of the permeability of the hardened pastes), and chemical fixation.

When the catalyst is mixed with cement which is a calcium silicate, the vanadium and nickel are chemically incorporated into the structure of cement, metals are cleared from the catalyst and incorporated into the concrete structure (chemical bonding) chemical inerting forming very strong bonds. The metal is confined in the cement structure. In the case of calcium hydroxide, vanadium and nickel at high pH, the metals precipitate as hydroxide which is an insoluble salt.

Different dosages of catalyst, catalyst - cement, calcium hydroxide, were used to determine the efficiency of the inerted residue through testing toxicity characteristic leaching (TCLP).

To achieve this confinement several samples were prepared with different percentages of Portland cement with catalyst and calcium hydroxide with catalyst, to form a monolithic material. Due to leaching processes there is a possibility of pollution migration to the outside, due to the interactions that occur between residues and



environmental agents, which is why several laboratory tests are needed to evaluate the effectiveness of the application of the technique of E/S.

To analyze toxic elements which come out through leaching, the TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) laboratory test were performed in order to evaluate the chemical inertization for the safe disposal of catalyst.

From different dosage samples, the most convenient use, was analyzed using the TCLP test to identify if toxic substances were leached.

Once finished all the TCLP tests, it was demonstrated that the stabilization / solidification method with Portland cement and calcium hydroxide settled for 14 and 28 days had great effectiveness since results showed a total removal of the pollutants which contaminant total remotion. This means that used the spectrophotometer there was no vanadium and niquel existency on the tested samples.



ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO I.....	1
1.INTRODUCCIÓN	1
1.1 OBJETIVO GENERAL	9
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
CAPÍTULO II	11
2. MARCO TEÓRICO	11
2.1 MARCO LEGAL	18
2.1.1 Valores máximos permisibles de acuerdo al uso del agua	23
2.1.2 Valores máximos permisibles de acuerdo al uso de suelo	26
2.1.3 Desechos caracterizados como peligrosos:	30
2.2 MARCO CONCEPTUAL	32
CAPÍTULO III.....	35
3. METODOLOGÍA	35
3.1 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE MUESTRA	35
3.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL CATALIZADOR GASTADO.....	36
3.3 ENSAYOS DE INERTIZACIÓN	38



3.4 ENSAYO DE LIXIVIACIÓN PARA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD (TCLP)	40
3.4.1 Ensayo de lixiviación:	41
3.5 PROCESAMIENTO DE DATOS	42
CAPÍTULO IV	43
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	43
CAPÍTULO V	64
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	64
5.1 CONCLUSIONES	64
5.2 RECOMENDACIONES	67
CAPÍTULO VI	67
6. BIBLIOGRAFÍA	68
ANEXOS	75



ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

CAPÍTULO I.....	1
FIGURA 1: Reutilización de Catalizador Gastado proveniente de unidades FCC y RFCC	2
FIGURA 2: Estructura de la Zeolita	9
CAPÍTULO II.....	11
Tabla.1-Límites máximos permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieran desinfección.....	23
Tabla.2-Criterios de Calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas, y en aguas marinas y de estuario.	24
Tabla.3-Límites máximos permisibles adicionales para la interpretación de la calidad de las aguas.....	24
Tabla.4-Criterios referenciales de calidad para aguas subterráneas, considerando un suelo con contenido de arcilla entre (0-25,0) % y de materia orgánica entre (0 - 10,0)%.....	24
Tabla.5-Criterios de calidad admisibles para aguas de uso agrícola.....	25
Tabla.6-Criterios de calidad para aguas de uso pecuario.....	25
Tabla.7-Límites de descarga al sistema de alcantarillado público.....	25



Tabla.8-Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce.....	26
Tabla.9-Límites de descarga a un cuerpo de agua marina	26
Tabla 10: Criterios de calidad de suelo	26
Tabla.11-Criterios de remediación o restauración (valores máximos permitidos)	27
Tabla.12- Clasificación de desechos procedentes de todas las fases y operaciones	30
hidrocarburíferas, y recomendaciones de reducción, tratamiento y disposición	30
Tabla.13-Desechos caracterizados como peligrosos.....	31
Tabla.14-Metodos analíticos	31
CAPÍTULO III	35
Figura 3: Cuarteo de muestra del catalizador gastado	35
Figura 4: Análisis de Replicas.....	36
Figura 5: Análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica (PERKIN ELMER AA 200).	37
Figura 6: Curva de calibración para vanadio (PERKIN ELMER AA200).....	38
Tabla 15: Probetas de cemento-catalizador y cal hidratada-catalizador	39
Figura 7: preparación de probetas cemento: catalizador.....	39



Figura 8: Pobretas cemento y cal en proceso de fraguado	40
Figura 9: Proceso de agitación de probetas con fluido extractante	42
CAPÍTULO IV.....	43
Tabla 16: Contenido de níquel en la muestra de catalizador gastado	43
Tabla 17: Valores estadísticos notables para las muestras de Níquel	44
Figura 10: Valores experimentales de la concentración de níquel en el catalizador gastado	45
Tabla 18: Contenido de Vanadio en la muestra de catalizador gastado.....	45
Tabla 19: Datos estadísticos para las muestras de vanadio.....	46
Figura 11: Valores experimentales de la concentración de níquel en el catalizador gastado	47
Tabla 20: Medición de pH en las probetas preparadas (14 días de fraguado)	47
Tabla 21: Medición de pH en las probetas (28 días de fraguado).....	48
Tabla 22: Medición de Níquel en la muestra inertizada (14 días de fraguado) (Cemento- Catalizador).....	48
Tabla 23: Medición de Níquel en la muestra inertizada (28 días de fraguado) Cemento- Catalizador)	49
Figura 12: Medición de níquel en probetas (14 días de fraguado) (Cemento- Catalizador).....	49



Figura 13: Medición de níquel en probetas (28 días de fraguado) (Cemento- Catalizador).....	50
Tabla 24: Medición de Níquel en la muestra inertizada (14 días de fraguado) (Cal- Catalizador).....	51
Tabla 25: Medición de Níquel en la muestra inertizada (28 días de fraguado) (Cal- Catalizador).....	51
Figura 15: Medición de níquel en probetas (28 días de fraguado) (Cal- Catalizador).....	53
Tabla 26: Medición de Vanadio en la muestra inertizada (14 días de fraguado) (Cemento- Catalizador).....	54
Tabla 27: Medición de Vanadio en la muestra inertizada (28 días de fraguado) (Cemento- Catalizador).....	54
Figura 16: Medición de Vanadio en probetas (14 días de fraguado) (Cemento- Catalizador).....	55
Figura 17: Medición de Vanadio en probetas (28 días de fraguado) (Cemento- Catalizador).....	56
Tabla 28: Medición de Vanadio en la muestra inertizada (14 días de fraguado) (Cal- Catalizador).....	57
Tabla 29: Medición de Vanadio en la muestra inertizada (28 días de fraguado) (Cal- Catalizador).....	57



Figura 18: Medición de Vanadio en probetas (14 días de fraguado) (Cal- Catalizador).....	58
Figura 19: Medición de Vanadio en probetas (28 días de fraguado) (Cal- Catalizador).....	59
Tabla 30: Límites Máximos permisibles para Níquel	60
Figura 20: concentración de níquel en probetas y límites máximos permisibles	61
Tabla 31: Límites Máximos permisibles para Vanadio	62
Figura 21: concentración de Vanadio en probetas y límites máximos.....	63



CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

La Refinería Estatal Esmeraldas cuenta con procesos de craqueo catalítico, dentro del cual se emplean catalizadores para la aceleración de los procesos. La unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCC), es un proceso de desintegración de las moléculas de gasóleo para lograr la obtención de gasolinas súper y extra.

En el mundo existe una demanda de catalizador para las unidades FCC, esta demanda ha tenido un crecimiento amplio, esto se debe a que las unidades de catalizador transforman los productos con un bajo valor comercial como el aceite pesado en productos de alto valor comercial como son las gasolinas, que poseen un octanaje alto.

En el Ecuador, también existe una demanda elevada para el consumo de este catalizador, el cual no conlleva un manejo eficiente del catalizador cuando este es desechado después del proceso, a diferencia de otros países que han previsto cierta reutilización del catalizador como se muestra a continuación.



FIGURA 1: Reutilización de Catalizador Gastado proveniente de unidades FCC y RFCC



*FUENTE: (Yoo, 1998), *EP Petroecuador REE. Superintendencia de Seguridad, Salud y Ambiente.*

Para la obtención de la calidad de gasolina que el país demanda, la Refinería Estatal de Esmeraldas, emplea 2 ton/día de catalizador fresco y a su vez, se retira 1 ton/día del catalizador gastado, el cual es considerado como un desecho peligroso, ya que este posee en su estructura metales pesados en especial níquel y vanadio, los mismos que provocan que el catalizador pierda su actividad catalítica generando decrecimiento de la conversión de moléculas de gasóleo.

Aunque estos países han desechado al catalizador gastado según su conveniencia, existen métodos más adecuados para lograr una disposición final segura para el catalizador.



Por lo cual, se investigó una disposición segura del catalizador de craqueo catalítico fluidizado (FCC), por medio de la inertización química para conseguir minimizar los impactos y disminuir la toxicidad que este desecho peligroso tiene sobre el medio ambiente.

El método para una inertización química, usa la metodología de solidificación-estabilización, proceso que ayuda a atrapar contaminantes de manera que limita su movilidad, y destruye su potencial de afectación al medio ambiente. La metodología de solidificación-estabilización logra conseguir que los desechos tóxicos puedan ser dispuestos en rellenos sanitarios sin generar daños significativos al medio ambiente.

Con el uso de este método de solidificación-estabilización se investigó y se evaluó la efectividad del método por cementación usando cemento Portland y cal hidratada para la retención de metales pesados (níquel y vanadio) provenientes del catalizador usado proveniente de la unidad FCC en la refinería “Esmeraldas de Petroecuador”.

En la actualidad la “REE” genera alrededor de 40 ton/mes de catalizador gastado, este catalizador contiene metales pesados, principalmente vanadio y níquel los cuales convierten al catalizador gastado en desecho peligroso. El catalizador usado en años posteriores, fue acumulado en terrenos de propiedad de la “REE” sin ningún tratamiento, constituyendo un pasivo ambiental.



La Solidificación/estabilización que se aplicó en este caso para la inertización de los residuos peligrosos es la técnica donde se usa cemento Portland y cal hidratada, esta técnica presenta ventajas significantes para la inertización de residuos peligrosos principalmente si estos son metales. Es una técnica que no representa costos significativos ya que lograra formar estructuras de hormigón con estabilidad y resistencia son de bajo costo (Romero, et.al 2007).

Para la implementación de esta técnica de solidificación/estabilización se requiere como primer paso que la muestra pase por un análisis para determinar la composición química que tienen los residuos del catalizador usado (Paya, J, et.al, 2009).

El estudio se enfocó en la evaluación del método solidificación-estabilización usando cemento Portland y cal hidratada para la retención de metales pesados níquel y vanadio provenientes del catalizador usado proveniente de la unidad FCC en la refinería “Esmeraldas de Petroecuador”.

Torres y Torres (2010) presenta una amplia revisión de diferentes investigaciones realizada sobre la caracterización y evaluación de las propiedades mecánicas y de durabilidad, en morteros y concretos de cemento adicionados con este material. Dicho residuo en los últimos años ha sido objeto de diferentes estudios, dado que posee propiedades puzolánicas y un buen



comportamiento de las mezclas que lo contienen al ser utilizado como reemplazo de material cementante.

Soriano (2007) establece que el catalizador FCC es un material de naturaleza silicoaluminosa con una estructura principalmente amorfa, aunque presenta cierto carácter cristalino. Su reactividad se ha comprobado que mejora al someterse a un proceso de molienda, que le hace reducir su tamaño de partículas hasta un diámetro medio de aproximadamente 20 μm . Una de las principales características físicas que posee es su elevado índice de blancura lo que lo convierte en un aditivo idóneo para utilizar junto al cemento blanco.

Martínez, et.al (2013) evalúa la variabilidad ambiental en la utilización de dos residuos de catalizador de craqueo catalítico procedentes de fuentes diferentes, como sustitución parcial del cemento Portland, para la fabricación de materiales de construcción. Inicialmente se ha realizado la caracterización de los materiales analizando la composición química, la distribución del tamaño de partícula y morfología. Posteriormente, para determinar las características tóxicas de lixiviación, se aplicaron las técnicas de SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure) y NEN 7341 de la normativa holandesa, en morteros sustituidos con un 20% de FCC con respecto a la calidad de cemento. Los resultados indican que las concentraciones de los metales pesados lixiviados son muy bajas comparadas con lo establecido por la legislación ambiental. Debido a esto, se



considera que el residuo en las proposiciones estudiadas no constituye un problema ambiental, proponiéndose como material alternativo para el sector de la construcción.

Trochez, Torres & Gutiérrez (2009) analiza el efecto de la incorporación de un residuo industrial de una refinería de petróleo colombiana, conocido como catalizador de craqueo catalítico usado (FCC) en el proceso de hidratación de pastas cementicias. Para tal efecto, se prepararon pastas de cemento Portland ordinario (OPC) adicionadas en porcentajes de 10 y 20% de FCC como reemplazo de la cantidad de cemento. La reactividad puzolánica del material y el tipo de productos de hidratación se determinó mediante difracción de rayos X (DRX) y análisis termogravimétrico (TG/DTG). Adicionalmente, se determinó el calor de hidratación liberado con base en la norma ASTM C186. Los resultados indican que el proceso de hidratación de pastas adicionadas con FCC es altamente exotérmico como consecuencia de su actividad puzolánica a cortas edades. Las fases principales en el proceso de hidratación de las pastas adicionadas con FCC fueron, productos similares a los obtenidos en pastas adicionadas con metacaolín.

Existen diversas técnicas de solidificación/estabilización, estas se dividen en: la absorción en materiales para el posterior manejo que comúnmente se han utilizado para control de derrames, coagulación y precipitación para



insolubilizar sustancias y pasarlas a fases sólidas; la plastificación que forma estructuras termoplásticas que por polirimerización atrapan compuestos orgánicos, la vitrificación que mediante la producción de vidrio atrapa contaminantes inorgánicos y degrada orgánicos por oxidación y por último la cementación que usa cemento para crear monolitos de hormigón donde se busca principalmente que estos contengan los contaminantes (Lara,R, Melgoza,R,2009).

Ya que es indispensable el uso de un catalizador para lograr la obtención de gasolinas y, de igual manera, es inevitable la generación de este residuo, la propuesta de esta investigación fue lograr una disposición segura del catalizador mediante técnicas de solidificación/estabilización, que permitieron una disposición final de residuo asegurando la protección del medio ambiente y del área de disposición final del mismo.

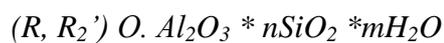
Si no se realiza una disposición segura mediante técnicas de remediación como la solidificación/estabilización del catalizador usado, se acumulará en el ambiente con la posibilidad de generar daños en el área de su almacenamiento por lixiviación de los residuos peligrosos.

Se utilizó una muestra de 0,6 kg de catalizador gastado acumulado en las instancias de la Refinería Estatal Esmeraldas, proveniente de la homogenización y el cuarteo en tres eventos sobre una muestra original de 10 kg.



Un catalizador es un compuesto que favorece a la reacción deseada, y que teóricamente no es consumido en el proceso (Hagen, 2006), sin embargo siempre se dan pérdidas debidas a la atracción y, a la pérdida gradual de la actividad catalítica, es por ello que constantemente tiene que haber una reposición lo que comúnmente se conoce como make up de catalizador (Speight, 2007).

Desde 1965 se introducen los catalizadores heterogéneos, los cuales son zeolitas sintéticas. Estas consisten en una matriz de un sólido poroso e inerte, generalmente de sílice o alúmina en el cual se depositan sustancias catalíticamente activas, los cuales son óxidos metálicos, que pueden ser tierras raras como: Renio, Lantano y Cerio la fórmula general de una zeolita es (Vian Ortuño, 1999):

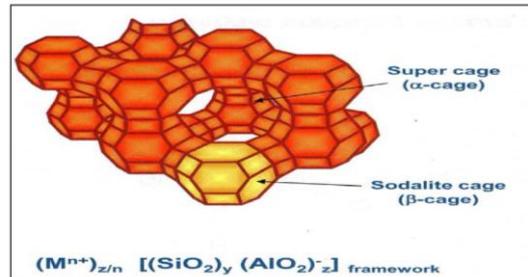


R: Cation metálico, R₂: Cation alcalino, n: Varia entre 2 y 12, m: Variable

Las zeolitas están compuestas principalmente de una matriz de sílice y alúmina también llamada framework. Ya que la estructura alúmino-silicato está cargada negativamente puede tener espacios vacantes o “cajas” en los cuales se pueden admitir cationes lantánidos (Gschneider, Bunzli, & Pecharsky, 2007).



FIGURA 2: Estructura de la Zeolita



Dónde: $M^{n+} = H^+; La^{3+}; e^{3+}; Ce^{4+}$

FUENTE: GRACE. (2012). FCC Technology Workshop. Baltimore

En el caso del REE se utiliza una zeolita con un porcentaje de alúmina, alrededor de 40%w y con 2% de óxidos de tierras raras, los cuales funcionan como trampas para el vanadio y níquel (Arroyo ,2014). Las propiedades tanto físicas como químicas de un catalizador pueden cambiar, según la alimentación que va a procesar a la unidad FCC es decir °API y contenido de metales (Ravichander, Chiranjeevi, Gokak, Voolapalli, & Choudary, 2008).

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Lograr una disposición segura del catalizador usado, de la Refinería Estatal Esmeraldas “REE” mediante la inertización química.



1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analizar el contenido de níquel y vanadio en el catalizador antes y después del tratamiento por inertización.
- Ensayar un procedimiento de inertización química del catalizador usado.
- Realizar pruebas de lixiviación características de toxicidad (TCLP) para el residuo inertizado a fin de verificar su eficiencia.



CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

El estudio de Torres y Torres (2010) Aportó el “uso del catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC) como adición puzolánica” los benéficos que se consiguen con el uso de puzolanas se destaca la mejora de resistencias mecánicas en morteros y concretos, y el aumento de durabilidad (ACI 201, 2001). Se considera que en el futuro el uso de un concreto sin adición de puzolánicas o materiales cementantes será una excepción a la regla (Malhotra y Mehta, 1996). El uso de estos materiales residuales puzolánicas trae un beneficio medioambiental doble: por un lado, la sustitución de parte de cemento y por otro, el consumo de los materiales residuales de otros procesos industriales, que de no utilizarse tendrían que almacenarse en vertederos controlados (Roskovic y Biegoviz, 2005).

De acuerdo con Torres y Torres (2010) en los últimos años se ha reportado la utilización de otro material con carácter puzolánico que mejora el comportamiento de los conglomerantes que lo incorporan; es el caso del catalizador usado de craqueo catalítico (FCC Fluid Catalityc Cracking). Este estudio contribuyo al uso de un porcentaje de cemento con un porcentaje de



catalizador usado como remplazo de material cementante. El estudio se usó con un punto de vista ambiental ya que el catalizador usado se considera un residuo tóxico.

Pacewaka, et al (2000) establece la influencia de diferentes porcentajes de sustitución de FCC por cemento y se dedujo que una pequeña adición de FCC entre 5-10% de sustitución de cemento, actuó como acelerador del sistema.

Con el trabajo de Torres y Torres, (2010) se llegó a la conclusión que el FCC es un material puzolánico muy activo, el cual presenta alta reactividad a edades tempranas. La inclusión de este material en morteros y concretos de cemento Portland, contribuye a mejorar las propiedades mecánicas y de durabilidad de estos materiales. Gracias a la información y resultados expuestos que estudio aportó se garantizó la conservación del medio ambiente ya que el cemento Portland inertiza los residuos tóxicos que se encuentran en el catalizador usado.

Soriano (2007) establece que dentro del campo de la ingeniería civil varios son los grupos de investigación a nivel mundial que realizan estudios sobre el residuo de catalizador de craqueo catalítico, a partir de ahora se denomina a dicho residuo como catalizador o FCC. Este estudio muestra la incorporación del FCC tanto como sustitución de parte de cemento como de la fracción de árido en ambos casos, se ha comprobado que el FCC actúa como una puzolana muy activa desde las primeras edades de curado. Este comportamiento se ha



corroborado con estudios de fijación de cal, por medio de técnicas termo-gravimétricas.

Por último el estudio ha comprobado que el FCC es una excelente puzolana para utilizar en hormigones autocompactables, tradicionales y de alta resistencia, tanto para hormigones con cemento Portland ordinario como hormigones blancos, lo cual garantiza una seguridad de lograr una inertización química adecuada, con lo que se consiguió una disposición segura del catalizador, así como la obtención de una resistencia más elevada del producto final.

Pacewska, Bukowska. Wilinska (2003) presenta en su artículo la realización de morteros con sustitución de cemento por 10 y 20% de catalizador; se guardaron las muestras 28 días en agua y posteriormente las sometieron a un ataque químico en un medio con sulfatos y otro con cloruros durante 2 meses. Después de este tiempo se estudiaron sus resistencias a flexotracción y a compresión. También se realizaron estudios de termo-gravimetría, IR, absorción capilar, capacidad de combinar con metales pesados, y cambios en masa y densidad aparente.

Realizaron morteros 4*4*16 cm con una relación agua/ aglutinante de 0,5. Las conclusiones del estudio fueron que el catalizador de craqueo catalítico utilizado en proporciones altas, como es un 20%, era una puzolana muy activa que aumentaba la impermeabilidad al agua. Para tiempos cortos de curado, los



morteros fabricados con catalizador, inmersos en agua y en medios sulfatados y con cloruros exhibían lixiviación de agua, particularmente en el medio con cloruros. La presencia de los sulfatos inhibía el lixiviado de cemento Portland. Por último afirmaron que, para los tiempos de contacto estudiados y las concentraciones escogidas de cloruros y sulfatos, los efectos de la presencia de cloruros y sulfatos son similares, observando un descenso en la resistencia a compresión y un pequeño aumento en la resistencia a flexotracción. Los morteros que contenían al catalizador en un porcentaje de un 20% respecto al peso de cemento, prácticamente no se veían afectados por los medios agresivos.

Torres, Trochez & Mejía de Gutiérrez (2012) utiliza un residuo de la industria petroquímica, como sustitución parcial de cemento Portland, evaluando la presencia de elementos contaminantes en el residuo y su encapsulamiento, una vez confinado con el cemento. Lo anterior, con el fin de determinar si su uso como material de construcción, puede o no causar un efecto negativo al medio ambiente. El residuo, denominado catalizador usado de craqueo catalítico (FCC), es un material que está compuesto por una zeolita tipo Y, dispersa en una matriz de óxidos inorgánicos. Se aplicó la técnica de TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure), en morteros adicionados con un 20 % de FCC con respecto a la cantidad de cemento. Los resultados mostraron que el catalizador no representa un problema desde el punto de vista de la lixiviación



de elementos, tales como el As, Pb, Zn, Cr y La, los cuales estuvieron por debajo de los límites permisibles.

Adicionalmente este estudio, evaluó la actividad puzolánica de FCC, a partir de la norma ASTM C311, donde se demuestra la efectividad del residuo como adición cementicia. Con los resultados, se destaca la importancia de la reutilización de un residuo de la industria petroquímica, que además de lograr disminuir la cantidad de cemento a utilizar, mejora las resistencias mecánicas de los materiales que lo contienen.

Este estudio aporta teoría muy significativa ya que usa el mismo procedimiento para el aislamiento químico del residuo tóxico o catalizador usado; el presente estudio señala la tecnología de estabilización/solidificación (E/S) de residuos, es un proceso para reducir la peligrosidad de estos, formando un material monolítico que permite restringir el área superficial expuesta a los agentes del medio ambiente (LaGrega, Buckingham, 1994). La industria cementera, es una de las que presenta la mayor capacidad de absorber residuos de otras actividades industriales, ya sea dentro de sus etapas de producción o como adición para la elaboración de materiales basados en cemento (Frias, Sanchez, Rojas, Rodriguez, 2003).

Los valores iniciales de concentración de metales en el FCC, lo definen como un residuo peligroso, sin embargo una vez encapsulado dentro de la matriz



cementica, se presenta una mínima lixiviación de estos elementos. Esto es de gran importancia, ya que indica que este material puede ser utilizado como adición al cemento para la elaboración de materiales de construcción.

Meza (2008), presenta en sus actividades de producción que en la industria de recubrimientos metálicos se genera una gran cantidad de efluentes con elevadas concentraciones de cianuros y metales pesados (Cu, Ni y Zn). Como una alternativa para solucionar este problema ambiental, se reduce el cianuro por oxidación con hipoclorito de sodio y se los precipitan químicamente. De estos procesos se obtiene un efluente libre de contaminantes, pero se generan unos lodos que son catalogados por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM) y el procedimiento de Lixiviación Característico de Toxicidad (TCLP) como residuo tóxico y peligroso, debido a su elevada concentración de metales pesados. En este trabajo de investigación se propone disminuir el carácter tóxico de este residuo de tal manera que pueda ser dispuesto de forma segura en un vertedero, mediante un proceso de Estabilización/Solidificación en una matriz de cemento Portland. Los residuos obtenidos muestran que es posible disminuir hasta muy por debajo de los límites establecidos por la normativa ambiental. La migración de metales al ambiente contenidos en lodos con alta concentración de cobre, níquel y Zinc en una matriz de cemento Portland, arena fina, gravilla y agua. Se estudió la influencia del tiempo de fraguado considerado un tiempo total de 28 días y se



obtuvieron monolitos de alta intensidad estructural que evidencian valores de resistencia a la compresión de 3000 psi.

Meza (2008) realizó una inertización de lodos donde presenta que diferentes autores han realizado estudios basados en la tecnología de E/S.

Coz A y Andres A. (19) estudiaron la migración de metales pesados al ambiente mediante diferentes ensayos de lixiviación y analizaron el comportamiento del contenido orgánico e inorgánico del desecho en la matriz encapsulante. Utilizaron cemento Portland y cal como encapsulante, carbón activado y carbón negro como aditivos, y lodos de fundición con alto contenido de Zn, Fe y Mn. Como resultado obtuvieron un monolito con las características establecidas por residuos no peligrosos Ruiz M.C e Irabel A. (20), estabilización de los contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en lodos de fundición, mediante el uso de cemento Portland como encapsulante y tres diferentes tipos de aditivos, bentonita organofílica, cal y cenizas volantes de carbón; llegando a concluir que la incorporación de la cal reduce la eco-toxicidad de la mezcla solidificada y refuerza la estabilización de organismos contaminantes. Meza (2008).

El catalizador es una sustancia que acelera la reacción pero no interviene en esta, cuando el catalizador se va gastando es cuando los metales del crudo se van adsorbiendo e incorporando en el, a medida que incrementa la cantidad de



metales en el catalizador se disminuye la superficie de contacto y su eficiencia por lo cual se genera un desecho. Cuando el catalizador se mezcla con el cemento que es un silicato de calcio, el vanadio y el níquel se incorporan químicamente a la estructura del cemento, los metales se desalojan del catalizador y se incorporan en la estructura del cemento (unión química) inertización química, formando enlaces sumamente fuertes. El metal queda confinado en la estructura del cemento. En el caso de la cal, el vanadio y en níquel pH alto, los metales precipitan como hidróxido lo cual es una sal insoluble.

2.1 MARCO LEGAL

El Reglamento para la prevención y control de la contaminación por desechos peligrosos contenido en el Acuerdo No. 061, Reforma Del Libro VI Del Texto Unificado De Legislación Secundaria, del Ministerio del Ambiente, en su artículo 232 establece el consumo sustentable, Es el uso de productos y servicios que responden a necesidades básicas y que conllevan a una mejor



calidad de vida, además minimizan el uso de recursos naturales, materiales tóxicos, emisiones de desechos y contaminantes durante todo su ciclo de vida y que no comprometen las necesidades de las futuras generaciones.

El Art.1 Ámbito, El presente libro establece los procedimientos y regula las actividades y responsabilidades públicas y privadas en materia de calidad ambiental. Se entiende por calidad ambiental al conjunto de características del ambiente y la naturaleza que incluye en aire, el agua, el suelo y la biodiversidad, en relación a la ausencia o presencia de agentes nocivos que puedan afectar al mantenimiento y regeneración de los ciclos vitales, estructuras, funciones y procesos evolutivos de la naturaleza.

El Art. 2 se refiere a los Principios, sin perjuicio de aquellos contenidos en la Constitución de la República del Ecuador y las leyes y normas secundarias de cualquier jerarquía que rijan sobre la materia, los principios contenidos en este Libro son de aplicación obligatoria y contribuyen los elementos conceptuales que originan, sustentan, rigen e inspiran todas las decisiones y actividades públicas, privadas, de las personas naturales y jurídicas, pueblos nacionalidades y comunidades respecto a la gestión sobre la calidad ambiental, así como la responsabilidad por daños ambientales. Para la aplicación de este libro, las autoridades administrativas y jueces observaran los siguientes principios donde nos interesa.



Almacenamiento de sustancias químicas peligrosas; actividad de guardar temporalmente sustancias químicas peligrosas temporalmente sustancias químicas peligrosas en tanto se transfieran o se procesan para su aprovechamiento.

Confinamiento controlado o celda-relleno de seguridad; obra de ingeniería realizada para la disposición final de desechos peligrosos, con el objetivo de garantizar su aislamiento definido y seguro.

Disposición final; es la última de las fases de manejo de los desechos y residuos sólidos, en la cual son dispuestos en forma definitiva y sanitaria mediante procesos en forma definida y sanitaria mediante procesos de aislamiento y confinación de manera definitiva los desechos y residuos sólidos no aprovechables o desechos peligrosos y especiales con tratamiento previo en lugares especialmente seleccionados y diseñados para evitar la contaminación, daños o riesgos a la salud humana o al ambiente. La disposición final, se realiza cuando técnicamente se ha descartado todo tipo de tratamiento, tanto dentro como fuera del territorio ecuatoriano.

Eliminación de desechos peligrosos y especiales; abarca tanto las operaciones que dan como resultado la eliminación final del desecho peligroso y especial, como las que dan lugar a la recuperación, el reciclaje, la regeneración y la reutilización.



El Estado promueve la minimización de la generación de los desechos peligrosos, las formas de tratamiento y la incorporación de tecnologías limpias desde el punto de vista ambiental en las actividades públicas y privadas.

Dentro del Art. 47.- Prioridad Nacional; el Estado Ecuatoriano declara como prioridad nacional y como tal, de interés público y sometido a tutela Estatal, la gestión integral de los residuos sólidos no peligrosos y desechos peligrosos y especiales.

El Art.49, establece la Política de la gestión integral de los residuos sólidos no peligrosos, desechos peligrosos y especiales; toda persona natural o jurídica, pública o privada que genere desechos peligrosos deberá registrarse en el Ministerio del Ambiente, de acuerdo al procedimiento de registro de generadores de desechos peligrosos.

La SECCIÓN II, gestión integral de desechos peligrosos y especiales, tiene como objetivo el controlar con instrumentos de aplicación del Reglamento para la prevención y control de la contaminación de desechos peligrosos en lo referente al registro de generación de desechos peligrosos. Así mismo contribuir al cumplimiento del Artículo 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84 y 85 del reglamento a la ley de Gestión Ambiental para la prevención y control de la contaminación ambiental para desechos peligrosos y especiales.



Homóloga la gestión de desechos peligrosos a aplicarse por todos integrantes del Sistema Nacional Descentralizado de Gestión Ambiental (Reguladores ambientales sectoriales o seccionales, municipalidades y/o consejos provinciales, Autoridades Ambientales de Aplicación) que tengan la competencia para la aplicación del Reglamento y proporcionar una herramienta para todos los integrantes del Sistema Nacional Descentralizado como parte de su sub-sistema de gestión de desechos peligrosos.

En el Parágrafo VI de la disposición final, dentro del Art. 124 generalidades; en el caso de desechos peligrosos, la disposición final se lo realiza en celdas o rellenos de seguridad que cuenten con el respectivo permiso ambiental. En el caso de desechos especiales se podrá realizar en sitios tales como el relleno sanitario, que cuente con el permiso ambiental respectivo, siempre y cuando lo disponga la Autoridad Ambiental Competente de acuerdo y demás criterios que esta explica.

El generador considera la disposición final de desechos peligrosos y especiales, como la última alternativa para la gestión de los mismos, de acuerdo a los criterios de jerarquía de la gestión de desechos; por lo cual priorizará la prevención o minimización de la generación, el aprovechamiento, la valorización y deberá demostrar que no existen métodos de eliminación dentro y fuera del país aplicables para el desecho en cuestión.



El procedimiento se aplica para la gestión de generación de desechos peligrosos que se encuentren en el listado nacional de desechos peligrosos o que estén caracterizados como tales de acuerdo con las normas establecidas para tal efecto y que rebasen las cantidades mínimas definidas en la guía del listado nacional de desechos peligrosos.

En la siguiente tabla se encuentran los límites permisibles establecidos por la ley de los metales (Níquel y Vanadio) por los cuales se ha considerado el catalizador como un desecho peligroso.

2.1.1 Valores máximos permisibles de acuerdo al uso del agua

Se debe tomar en cuenta los límites máximos permisibles para el agua ya que los metales níquel y vanadio que se encuentran en el catalizador gastado generan lixiviados los cuales afectan a fuentes de agua para consumo humano, biodiversidad, uso agrícola, etc.

Tabla.1-Límites máximos permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieran desinfección.

Parámetro	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Níquel	Ni	mg/l	0,025
Vanadio	V	mg/l	0,1



Fuente: Acuerdo Ministerial No. 061. Ministerio del Ambiente. (04-05-2015).

Tabla.2-Criterios de Calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas, y en aguas marinas y de estuario.

Parámetro	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible		
			Agua fría dulce	Agua cálida dulce	Agua marina y de estuario
Níquel	Ni	mg/l	0,025	0,025	0,1

Fuente: Acuerdo Ministerial No. 061. Ministerio del Ambiente. (04-05-2015).

Tabla.3-Límites máximos permisibles adicionales para la interpretación de la calidad de las aguas.

Parámetro	Unidad	Límites máximo permisible	
		Agua marina	Agua dulce
Vanadio (total)	ug/l	-	100

Fuente: Acuerdo Ministerial No. 061. Ministerio del Ambiente. (04-05-2015).

Tabla.4-Criterios referenciales de calidad para aguas subterráneas, considerando un suelo con contenido de arcilla entre (0-25,0) % y de materia orgánica entre (0 - 10,0) %.

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Níquel	Ni	ug/l	45



Fuente: Acuerdo Ministerial No. 061. Ministerio del Ambiente. (04-05-2015).

Tabla.5-Criterios de calidad admisibles para aguas de uso agrícola

Parámetro	Expresado como	Unidad	Límites máximos permisibles
Níquel	Ni	mg/l	0,2
Vanadio	V	mg/l	0,1

Fuente: Acuerdo Ministerial No. 061. Ministerio del Ambiente. (04-05-2015).

Tabla.6-Criterios de calidad para aguas de uso pecuario

Parámetro	Expresado como	Unidad	Límites máximos permisibles
Níquel	Ni	mg/l	0,5
Vanadio	V	mg/l	10,0

Fuente: Acuerdo Ministerial No. 061. Ministerio del Ambiente. (04-05-2015).

Tabla.7-Límites de descarga al sistema de alcantarillado público

Parámetro	Expresado como	Unidad	Límites máximos permisibles
Níquel	Ni	mg/l	2,0
Vanadio	V	mg/l	5,0



Fuente: Acuerdo Ministerial No. 061. Ministerio del Ambiente. (04-05-2015).

Tabla.8-Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce

Parámetro	Expresado como	Unidad	Límites máximos permisibles
Níquel	Ni	mg/l	2,0
Vanadio	V	mg/l	5,0

Fuente: Acuerdo Ministerial No. 061. Ministerio del Ambiente. (04-05-2015).

Tabla.9-Límites de descarga a un cuerpo de agua marina

Parámetro	Expresado como	Unidad	Límites máximos permisibles
Níquel	Ni	mg/l	2,0

Fuente: Acuerdo Ministerial No. 061. Ministerio del Ambiente. (04-05-2015).

2.1.2 Valores máximos permisibles de acuerdo al uso de suelo

Tabla 10: Criterios de calidad de suelo

Sustancia	Unidades concentración en peso seco)	Suelo
Níquel	mg/kg	20

Fuente: Acuerdo Ministerial No. 061. Ministerio del Ambiente. (04-05-2015).



Tabla.11-Criterios de remediación o restauración (valores máximos permitidos)

Parámetro	Unidad	Uso de suelo			
		Agrícola	Residencial	Comercial	Industrial
Níquel	mg/kg	50	100	100	100
Vanadio	mg/kg	130	130	130	130

Fuente: Acuerdo Ministerial No. 061. Ministerio del Ambiente. (04-05-2015).

Según la norma de calidad ambiental para el manejo y disposición final de desechos sólidos no peligrosos establece que el manejo de desechos sólidos en todo el país será responsabilidad de las municipalidades, de acuerdo a la ley de régimen municipal y código de la salud. La norma establece que los desechos clasificados como especiales tendrán un sistema diferenciado de recolección y lo prestara exclusivamente las municipalidades, por sus propios medios o a través de terceros, pero su costo será calculado en base a la calidad y tipo de desechos que se recojan y guardara relación con el personal y equipos que se empleen en estas labores.

La norma de calidad ambiental establece de igual manera que todas las personas que intervengan en cuales quiera de las fases de gestión de productos químicos peligrosos, están obligados a minimizar la producción de desechos sólidos y a responsabilizarse por el manejo adecuado de estos, de tal forma que no



contaminen el ambiente. se deberá instaurar políticas de producción más limpia para conseguir la minimización o reducción de los desechos industriales.

Dentro de la norma de calidad ambiental en el libro VI, anexo 6, el punto 4.1.22 establece que: las industrias generadoras, poseedoras y/o terceros que produzcan o manipulen desechos peligrosos deben obligatoriamente realizar la separación en la fuente de los desechos sólidos normales de los peligrosos, evitando de esta manera una contaminación cruzada en la disposición final de los desechos. Y el punto 4.1.23 habla que: las industrias generadoras, poseedoras y/o terceros que produzcan o manipulen desechos peligrosos deben obligatoriamente facilitar toda la información requerida a los municipios, sobre el origen, naturaleza, composición, características, cantidades, forma de evacuación, sistema de tratamiento y destino final de los desechos sólidos. Así también brindarán las facilidades necesarias al personal autorizado de los municipios, para que puedan realizar inspecciones, labores de vigilancia y control.

Según el RAOHE 1215 (2001) ART. 86– acuerda los parámetros; Sujetos de control, para descargas líquidas, emisiones a la atmósfera y disposición de los desechos sólidos en el ambiente, cumplirán con los límites permisibles, los cuales constituyen el programa mínimo para el monitoreo ambiental interno y se reportarán a la Subsecretaría de Protección Ambiental conforme la periodicidad establecida en el artículo 12 de este Reglamento.



En caso de exceder el límite permisible establecido en las tablas, se debe reportar inmediatamente a la Subsecretaría de Protección Ambiental y justificar las acciones correctivas que se deberán tomar. Los límites permisibles para la identificación y remediación de suelos contaminados en todas las fases de la industria hidrocarburífera, incluidas las estaciones de servicios.

El RAOHE 1215, (2001), establece que los límites permisibles a aplicarse en un proyecto determinado dependen del uso posterior a darse al suelo remediado, el cual constará en el respectivo Programa o Proyecto de Remediación aprobado por la Subsecretaría de Protección Ambiental.

De presentar los suelos naturales (no contaminados) del área concentraciones superiores a los límites establecidos, se pueden incrementar los valores del respectivo parámetro hasta este nivel, siempre que se haya comprobado este fenómeno estadísticamente a través de un monitoreo de suelos no perturbados ni influenciados en la misma área.

El monitoreo consistirá de una caracterización inicial del sitio y/o material a remediarse, un monitoreo de por lo menos un muestreo con los respectivos análisis cada seis meses, y una caracterización final una vez concluidos los trabajos. Dependiendo de la tecnología de remediación aplicada, la frecuencia del monitoreo será mayor, conforme al Programa o Proyecto de Remediación aprobado por la Subsecretaría de Protección Ambiental.



Tabla.12- Clasificación de desechos procedentes de todas las fases y operaciones hidrocarburíferas, y recomendaciones de reducción, tratamiento y disposición

Sin impermeabilización de la base			
Parámetro	Expresado en	Unidad	Valor límite permisible
Vanadio	V	mg/l	<0,2
Con impermeabilización de la base			
Parámetro	Expresado en	Unidad	Valor límite permisible
Vanadio	V	mg/l	<2

RAOHE 1215 (2001).

2.1.3 Desechos caracterizados como peligrosos:

Conforme a lo descrito el catalizador se considera como un desecho peligroso dentro del Convenio de Basilea sobre el control de los movimientos



transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación; vigente desde 1992.

El RAOH 1215, (2001), por consiguiente se presenta la siguiente tabla con los tratamientos sugeridos para catalizadores usados.

Tabla.13-Desechos caracterizados como peligrosos

Código	Tipo de desecho	Reducción, tratamiento y disposición
A2030	Desechos de catalizadores	Regeneración y reutilización en cuanto sea posible

RAOHE 1215 (2001).

Tabla.14-Métodos analíticos

Suelo		
Níquel	Digestión ácida de la muestra y determinación directa por espectroscopia de absorción atómica	EPA SW-846 métodos 3050B, 7130, 7520, 7420

RAOH 1215 (2001).



2.2 MARCO CONCEPTUAL

Disposición segura de desechos tóxicos:

El Congreso de Ingeniería Mecánica ASME (2006). Presenta que la disposición o deposición segura de un residuo industrial tiene como objetivo el confinamiento de los mismos dentro de una matriz, minimizando las liberaciones de contaminantes hacia el medio. En el caso de residuos peligrosos lo más común es colocarlos en rellenos de seguridad, esta tecnología consiste en la disposición en el suelo utilizando obras civiles especialmente diseñadas, denominadas celdas de seguridad, cuyo diseño garantiza la no contaminación de las aguas superficiales y subterráneas y la ausencia de malos olores .

Catalizador

Un catalizador es un compuesto que favorece a la reacción deseada, y que teóricamente no es consumido en el proceso (Hagen, 2006), sin embargo siempre se dan pérdidas debidas a la atracción y, a la pérdida gradual de la actividad



catalítica es por ello que, constantemente tiene que haber una reposición lo que comúnmente se conoce como make up de catalizador (Speight, 2007).

Para el proceso de craqueo se pueden utilizar una amplia gama de catalizadores, sin embargo para obtener mayor rentabilidad se utilizan unas zeolitas, en base a alúmino silicatos y, en el caso de REE con aditivos de tierras raras (Arroyo, 2014).

Inertización química

Elías, (2005) presenta que la inertización es un procedimiento que minimiza la velocidad de migración de contaminantes al medio ambiente y/o reduce la toxicidad para cambiar o mejorar las características del desecho, de tal modo que hace posible su reutilización o disposición final. La inertización de residuos industriales también es posible mediante la validación de la tecnología E/S (estabilización/solidificación).

Proceso de estabilización/solidificación



Environmental Protection Agency (2001) establece que el documento de la comunidad Europea, "A citizen's to solidification/stabilization" esta técnica tiene como objetivos principales a) reduce la movilidad o solubilidad del contaminante, minimizando el riesgo de propagación del mismo en otros medios, b) mejorar el manejo del residuo mediante la formación de materiales sólidos son líquidos libres para evitar su dispersión y c) disminuir la superficie expuesta a la transferencia o pérdida de los contaminaste (Ortiz, 2004).

La solidificación es un proceso mediante el cual se añade una cantidad suficiente de material solidificante, incluidos sólidos, a los residuos peligrosos para obtener una masa sólida monolítica. La matriz obtenida posee características de integridad estructural y resistencia mecánica que disminuye su compresibilidad y su permeabilidad (Elias, 2002). La estabilización se refiere a la conversión de la materia contaminante en una forma menos tóxica y menos móvil o soluble. Las transformaciones se dan por medio de reacciones químicas que fijan los compuestos tóxicos en la matriz encapsulante (Castanho. *Et.al*, 2006). La solidificación no implica necesariamente, una inertización química entre el residuo y el agente solidificante lo que si ocurre con la estabilización; de ahí el peligro de liberación del compuesto tóxico en caso de un impacto mecánico o bien una agresión química (Mesa, 2008).



CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA

3.1 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE MUESTRA

La Refinería de Esmeraldas proporcionó una muestra de 10 kg de catalizador gastado, a partir de dicha cantidad se realizó un cuarteo obteniéndose una muestra final de 0.6 kg. Por medio de la bibliografía y criterio del autor, de esta muestra se analizaron 10 réplicas.

Figura 3: Cuarteo de muestra del catalizador gastado



ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).



Figura 4: Análisis de Replicas



ELABORADO POR: Ana María Cadena (20/02/2015)

3.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL CATALIZADOR GASTADO

Para la determinación de níquel y vanadio en la muestra de catalizador gastado se utilizó el método de digestión ácida con agua regia (C. Ordoñez, 2014, "Notas del Curso de Química Ambiental", UISEK).

El procedimiento consistió en pesar cinco gramos de la muestra de catalizador gastado, se dispuso en un vaso de precipitación, añadiendo 50 ml de agua regia (mezcla de HCL:HNO₃, relación 3:1); se calentó a ebullición por 10 minutos



hasta reducir a un volumen aproximado de 10 ml, luego se agregó al residuo 25 ml de ácido nítrico 10%, se calentó y filtro recogiendo la solución en un balón aforado de 100 ml con agua destilada.

Para la determinación de níquel y vanadio se prepararon curvas de calibración con análisis del blanco (agua destilada) y posterior análisis de 4 soluciones estándar de: 50, 90, 150 y 200 ppm para vanadio y 1, 2, 3 y 4 ppm para níquel; finalmente, se analizaron las muestras en solución de cada una de las 10 réplicas en el equipo de absorción atómica (PERKIN ELMER AA 200).

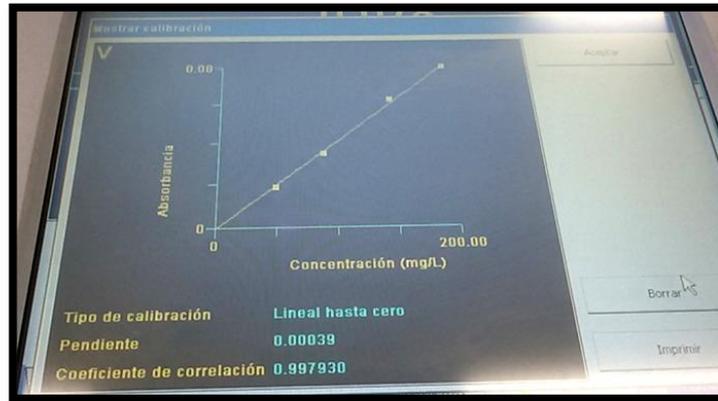
Figura 5: Análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica (PERKIN ELMER AA 200).



ELABORADO POR: Ana María Cadena (20/03/2015)



Figura 6: Curva de calibración para vanadio (PERKIN ELMER AA200).



ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

3.3 ENSAYOS DE INERTIZACIÓN

Para la ejecución de este ensayo se seleccionaron 2 agentes inertizantes: Cemento Portland y Cal Hidratada. Con estos materiales se prepararon probetas de diferente composición con el catalizador gastado. Para cada una de ellas se elaboró una pasta moldeable utilizando agua hasta lograr la consistencia adecuada según la normativa (ASTM).

Se seleccionaron dos tiempos de fraguado: 14 y 28 días siguiendo recomendaciones de la bibliografía técnica especializada. La relación catalizador cemento y catalizador cal hidratada se describen en la siguiente tabla:



Tabla 15: Probetas de cemento-catalizador y cal hidratada-catalizador

Probetas: (Catalizador-Cemento)			Probetas: (Catalizador-Cal hidratada)		
Probetas	Relación	Tiempo Fraguado	Probetas	Relación	Tiempo Fraguado
CEM A	1;1	14 días	CAL I	1;1	14 días
CEM B	1;1	28 días	CAL J	1;1	28 días
CEM C	1;2	14 días	CAL K	1;2	14 días
CEM D	1;2	28 días	CAL L	1;2	28 días
CEM E	1;4	14 días	CAL M	1;4	14 días
CEM F	1;4	28 días	CAL N	1;4	28 días
CEM G	1;8	14 días	CAL O	1;8	14 días
CEM H	1;8	28 días	CAL P	1;8	28 días

ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

Figura 7: preparación de probetas cemento: catalizador



ELABORADO POR: Ana María Cadena (25/02/2015).



Figura 8: Probetas cemento y cal en proceso de fraguado



ELABORADO POR: Ana María Cadena (26/02/2015).

3.4 ENSAYO DE LIXIVIACIÓN PARA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD (TCLP)

Una muestra de 10 g de cada probeta preparada, se muele obteniéndose una submuestra de cinco g; adicionar 96.5 ml de agua destilada en el vaso de precipitación, agitar vigorosamente durante 5 minutos y registrar el valor de pH. Si este valor es igual o menor a 5.0 se selecciona el fluido extractante 1 (Anexo 1).



Si el valor del pH es <5.0 se adiciona 3.5 ml de HCL 1,0 N, calentar a ebullición durante 2 minutos, dejar enfriar a temperatura ambiente, y realizar nuevamente la medición de pH. Si este valor es superior a cinco se procede a realizar el ensayo de lixiviación con el extractante 2, (Anexo 2).

3.4.1 Ensayo de lixiviación:

A una muestra de 5 g de cada probeta previamente molidas se adiciona 100 ml del extractante seleccionado en un Erlenmeyer y posteriormente se procede agitar durante 18 horas ($80.^+ \text{ r.p.m. } 20 \text{ } ^\circ\text{C.}^+1$). A continuación filtrar para tener el extracto TCLP en el cual se mide la concentración de níquel y vanadio remanente.



Figura 9: Proceso de agitación de probetas con fluido extractante



ELABORADO POR: Ana María Cadena (20/03/2015).

El procedimiento para esta medición se realizó en las mismas condiciones descritas en la caracterización de la muestra de catalizador gastado original

3.5 PROCESAMIENTO DE DATOS

Los datos obtenidos se clasificaron y agruparon de acuerdo al parámetro medido, registrándose en tablas. Con los resultados obtenidos se generaron gráficos que permiten visualizar tendencias o correlaciones entre los parámetros medidos y en relación con los límites máximos permisibles establecidos por la legislación para dichos contaminantes.



CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

RESULTADOS:

Tabla 16: Contenido de níquel en la muestra de catalizador gastado

Muestra N°	Concentración de Níquel mg/kg
1	56.86
2	53.21
3	49.98
4	39.93
5	39.81
6	45.91
7	47.15
8	43.55
9	45.62
10	39.89

ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

Ejemplo de cálculo: muestra #10

Datos:

Peso inicial de la muestra= 5,0139 g

Lectura de níquel del espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER
AA= 2 mg/l

Volumen aforado= 100ml



2 mg (Ni) → 1000 ml

X → 100 ml

X= 0.2 mg (Ni)

0.2 mg (Ni) → 5,0139 g de catalizador

X → 1000 g de catalizador

X=39.89 mg Ni/Kg catalizador

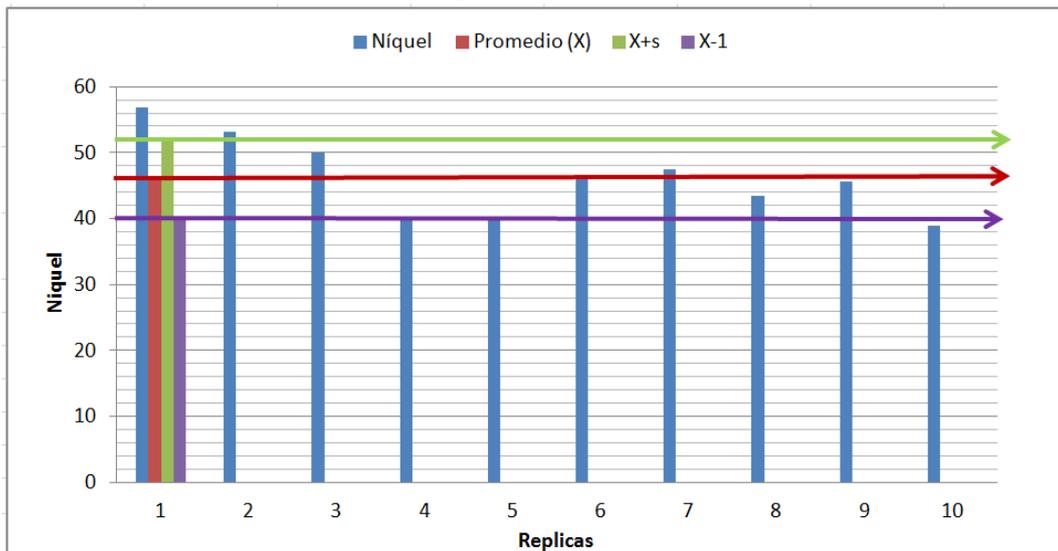
Tabla 17: Valores estadísticos notables para las muestras de Níquel

Datos estadísticos	valor
Promedio (X)	46,1
Desviación estándar (s)	5.9
Varianza de la muestra (v)	35.3
Mínimo	38.9
Máximo	56.8
X + s	52
X-s	40

ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).



Figura 10: Valores experimentales de la concentración de níquel en el catalizador gastado



ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

Tabla 18: Contenido de Vanadio en la muestra de catalizador gastado

Muestra N°	Cantidad Vanadio mg/kg
1	298.03
2	266.07
3	261.89
4	233.60
5	205.01
6	229.57
7	204.31
8	180.16
9	174.54
10	201.44

ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

Ejemplo de cálculo: muestra #10

Datos:



Peso inicial de la muestra= 5,0139 g

Lectura de Vanadio del espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN
ELMER AA= 10.1 mg/l

Volumen aforado= 100ml

$$10.1 \text{ mg (V)} \rightarrow 1000 \text{ ml}$$

$$X \rightarrow 100 \text{ ml}$$

$$X = 1.01 \text{ mg (V)}$$

$$1.01 \text{ mg (V)} \rightarrow 5,0139 \text{ g de catalizador}$$

$$X \rightarrow 1000 \text{ g de catalizador}$$

$$X = 201.44 \text{ mg Ni/Kg catalizador}$$

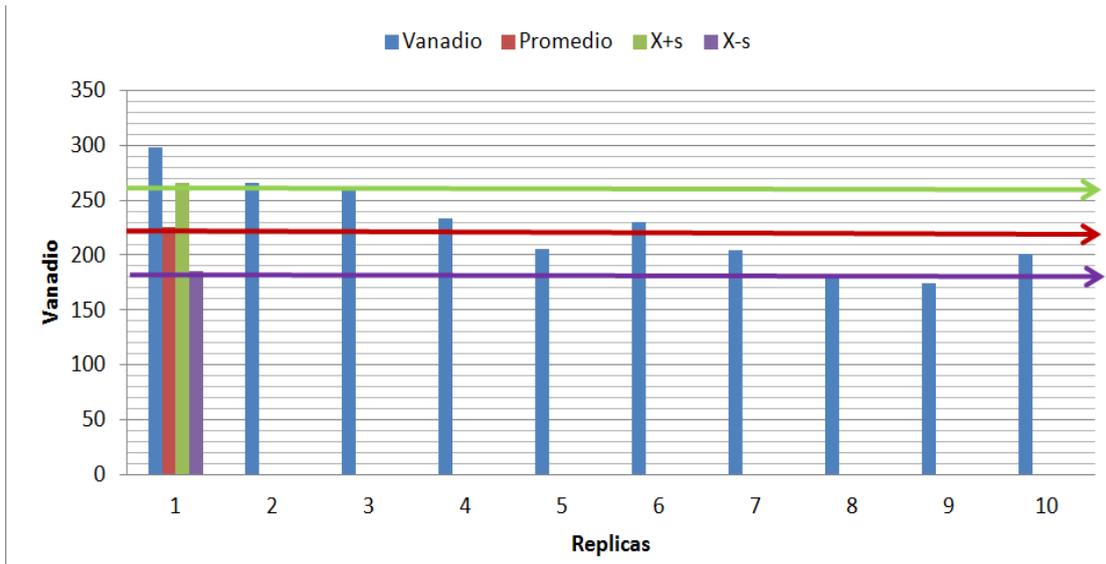
Tabla 19: Datos estadísticos para las muestras de vanadio

Datos estadísticos	Valor
Promedio (X)	225.4
Desviación estándar (s)	40
Varianza de la muestra (v)	1601
Mínimo	174.5
Máximo	298
X+s	265.4
X-s	185.4

ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).



Figura 11: Valores experimentales de la concentración de níquel en el catalizador gastado



ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

Tabla 20: Medición de pH en las probetas preparadas (14 días de fraguado)

Muestra a los 14 días	pH	Muestra a los 14 días	pH	Muestra a los 14 días + HCL	Medición pH	Muestra a los 14 días + HCL	Medición pH
CEM A	9.5	CAL I	10.1	CEM A	11.4	CAL I	11.8
CEM C	9.7	CAL K	11.4	CEM C	11.5	CAL K	11.9
CEM E	9.7	CAL M	11.6	CEM E	11.2	CAL M	12.05
CEM G	9.6	CAL O	11.8	CEM G	10.5	CAL O	11.9

ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

CEM= Cemento; CAL= Cal hidratada



Tabla 21: Medición de pH en las probetas (28 días de fraguado)

Muestra a los 28 días	Medición pH	Muestra a los 28 días	Medición pH	Muestra a los 28 días + HCL	Medición pH	Muestra a los 28 días + HCL	Medición pH
CEM B	11.9	CAL J	11.6	CEM B	11.7	CAL J	12.1
CEM D	11.8	CAL L	11.9	CEM D	11.1	CAL L	11.8
CEM F	11.6	CAL N	11.9	CEM F	11.8	CAL N	11.8
CEM H	11.2	CAL P	11.8	CEM H	10.6	CAL P	11.7

ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

CEM= Cemento; CAL= Cal hidratada

**Tabla 22: Medición de Níquel en la muestra inertizada (14 días de fraguado)
(Cemento- Catalizador)**

Nº de probeta	mg/kg (14 días de fraguado)
1	ND
2	ND
3	ND
4	ND
5	ND
6	ND
7	ND
8	ND

ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

ND= No detectable con el equipo utilizado (espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER AA 200).



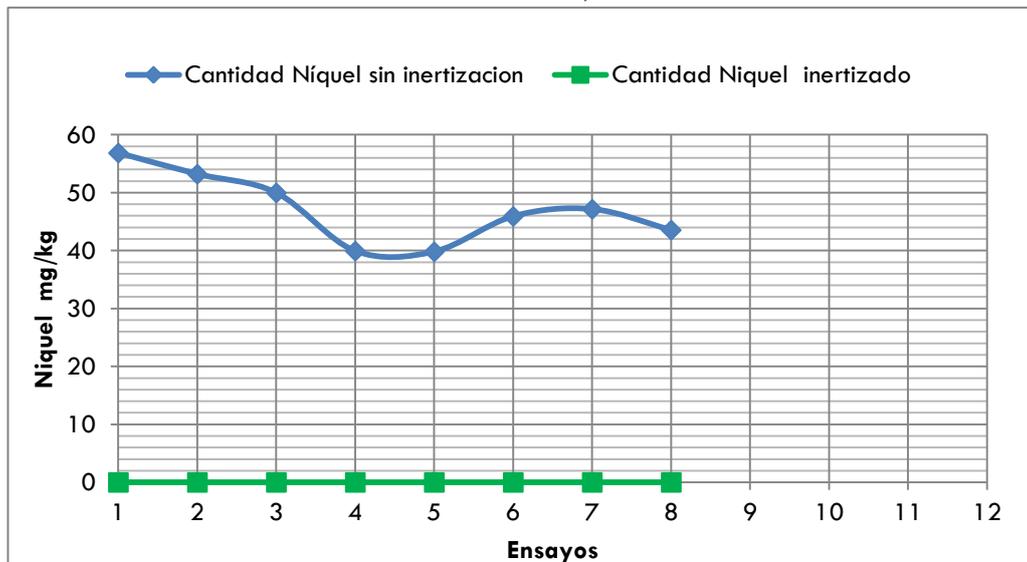
**Tabla 23: Medición de Níquel en la muestra inertizada (28 días de fraguado)
Cemento- Catalizador)**

Nº de probeta	mg/kg (28 días de fraguado)
1	ND
2	ND
3	ND
4	ND
5	ND
6	ND
7	ND
8	ND

ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

ND= No detectable con el equipo utilizado (espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER AA 200).

**Figura 12: Medición de níquel en probetas (14 días de fraguado) (Cemento-
Catalizador)**

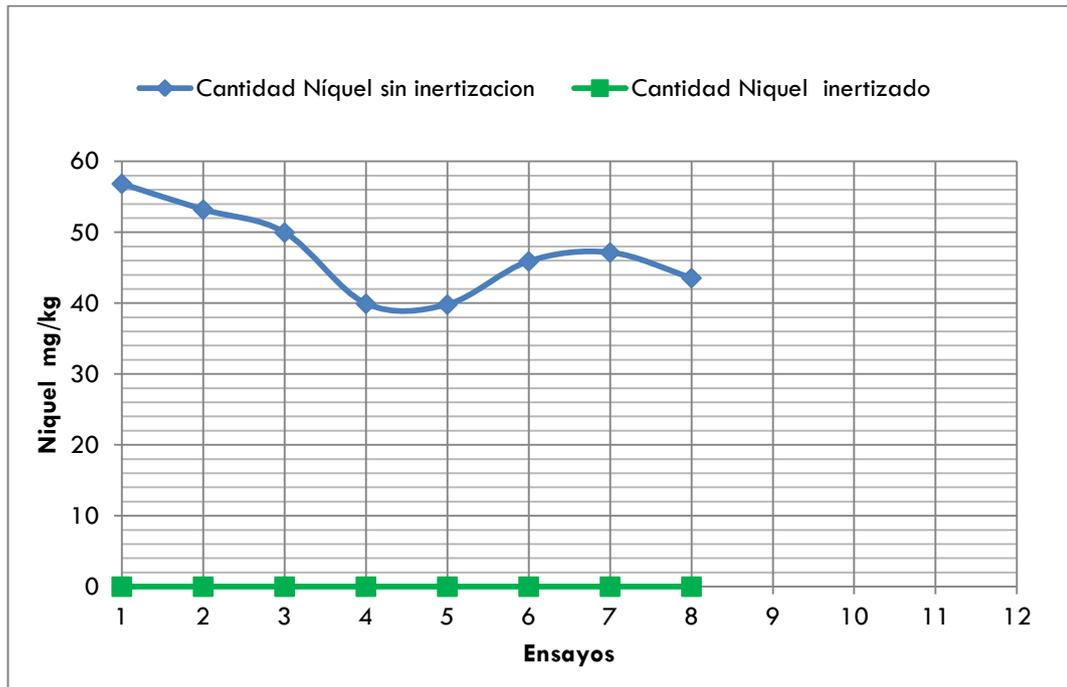


ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).



Se observa una remoción total en la concentración de níquel del líquido lixiviado para el ensayo de fraguado a los 14 días utilizando como agente inertizante cemento.

Figura 13: Medición de níquel en probetas (28 días de fraguado) (Cemento-Catalizador)



ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

Se observa una remoción total en la concentración de níquel del líquido lixiviado para el ensayo de fraguado a los 28 días utilizando como agente inertizante cemento.



Tabla 24: Medición de Níquel en la muestra inertizada (14 días de fraguado) (Cal-Catalizador)

N° de probeta	mg/kg (14 días de fraguado)
1	ND
2	ND
3	ND
4	ND
5	ND
6	ND
7	ND
8	ND

ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

ND= No detectable con el equipo utilizado (espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER AA 200).

Tabla 25: Medición de Níquel en la muestra inertizada (28 días de fraguado) (Cal-Catalizador)

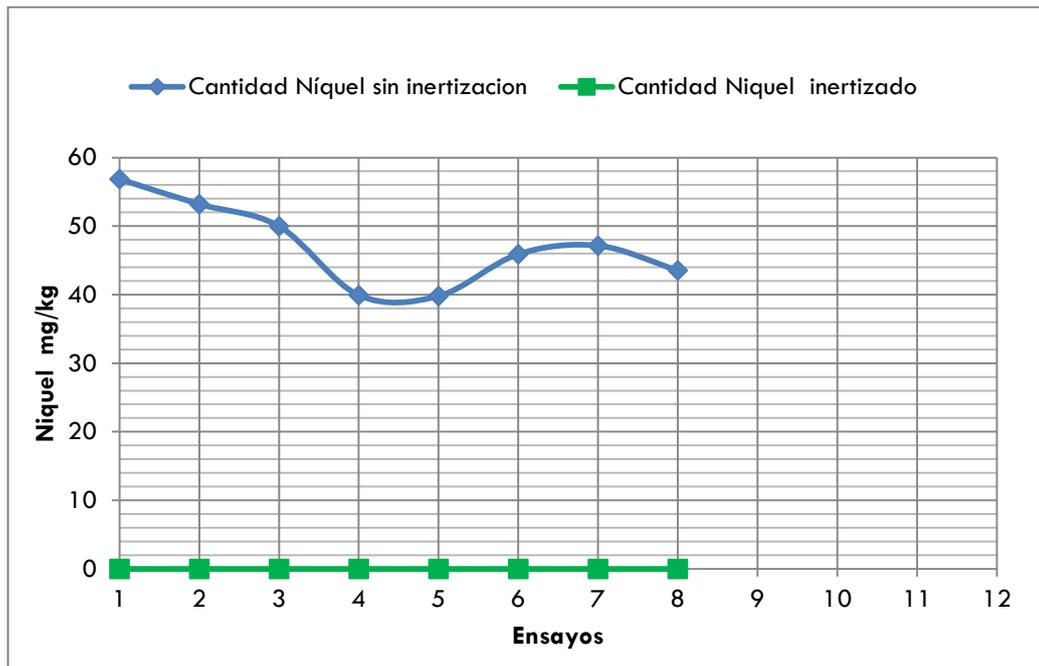
N° de probeta	mg/kg (28 días de fraguado)
1	ND
2	ND
3	ND
4	ND
5	ND
6	ND
7	ND
8	ND

ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

ND= No detectable con el equipo utilizado (espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER AA 200).



Figura 14: Medición de níquel en probetas (14 días de fraguado) (Cal-Catalizador)

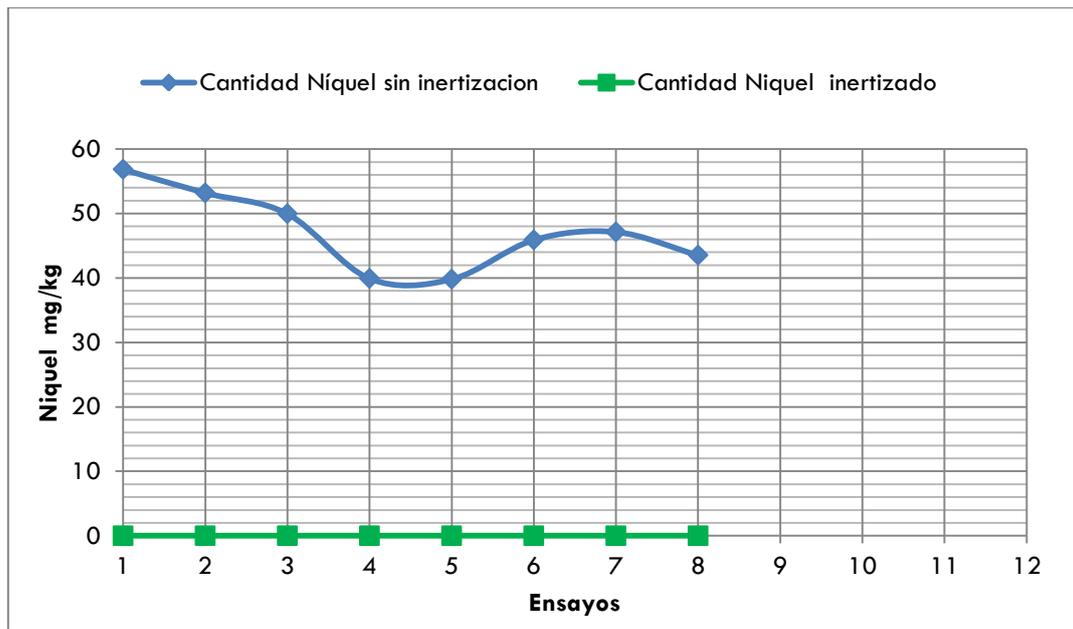


ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

Se observa una remoción completa de la concentración de níquel en líquido lixiviado para el ensayo de fraguado a los 14 días utilizando como agente inertizante cal hidratada.



Figura 15: Medición de níquel en probetas (28 días de fraguado) (Cal-Catalizador)



ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

Se observa una remoción total en la concentración de níquel del líquido lixiviado para el ensayo de fraguado a los 28 días utilizando como agente inertizante cal hidratada.



**Tabla 26: Medición de Vanadio en la muestra inertizada (14 días de fraguado)
(Cemento- Catalizador)**

N° de probeta	mg/kg (14 días de fraguado)
1	ND
2	ND
3	ND
4	ND
5	ND
6	ND
7	ND
8	ND

ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

ND= No detectable con el equipo utilizado (espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER AA 200).

**Tabla 27: Medición de Vanadio en la muestra inertizada (28 días de fraguado)
(Cemento- Catalizador)**

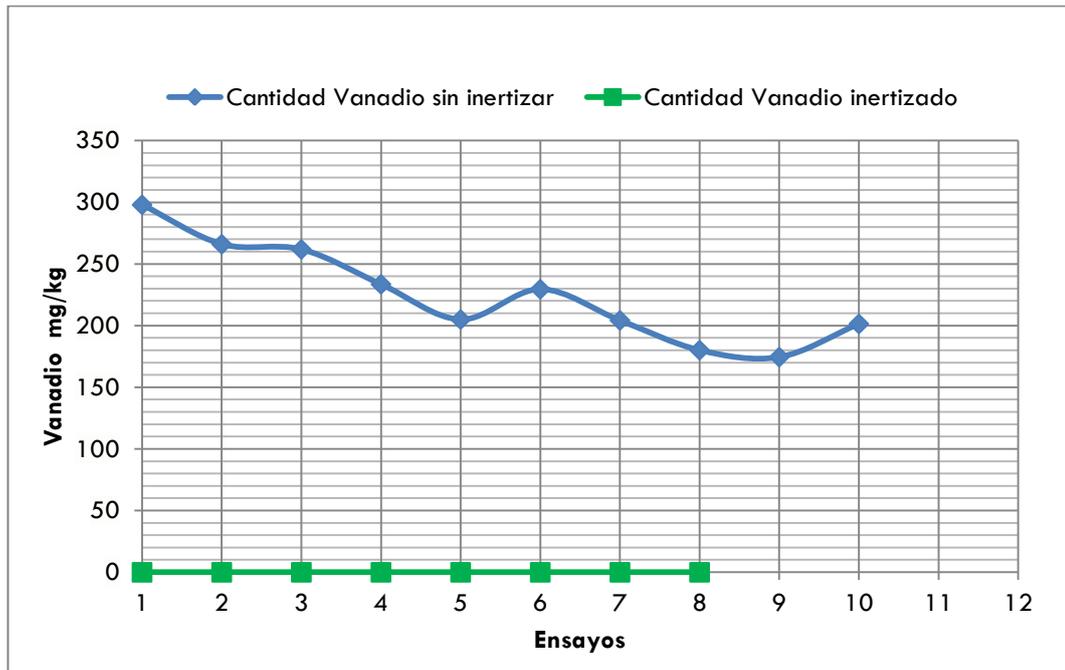
N° de probeta	mg/kg (28 días de fraguado)
1	ND
2	ND
3	ND
4	ND
5	ND
6	ND
7	ND
8	ND

ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

ND= No detectable con el equipo utilizado (espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER AA 200).



Figura 16: Medición de Vanadio en probetas (14 días de fraguado) (Cemento-Catalizador)

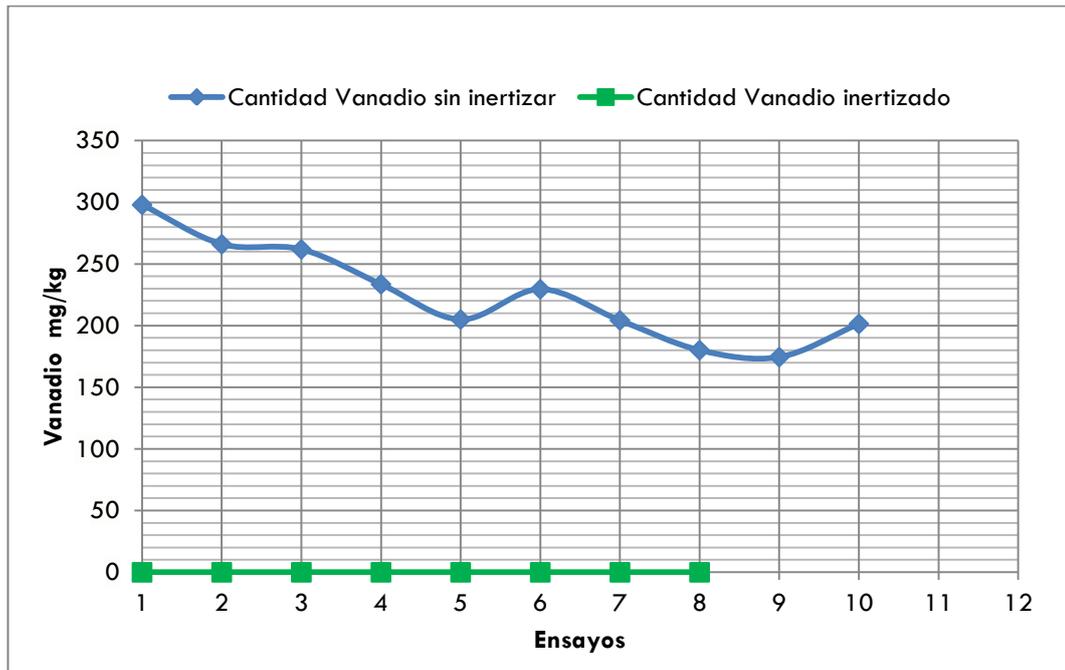


ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

Se observa una remoción total en la concentración de vanadio del líquido lixiviado para el ensayo de fraguado a los 14 días utilizando como agente inertizante cemento.



Figura 17: Medición de Vanadio en probetas (28 días de fraguado) (Cemento-Catalizador)



ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

Se observa una remoción total en la concentración de vanadio del líquido lixiviado para el ensayo de fraguado a los 28 días utilizando como agente inertizante cemento.



Tabla 28: Medición de Vanadio en la muestra inertizada (14 días de fraguado) (Cal-Catalizador)

N° de probeta	mg/kg (14 días de fraguado)
1	ND
2	ND
3	ND
4	ND
5	ND
6	ND
7	ND
8	ND

ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

ND= No detectable con el equipo utilizado (espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER AA 200).

Tabla 29: Medición de Vanadio en la muestra inertizada (28 días de fraguado) (Cal-Catalizador)

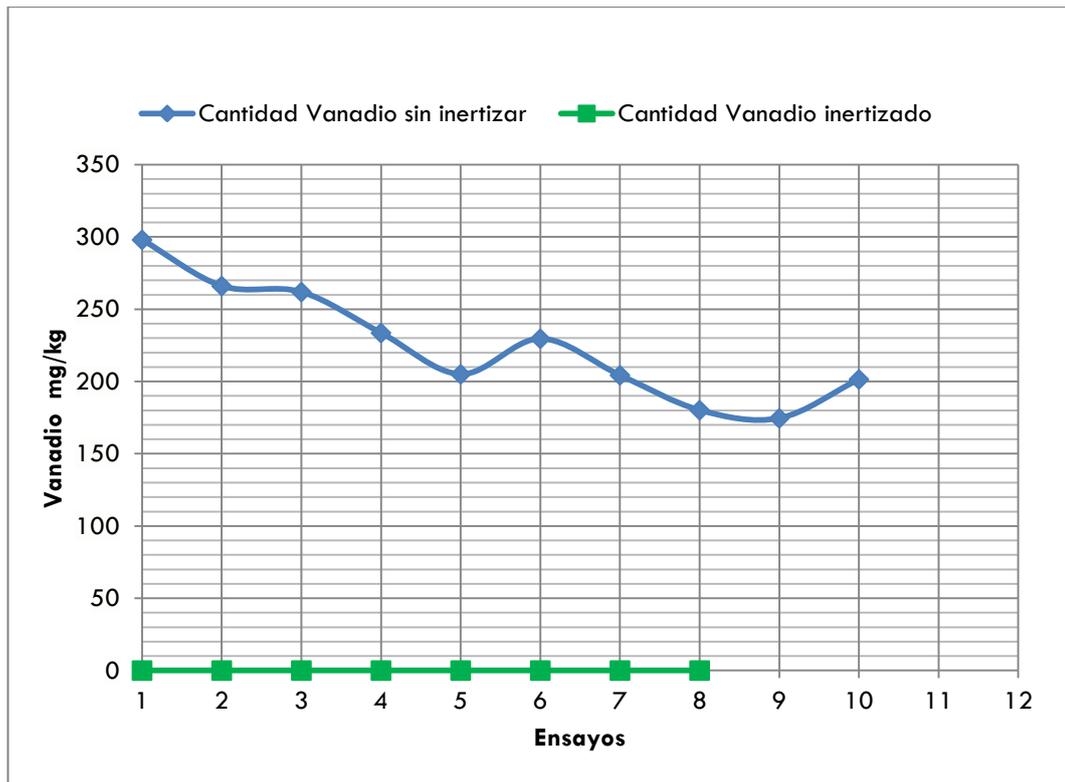
N° de probeta	mg/kg (28 días de fraguado)
1	ND
2	ND
3	ND
4	ND
5	ND
6	ND
7	ND
8	ND

ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

ND= No detectable con el equipo utilizado (espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER AA 200).



Figura 18: Medición de Vanadio en probetas (14 días de fraguado) (Cal-Catalizador)

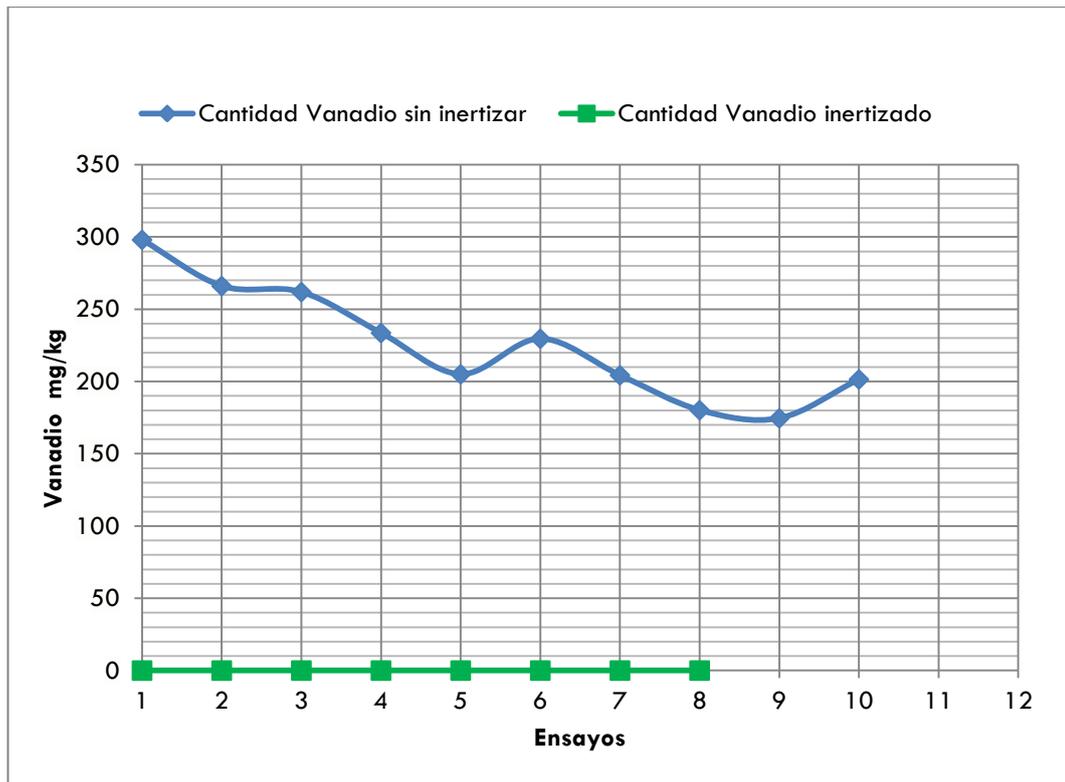


ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

Se observa una remoción total en la concentración de vanadio del líquido lixiviado para el ensayo de fraguado a los 14 días utilizando como agente inertizante cal hidratada.



Figura 19: Medición de Vanadio en probetas (28 días de fraguado) (Cal-Catalizador)



ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

Se observa una remoción total en la concentración de vanadio del líquido lixiviado para el ensayo de fraguado a los 28 días utilizando como agente inertizante cal hidratada.



Tabla 30: Límites Máximos permisibles para Níquel

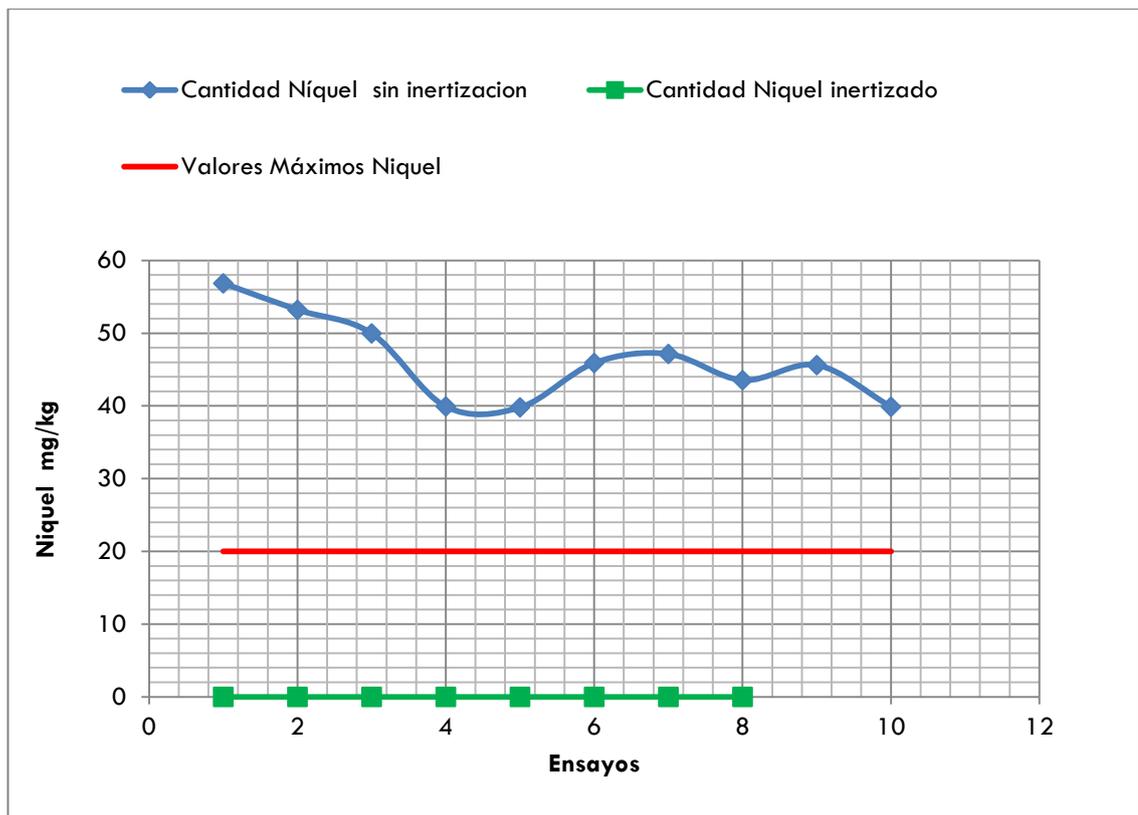
Uso de Agua	Valores Máximos para agua NI	Uso de suelo	Límites Máximos NI	Operaciones Hidrocarburíferas	Valor límite permisible NI
Consumo Humano	0.025 mg/l	Calidad de suelo	20 mg/l	Uso agrícola	< 50 mg/kg
Agua fría dulce	0.025 mg/l	Suelo agrícola	50 mg/kg	Uso industrial	<100 mg/kg
Agua calidad dulce	0.025 mg/l	suelo comercial	100 mg/kg	Ecosistema sensible	<40 mg/kg
Agua Marina y estuario	0.1 mg/l	suelo residencial	100 mg/kg		
Agua subterránea	45 ug/l	suelo industrial	100 mg/kg		
Agua uso agrícola	0.2 mg/l				
Agua de uso pecuario	0.5 mg/l				
Descarga alcantarillado	2.0 mg/l				
Descarga cuerpo dulce	2.0 mg/l				
Descarga agua marina	2.0 mg/l				

ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

Fuente: Acuerdo Ministerial No. 061. Ministerio del Ambiente. (04-05-2015), RAOHE 1215 (2001).



Figura 20: concentración de níquel en probetas y límites máximos permisibles



ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

Los valores de níquel de la muestra inertizada son menores al valor de la norma.



Tabla 31: Límites Máximos permisibles para Vanadio

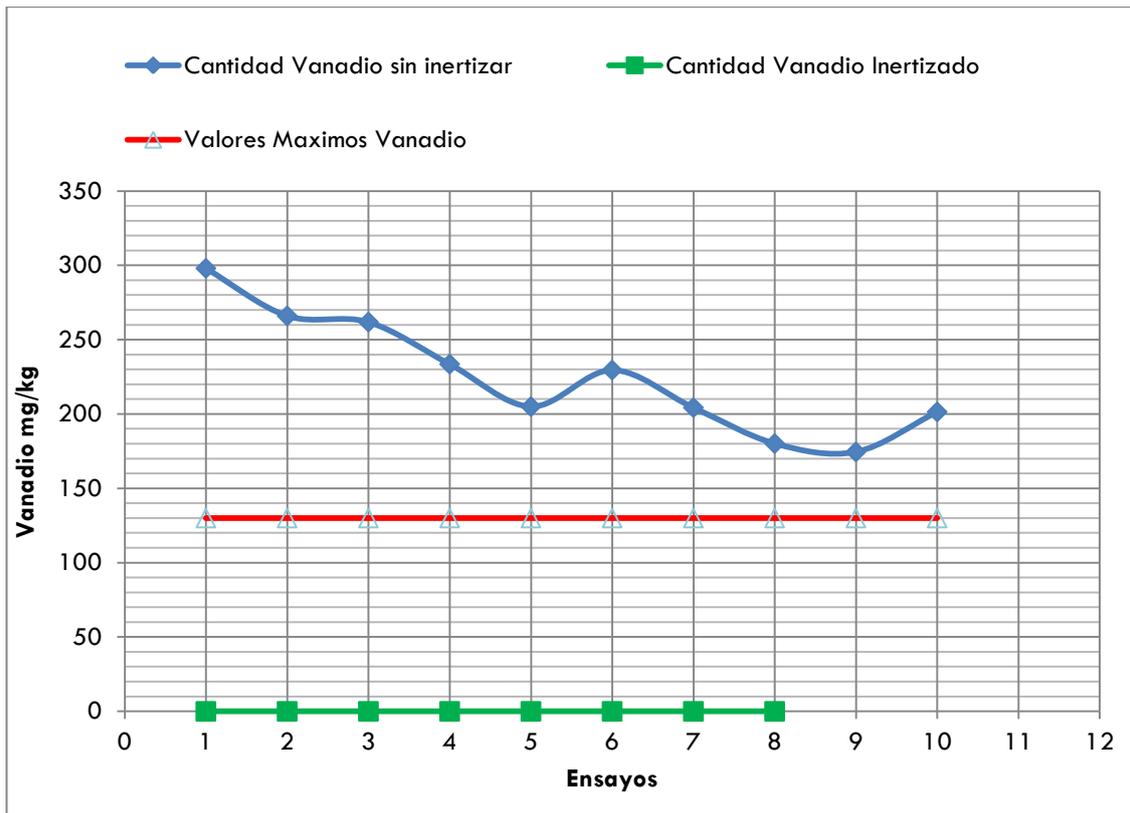
Uso de Agua	Valores Máximos para agua V	Uso de suelo	Límites Máximos V	Operaciones Hidrocarburíferas	Valor límite permisible V
Consumo Humano	0.1 mg/l	Suelo agrícola	130 mg/kg	Limite permisible	<1 mg/l
Agua dulce	100 ug/l	suelo comercial	130 mg/kg	Sin impermeabilizar la base	< 0.2 mg/l
Agua marina	Suelo residencial	130 mg/kg	Con impermeabilizar la base	< 2 mg/l
Agua uso agrícola	0.1 mg/l	suelo industrial	130 mg/kg		
Agua de uso pecuario	10.0 mg/l				
Descarga alcantarillado	5.0 mg/l				
Descarga cuerpo dulce	5.0 mg/l				

ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

Fuente: Acuerdo Ministerial No. 061. Ministerio del Ambiente. (04-05-2015), RAOHE 1215 (2001).



Figura 21: concentración de Vanadio en probetas y límites máximos



ELABORADO POR: Ana María Cadena (15/02/2015).

Los valores de vanadio de la muestra inertizada son menores al valor de la norma.



CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

- La muestra de catalizador gastado registra una concentración de Níquel 46.1 ppm en promedio.
- La muestra de catalizador gastado registra una concentración de Vanadio 225.4 ppm en promedio.
- Los materiales seleccionados como inertizantes satisfacen la condición de preparación de mezclas manejables, moldeables para los tiempos de fraguado seleccionados.
- Se considera que los tiempos de fraguado escogidos son suficientes para la evaluación del proceso de inertización (Norma ASTM-2151).
- El ensayo TCLP para evaluar la inmovilización de los metales en la matriz creada es el adecuado ya que se trata de un ensayo de simulación en condiciones ciertamente extremas (pH menor a 2).



- Por las características de los agentes inertizantes utilizados se mantuvo pH en valores altos; esto significa la posibilidad de que el níquel y el vanadio se hayan precipitado con sus respectivos hidróxidos (hidróxido de níquel $\text{Ni}(\text{OH})_2$, vanadio pentavalente $\text{V}(\text{OH})_5$).
- La condición de basicidad de los sistemas preparados conduce ciertamente a que el fluido seleccionado sea el número 2, ya que el pH sobrepasa el valor de cinco.
- El tiempo de agitación establecido de 18 horas a 80 r.p.m contribuye a que el contacto entre el sólido inertizado y la solución extractante sea el adecuado para asegurar que los metales sean transferidos a la solución extractante.
- Las concentraciones remanentes para níquel en el líquido extractante son prácticamente nulas. (Todo el níquel quedó retenido en la matriz de cemento y cal hidratada).
- Las concentraciones remanentes para vanadio en el líquido extractante son prácticamente nulas. (Todo el vanadio quedó retenido en la matriz de cemento y cal hidratada).



- En vista de los resultados obtenidos con ambos agentes inertizantes, se logró la reducción del níquel y el vanadio, el factor costo es el que decide el inertizante a utilizar.
- El método de inertización química como técnica para lograr la retención de níquel y vanadio de las muestras de catalizador gastado cumple con las expectativas de eficiencia como solución ambiental.
- Después de revisar la bibliografía se concluye que no existe una normativa específica para este tipo de materiales.



5.2 RECOMENDACIONES

- Para conocer la estructura que se ha generado al mezclar el agente inertizante y el catalizador gastado se sugiere someter a ensayos de Difracción de rayos x de tal manera que se confirme la formación de los hidróxidos metálicos sugeridos en una de las conclusiones.
- Es recomendable que el tipo de agitación sea igual o mayor a 18 horas para asegurar el tiempo de contacto con el sólido y el líquido extractante.
- Es posible disminuir el tiempo de fraguado, de tal forma que sea menor a 14 días, y realizar las muestras a los 7 días para confirmar si los metales contenidos en el catalizador fueron retenidos.
- Se pueden realizar pruebas de resistencia a las probetas para su posible aplicación en uso ornamental o de construcción.

CAPÍTULO VI



6. BIBLIOGRAFÍA

- Acuerdo No. 0.61. Ministerio del Ambiente. Reforma del libro VI del texto unificado de legislación secundaria. (04-05-2015).
- Castanho. M, Silva.D, Cubillo. E, Pechorroman.C, Moya. J.(2006). *vidrios de silicato a partir de residuos galvanicos con alto contenido en Cr y Ni*; boletín de la sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Madrid, estaña: instituto de ciencia de materiales de Madrid.
- Congreso de ingeniería mecánica ASME (2006). *Tratamiento y disposición final de residuos industriales peligrosos*. Perú Lima ,15y 16 de septiembre de 2006.
- Coral, K. 2011. *Tratamiento de residuos sólidos*. UISEK. Quito-Ecuador.
- Culliname, M.J., L.W. Jones y P.G. Malone; *Handbook for Stabilization/Solidification of Hazardous Wastes*, EPA/540/2-86-001, USEPA, USA (1986).



- Elias, Xavier. (2002). *Nuevas vías para la valorización de residuos industriales*. Revista teorema ambiental.
- Elias, Xavier. (2005). *Aplicación de las técnicas cerámicas a la valorización de residuos*. Dirección de la bolsa de subproductos de Cataluña. Ponencia 4ª sesión.
- Environmental protection agency (2001). *A citizen's guide to stabilization/solidification*. Washington D.C.
- GRACE. (2012). *FCC Technology Workshop*. Baltimore.
- Gschneider, K. A., Bunzli, J. C., & Pecharsky, V. K. (2007). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Amsterdam: Elsevier B.V.
- Hagen, J. (2006). *Industrial Catalysis*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- Lara, R., Melgoza, R., 2009. *Solidificación- estabilización de cromo, níquel y plomo en una matriz sólida de hormigón fabricada con cemento Portland*.



- M. Frias, M. Sanchez de Rojas, O. Rodriguez. 2003. *Novedades en el reciclado de materiales en el sector de la construcción: Adiciones puzolánicas*, II Jornadas de investigación en Construcción.
- Malhotra, V. M, Metha, P. K., *Pozzolanic and cementitious material.*, Gordon and Breach Publishers, Ottawa, 1996.
- Martinez, C. et.al. 2013. *Use of leaching test to determine contaminant migration in mortars cement substituted with catalyst catalytic cracking residue (FCC).*
- MD. LaGrega, PL. Buckingham, JC. Evans. *Hazardous wastes management*, ISBN 9780070195523. McGraw-Hill, New Jersey, 1994. referenciado en 143.
- Meza, S. Casseres, S. 2008. *Estabilización/ solidificación, una alternativa para la deposición segura de lodos saturados con metales pesados.*
- Ortiz Mejia, J. R. 2004. *Estudio de la estabilización y solidificación de metales pesados mediante la técnica de cementación.* Tesis licenciatura. Ingeniería química con area en ingeniería ambiental. Departamento de Ingeniería química y alimentos, escuela de Ingeniería, universidad de las Américas puebla. Mayo.



- Pacewska, B., Wilinska, I., Bukowska, M., *Hydration of cement slurry in the presence of spent cracking catalyst.*, Thermal Analysis and Calorimetry, No. 60, 2000, pp. 71-78.
- Paya, J, Borrachero, M, Monzón, J, Soriano, L 2009. *estudio del comportamiento de diversos residuos de catalizadores de craqueo catalítico (FCC) en cemento Portland.* ICITECH, instituto de ciencia y tecnología de hormigón. Universidad politécnica de Valencia.
- RAOH 1215. Decreto No.1215 publicado en el registro oficial No.265 de 13 de febrero de 2001 *Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas* en el Ecuador. Instructivo para la Calificación y Registro de Consultores Ambientales Hidrocarburíferos.
- Ravichander, N., Chiranjeevi, D., Gokak, D., Voolapalli, R., & Choudary, N. (2008). FCC catalyst and additive evaluation- A case of study. *Elsevier*, 115-119.



- Rihm, A. Arellano, J. Sancha, A.M. 2012. *Uso de test de lixiviación para caracterización de residuos del área minera y reflexiones sobre gestión de residuos peligrosos en América latina*. Universidad de Chile. (CENMA).
- Romero, L, Vargas, M, Padilla, F. 2007). *Desarrollo de la tecnología de iertizacion: estabilización/solidificación de desechos peligrosos en Costa Rica. Estudio de caso en lodo de electrodeposición*. Centro de Investigación en Protección Ambiental de la Escuela de Química del Instituto Tecnológico de Costa Rica.
- Roskovic, R, Bjegovic, D., *Role of mineral additions in reducing CO2 emission.*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, 2005, pp. 974-978.
- Sariano,L. 2007.*Nuevas aportaciones en el desarrollo de materiales cementales con residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC)*. Valencia-España.
- Speight, J. G. (2007). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Boca Ratón: Taylor and Francis Group.
- Speight, J. G. (2007). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Boca Ratón: Taylor and Francis Group.



- Torres, J. Trochez, J. Mejía de Gutiérrez, R. 2010. *Estudio de la hidratación de pastas de cemento adicionadas con catalizador de craqueo catalítico usado (FCC) de una refinería colombiana.*
- Torres, J. Trochez, J. Mejía de Gutiérrez, R. 2012. *Reutilización de un residuo de la industria petroquímica como adición al cemento Portland.*
- Torres, N. Torres, J. 2010. *Uso del catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC) como adición puzolánica-revisión.*
- Tulas VI. Anexo 1. PRESIDENTE. DE LA REPÚBLICA DEL ECUADOR. *Norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes : recurso agua libro vi anexo 1*
- Tulas VI. Anexo 2. PRESIDENTE. DE LA REPÚBLICA DEL ECUADOR. *Norma de calidad ambiental del recurso suelo y criterios de remediación para suelos contaminados.*
- Yoo, J. S. (1998). *Metal recovery and rejuvenation of metal loaded spent catalyst. Elsevier Science B.V., 28-34.*



ECUADOR UNIVERSIDAD
INTERNACIONAL
SEK



ANEXOS

Anexo 1:

Fluido 1 64 ml Na (OH) 1 N +5,7 ml ácido acético en un litro
pH=4,93

Anexo 2:

Fluido 2: 5,7 ml ácido acético en un litro pH=2,88