

01177
12



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

FACULTAD DE INGENIERIA

PRETRATAMIENTO FENTON PARA LA REMOCION DE FENOLES Y DQO
DE SOSAS GASTADAS DE REFINERIAS

I.Q. ALEJANDRA MARTINEZ GARCIA

T E S I S

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERIA

AREA AMBIENTAL

DIRECTORA: DRA. MA. TERESA ORTA LEDESMA

ASESOR TECNICO: DR. HUGO MATAMOROS FLORES

MEXICO, D.F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2002



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERIA

RECIBÍ COPIA DE

() TRABAJO ESCRITO

(XX) TESIS

DESARROLLADO POR LA ALUMNA ALEJANDRA MARTINEZ GARCIA

PARA PRESENTAR EXAMEN:

() DE ESPECIALIZACION

(XX) DE GRADO

EN INGENIERIA: (AMBIENTAL) 490

FIRMA FECHA

PRESIDENTE:

DRA. GEORGINA FERNANDEZ VILLAGOMEZ

[Firma] 24/02/01

VOCAL:

DRA. MARIA TERESA ORTA LEDESMA

[Firma] 4 de Feb 2002

SECRETARIO:

DRA. BLANCA JIMENEZ CISNEROS

[Firma] 20 de octubre 2001

SUPLENTE:

M. EN I. ANA ELISA SILVA MARTINEZ

[Firma] 24 octubre 2001

SUPLENTE:

DR. ALFONSO DURAN MORENO

[Firma] 15/Feb/2001

APROBACION DEL TRABAJO DE TESIS POR EL DEPARTAMENTO _____

Aprobado *[Firma]*

BJS*yoc

Agradecimientos:

Mi agradecimiento a la Universidad Autónoma de México por ser la base de mi formación profesional.

A la Dra. Ma. Teresa Orta Ledesma y al Dr. Hugo Matamoros Flores por su ayuda durante la dirección de este trabajo.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo logístico y financiero para la realización de este proyecto.

A PEMEX, especialmente a la Ing. Rosa María Vázquez de la Refinería Miguel Hidalgo por la ayuda durante el muestreo.

Al Instituto de Ingeniería por las facilidades brindadas durante la experimentación.

A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería por el acceso al laboratorio de Ingeniería Ambiental.

A la Maestra Ana Elisa Silva por los consejos y la orientación que me proporcionó durante mis estudios de posgrado.

A los miembros del H. Jurado: Dra. Georgina Fernández Villagómez, Dra. Ma. Teresa Orta Ledesma, Dra. Blanca Jiménez Cisneros, M. en I. Ana Elisa Silva Martínez y Dr. Alfonso Duran Moreno por sus valiosas aportaciones y comentarios.

CONTENIDO

	página
Índice de cuadros	i
Índice de figuras	ii
Índice de fotografías	iv
Abreviaturas	v
Resumen	vi
1. Antecedentes	1
2. Objetivos	6
2.1 Objetivo general	6
2.2 Objetivos específicos	6
3. Marco Teórico	7
3.1 Efluentes residuales generados en refinerías y su tratamiento	7
3.2 Origen de las sosas gastadas	11
3.2.1 Proceso de desulfuración no regenerativos de hidrocarburos	11
3.3 Composición de las sosas gastadas	13
3.3.1 Sosas gastadas fenólicas	13
3.3.1.1 Composición de la mezcla de fenoles	14
3.3.1.2 Sosa libre y alcalinidad total	16
3.3.1.3 Compuestos de azufre	16
3.3.1.4 Cloruros y cianuros	17
3.3.1.5 Sólidos suspendidos	17
3.3.1.6 Hidrocarburos	17
3.3.1.7 Densidad	18
3.4 Tipos de tratamiento de las sosas gastadas	18
3.4.1 Desulfuración de las sosas gastadas	18
3.4.2 Remoción de fenoles de las sosas gastadas	20
3.5 Descripción de procesos comerciales para el tratamiento de sosas gastadas	21
3.6 Agentes oxidantes	22

3.7 Reacción Fenton	24
3.8 Proceso de coagulación-floculación	28
3.8.1 Coagulación con sales de Hierro	29
3.8.2 Floculación	31
3.9 Refinería Miguel Hidalgo	32
3.9.1 Descripción del proceso de generación de sosas gastadas y su tratamiento	34
4. Metodología experimental	38
4.1 Muestras y parámetros para caracterización	38
4.2 Técnicas analíticas y equipos empleados	38
4.3 Reactivos empleados en las pruebas de tratabilidad	39
4.4 Procedimiento experimental. Método de la prueba de jarras	39
4.5 Método estadístico	41
5. Análisis de resultados	42
5.1 Caracterización de las muestras	42
5.2 Efecto de la relación en peso de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$	43
5.3 Efecto de la dosis de H_2O_2	47
5.4 Efecto de la dilución de la muestra	48
5.5 Efecto del pH inicial de reacción	49
5.6 Efecto del tiempo de agitación	51
5.7 Sulfuros y mercapturos	51
5.8 Condiciones experimentales y eficiencia de remoción del proceso Fenton	53
5.9 Resultados del modelo de superficie respuesta	54
6. Conclusiones	56
7. Bibliografía	58
Anexo 1. Reacciones de oxidación	62
Anexo 2. Métodos UOP	64
Anexo 3. Análisis estadísticos	73

Índice de cuadros

	página
1. Caracterización y tratamiento de las sosas gastadas de la refinería de Cd. Madero	2
2. Caracterización y tratamiento de las sosas gastadas de la refinería de Minatitlán	3
3. Caracterización y tratamiento de las sosas gastadas de la refinería de Cadereyta	3
4. Caracterización y tratamiento de las sosas gastadas de la refinería de Salina Cruz	3
5. Caracterización y tratamiento de las sosas gastadas de la refinería de Salamanca	4
6. Caracterización y tratamiento de las sosas gastadas de la refinería de Tula	4
7. Sosa gastada generada en los tres complejos petroquímicos y su tratamiento	4
8. Principales áreas que involucran tratamientos no regenerativos	12
9. Procesos Merox	13
10. Composición de los dos tipos de sosa gastada	13
11. Puntos de ebullición de algunos compuestos fenólicos	14
12. Composición de fenoles en gasolinas	15
13. Principales compuestos fenólicos	15
14. Ejemplos de fenoles totales y específicos en sosas gastadas	16
15. Características de algunos mercaptanos	17
16. Procesos de tratamiento de las sosas gastadas y eficiencias de remoción de los fenoles	23
17. Áreas de acción de diferentes agentes oxidantes	22
18. Reacciones y constantes de equilibrio para el sistema $\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2$	26
19. Consumo de sosas gastadas de la refinería Miguel Hidalgo	34
20. Caracterización de las sosas gastadas de la refinería Miguel Hidalgo	36
21. Parámetros y técnicas analíticas	38
22. Caracterización de las sosas gastadas generadas en la refinería Miguel Hidalgo	43
23. Condiciones del tratamiento Fenton para la remoción de compuestos fenólicos y DQO	53
24. Condiciones óptimas del tratamiento Fenton obtenidas de los modelos de regresión	55

Índice de Figuras

	página
1. Diagrama de tecnologías para el tratamiento del agua residual industrial	8
2. Especies presentes para hierro a diferentes intervalos de pH	30
3. Interferencias en la coagulación por sulfatos	31
4. Esquema de generación de sosas gastadas considerando los flujos de operación promedio de 1996 en las plantas de tratamiento cáustico de la refinería Miguel Hidalgo	32
5. Esquema general de producción de la refinería Miguel Hidalgo	33
6. Diagrama de proceso de la unidad Oximer de gasolina de la planta de desintegración catalítica No. 2	34
7. Diagrama de proceso de la unidad Merox de gasolina de la planta de desintegración catalítica no. 1	36
8. Esquema del incinerador de sosa gastada de la refinería de Tula	37
9. Efecto de la relación Fe^{3+}/H_2O_2 en la eficiencia de remoción de DQO a diferentes dosis de Fe^{3+}	44
10. Efecto de la relación Fe^{3+}/H_2O_2 en la eficiencia de remoción de los fenoles totales a diferentes dosis de Fe^{3+} .	44
11. Efecto de la relación Fe^{3+}/H_2O_2 sobre el pH final de la reacción a diferentes dosis de Fe^{3+}	45
12. Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno sobre la eficiencia de remoción de los Fenoles totales, DQO y pH	47
13. Efecto de la dilución de la muestra sobre la eficiencia de remoción de los fenoles totales, DQO y pH final de la reacción	48
14. Efecto de la dilución de la muestra sobre la eficiencia de remoción de la DQO, Fenoles Totales y pH	49
15. Efecto del pH inicial de reacción sobre la eficiencia de remoción de la DQO, fenoles totales y pH final de la reacción	50
16. Efecto del tiempo de agitación sobre la eficiencia de remoción de DQO, fenoles totales y pH final de la reacción	51
17. Efecto del tiempo de agitación sobre la eficiencia de remoción de la DQO, de los fenoles totales y del pH final de la reacción	51
18. Efecto de la relación Fe^{3+}/H_2O_2 en la eficiencia de remoción de mercapturos a diferentes dosis de Fe^{3+}	52
19. Efecto de la dosis de H_2O_2 sobre la eficiencia de remoción de sulfuros y mercapturos	52
20. Efecto de la relación Fe^{3+}/H_2O_2 en la eficiencia de remoción de sulfuros a diferentes dosis de Fe^{3+}	52

21. Efecto de la dilución de la muestra sobre la eficiencia de remoción de sulfuros y mercapturos	52
22. Efecto del pH inicial de reacción sobre la eficiencia de remoción de sulfuros y mercapturos	52
23. Efecto del tiempo de agitación sobre la eficiencia de remoción de sulfuros y mercapturos	52

Índice de Fotografías

	página
1. Prueba de jarras para la relación 1:1 en masa de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ a seis diferentes dosis de Fe^{3+}	46
2. Prueba de jarras para la relación 1:3 en masa de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ a seis diferentes dosis de Fe^{3+}	46
3. Prueba de jarras para la relación 1:6 en masa de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ a seis diferentes dosis de Fe^{3+}	46
4. Prueba de jarras para la relación 1:9 en masa de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ a seis diferentes dosis de Fe^{3+}	46
5. Prueba de jarras para la relación 1:12 en masa de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ a seis diferentes dosis de Fe^{3+}	46

Abreviaturas

API	American Petroleum Institute
BPD	Barriles por día
CNA	Comisión Nacional del Agua
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxígeno a cinco días
DEA	Dietanolamina
DQO	Demanda química de oxígeno
FCC	Fluid Cracking Catalitic (Desintegración catalítica en fase líquida)
GLP	Gas licuado de petróleo
Q	Calor
TCC	Thermal Cracking Catalitic (Desintegración catalítica térmica)
UOP	Union Oil Petrochemical

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar el tratamiento oxidación -coagulación -floculación con el reactivo Fenton en las sosa gastadas provenientes de la Refinería Miguel Hidalgo a fin de disminuir la concentración de fenoles y la demanda química de oxígeno (DQO), antes de enviarse a un tratamiento biológico anaerobio.

Los resultados mostraron que el aumento de la remoción de la DQO se relaciona más con el incremento de la dosis de hierro trivalente que con la dosis de peróxido de hidrógeno, demostrándose que la remoción por coagulación, es mayor que por oxidación. La relación en peso hierro trivalente/peróxido de hidrógeno que arrojó los mejores resultados fue 1:3 con una dosis de peróxido de hidrógeno de 8550 mg/L. Con relación al pH, se observó que con valores menores a 6 disminuye la DQO, porque al neutralizar la sosa, los sulfuros se transforman a sulfatos. Respecto al tiempo de agitación se observó que la tendencia de la eficiencia de remoción es prácticamente constante desde los 30 min de agitación. La relación peróxido de hidrógeno/DQO fue de 0.25 a una dilución 1/10. Las eficiencias alcanzadas fueron: de 95% en DQO, 98% en fenoles totales y 100 % para los compuestos de azufre.

Los valores calculados utilizando la regresión lineal multivariable propuesta, introduciendo las condiciones experimentales de mayor eficiencia resultaron ser las mismas, observando algunas variaciones en el pH y tiempo de agitación.

1. ANTECEDENTES

El gran volumen de aguas residuales que genera la industria petrolera ($7 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, que representa el 8.4% de las aguas residuales industriales CNA, 2001), hace necesario el diseño de un sistema eficaz para la depuración de estos vertidos, así como de un sistema de aprovechamiento de sustancias reciclables que pueda contener.

De los diferentes efluentes de aguas residuales que se generan en una refinería, la sosa gastada es un efluente altamente específico, considerado como residuo peligroso por ser corrosivo ($\text{pH} > 12$), reactivo (reaccionan violentamente con agentes oxidantes generando calor) y tóxico (por su alto contenido de mercapturos, sulfuros, fenoles y tiofenoles). Los pequeños volúmenes (0.1 a $8 \text{ m}^3/\text{h}$) que se generan durante los procesos de depuración de los destilados ligeros de petróleo varían de acuerdo con el tamaño de las refinerías, la composición y contenido de azufre del crudo a procesar (Berné y Cordonnier, 1995).

Los procesos de eliminación o disposición de la sosa gastada son muy diferentes. Ésta puede ser vendida como materia prima, aunque esto es cada vez menos frecuente. También puede ser reciclada a corrientes antes de la desalación del crudo, diluida con diferentes tipos de agua o neutralizada con efluentes ácidos, así como enviada a tratamiento biológico (Berné y Cordonnier, 1995).

Muchas de estas soluciones tienen desventajas involucradas en el mismo proceso o en el tratamiento de efluentes. Los aspectos negativos pueden no ser obvios inmediatamente y ser fácilmente subestimados. Por ejemplo, el reciclado de la sosa gastada a corrientes antes de la desalación puede ser una solución limitada, debido a que la alcalinización perjudica al crudo (creación de emulsiones). Esto se puede contemplar únicamente en refinerías sencillas, pero no en complejos, una vez que se produzcan considerables cantidades de sosa gastada.

La sosa gastada que se desecha directamente al efluente general o dentro del agua de enfriamiento en un sistema abierto después de diluirse, ha ocasionado mayores dificultades y costos para el tratamiento de agua (procesos de ablandamiento iniciados con precipitación de CaCO_3), como resultado, han sido necesarios tratamientos preliminares de separación, desulfuración o remoción de fenoles.

Las sosas gastadas que se producen en los centros de refinación presentan características diferentes, estas diferencias dependen del tipo de crudo, del proceso de endulzamiento y de la fracción de hidrocarburos que se haya tratado. Así, las sosas provenientes del tratamiento y/o lavado cáustico de gasolina, turbosina y gas licuado de petróleo (GLP) primario contienen la mayor cantidad de mercapturos y sulfuros. Por lo que respecta a las corrientes provenientes del tratamiento y/o lavado cáustico de gasolina y GLP de las plantas de desintegración catalítica, además de contener compuestos de azufre contienen gran cantidad de compuestos fenólicos.

En México existen seis Refinerías que generan efluentes de sosas gastadas (IMP, 1992): Cadereyta, N. L.; Cd. Madero, Tamps.; Minatitlán, Ver.; Salina Cruz, Oax.; Salamanca, Gto. y Tula, Hgo. y tres Complejos Petroquímicos: La Cangrejera, Pajaritos y Poza Rica.

En los cuadros 1 a 7 se muestran las características y el tratamiento de las sosas gastadas en las diferentes Refinerías y Complejos Petroquímicos (IMP, 1992). Las concentraciones de fenoles en la refinería de Minatitlán varían de 0.55% para la planta de desintegración catalítica en fase líquida (FCC) a 23.6% para la planta de desintegración catalítica térmica (TCC). La concentración de mercapturos varía de 42 085 a 42 867 ppm en la plantas de FCC y TCC respectivamente, en cambio en la refinería de Salamanca para el proceso FCC la concentración no es detectable. Los sulfuros para la refinería de Cadereyta en el proceso FCC es < 0.1 para gasolinas y 6 595 ppm para GLP. En el caso del pH, éste se encuentra en un intervalo de 11-13 en todas las refinerías y el contenido de sosa libre varía de 0.065 a 50%, lo que indica corrientes específicas para cada fracción de petróleo tratada, así como para los diferentes procesos utilizados en cada refinería.

Cuadro 1. Caracterización y tratamiento de las sosas gastadas de la refinería de Cd. Madero (IMP, 1992).

PLANTA	REFINERÍA CD. MADERO, TAMAULIPAS				
	FCC				1
	TD-120	TD-121	GLP	MEROX	GASOLINA
DETERMINACIÓN					
pH	12.9	13.0	13.0	12.8	13.1
Peso Específico	1.1106	1.1204	1.1206	1.1902	1.0908
Sulfuros, ppm	24 616	8831	19 595	< 1.0	21 841
Mercapturos, ppm	12 320	17 790	10 318	9.2	11 400
Fenoles, %W	8.77	8.76	3.15	10.22	5.65
NaOH libre, %W					
NaOH total, %W	10.74	11.18	12.28	13.99	9.02
Na total, mg/l	65 947	70 447	74 547	99 547	52 397
Grasas y aceites ppm (vol)	246	120	64	3 600	256
TRATAMIENTO	INCINERACIÓN				

Cuadro 2. Caracterización y tratamiento de las sosas gastadas de la refinera de Minatitlán (IMP, 1992).

PLANTA	REFINERIA MINATITLAN, VERACRUZ			
	TCC		FCC	PRIMARIA NO. 5
	V-701	V-506A	MEV-202	FB-701
EQUIPO				
DETERMINACIÓN				
pH	12.7	12.2	12.5	13.1
Peso Especifico	1.1463	1.1912	1.2063	1.0514
Sulfuros, ppm	11 762	16 571	33 841	4 364
Mercapturos, ppm	42 867	31 052	42 085	10 360
Fenoles, %W	14.71	23.64	0.55	1.6
NaOH libre, %W	3.13	9.12	14.42	3.44
NaOH total, %W	8.22	15.55	19.61	4.89
Na total, mg/l	85 050	130 325	137 775	30 850
TRATAMIENTO	No reportado			

Cuadro 3. Caracterización y tratamiento de las sosas gastadas de la refinera de Cadereyta (IMP, 1992).

PLANTA	REFINERIA CADEREYTA, NUEVO LEON		
	FCC		COMBINADA 1
	GLP	GASOLINA	GASOLINA
EQUIPO			
DETERMINACIÓN			
pH	13.8	13.2	13.9
Peso Especifico	1.1499	1.0599	1.1199
Sulfuros, ppm	55 590	< 1.0	37 220
Mercapturos, ppm	6 596	< 1.0	6 829
Fenoles, %W	5.40	7.18	4.16
NaOH libre, %W			
NaOH total, %W	16.53	4.25	11.83
Na total, mg/l	100 147	28 285	72 247
Grasas y aceites ppm(vol).	232	650	276
TRATAMIENTO	No reportado		

Cuadro 4. Caracterización y tratamiento de las sosas gastadas de la refinera de Salina Cruz (IMP, 1992).

PLANTA	REFINERIA SALINA CRUZ, OAXACA		
	FCC	PRIMARIA NO. 1	PRIMARIA NO. 2
	44F	MEROX-MERICHEM	OXIMER GLP
EQUIPO			
DETERMINACIÓN			
pH	12.9	13.4	12.7
Peso Especifico	1.1522	1.0603	1.1702
Sulfuros, ppm	15 258		
Mercapturos, ppm	19 906		
Fenoles, %W	5.27	6.30	25.6
NaOH libre, %W	6.29	50.10	10.0
NaOH total, %W	11.43	6.30	16.1
Na total, mg/l	91 525	33 785	105 615
TRATAMIENTO	No reportado		

Cuadro 5. Caracterización y tratamiento de las sosas gastadas de la refinería de Salamanca (IMP, 1992).

REFINERÍA SALAMANCA, GUANAJUATO			
PLANTA	FCC	PRIMARIA NO. 2	UNIDAD 13
EQUIPO	T-44F	FA-353	FA-106
DETERMINACIÓN			
pH	13	14	11
Peso Específico	1.1102	1.1802	1.0807
Sulfuros, ppm	20 521	7 950	94 117
Mercapturos, ppm	No se detecta	7 050	No se detecta
Fenoles, %W	3.9	1.5	No se detecta
NaOH libre, %W	3.3	16.4	1.4
NaOH total, %W	7.3	17.7	12.7
Na total, mg/l	45 750	110 750	77 000
TRATAMIENTO	INCINERACION		

Cuadro 6. Caracterización y tratamiento de las sosas gastadas de la refinería de Tula (IMP, 1997).

REFINERÍA TULA, HIDALGO											
PLANTA	PRIMARIA 2			CATALITICA 1		CATALITICA 2			HIDROS2	REDUCTORA DE VISCOSIDAD	
EQUIPO	OXIMER			MEROX-		OXIMER			LAVADO	COMBINADA 1	
	GLP	GASOLINA	TURBOSINA	GLP	GASOLINA	GLP	GASOLINA	TURBOSINA	CAUSTICO	TQE	TQE
DETERMINACIÓN											
pH	12.55	11.87	11.61	12.7	11.85	12.15	11.12	12.33	11.0	12.7	12.0
Peso Específico	1.209	1.2004	1.0938	1.1931	1.1795	1.1889	1.1761	1.2179	1.012	1.2086	1.1839
Sulfuros, ppm	7	0.521	0.141	3.49	0.232	0.642	0.849	0.551		0.48	1.26
Mercapturos, ppm	0.064	506	635	828	469	646	646	706		76	66
Fenoles, %W	98.6	1.95		0.092	13.31	0.149	7.85	0.067	0.241	3.11	2.34
NaOH libre, %W	0.065	11.9	8.2	12.73	2.43	16.71	12.79	17.47		18.7	16.4
Grasas y aceites ppm	11.21	236	380.2	2 500	37.5	94.36			88.4	331	91 000
TRATAMIENTO	INCINERACION										

Cuadro 7. Sosa gastada generada en los tres complejos petroquímicos y su tratamiento.

COMPLEJO PETROQUÍMICO	PLANTA	SOSAS GASTADAS m ³ /h	TRATAMIENTO
PAJARITOS	Etileno II	8.47	Oxidación con aire/neutralización
LA CANGREJERA	Fracdonadora de Gasolinas Etileno Reformadora	No reportado	Oxidación con aire/neutralización
POZA RICA	Desulfurizadora y Estabilizadora Destilación Primaria	No reportado	Oxidación con aire/neutralización

Como se observa en el cuadro 6, en la Refinería de Tula, objeto de este estudio, las sosas gastadas provienen de cinco plantas, éstas se mezclan en un tanque de almacenamiento donde se obtiene un efluente de $0.56\text{m}^3\text{h}^{-1}$, con una concentración promedio de sosa libre de 15%, fenoles totales de 8.6%, sulfuros y mercaptanos de 31 ppm y pH de 12.5 (IMP, 1997), este efluente se envía para su tratamiento a un incinerador, que presenta problemas frecuentes de corrosión de quemadores.

De acuerdo con estudios previos realizados en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP, 1992), los sistemas de tratamiento de las refinerías no cumplen con las expectativas de ser tecnologías limpias, ya que generan otras corrientes igualmente contaminantes. Para dar solución a este problema, se planteó como tratamiento de las sosas gastadas el proceso biológico anaerobio, que si bien representa una buena alternativa de depuración, también presenta dificultades para su implementación debido a la presencia de compuestos recalcitrantes y tóxicos que inhiben el proceso. Por esta razón se consideró realizar un pretratamiento fisicoquímico de las sosas gastadas para disminuir el contenido de fenoles y de la DQO.

En el presente trabajo se plantea como alternativa de pretratamiento de la corriente de sosas gastadas de la Refinería "Miguel Hidalgo", la oxidación-coagulación-floculación con el agente Fenton (peróxido de hidrógeno y sales de Fe^{3+}) para obtener un efluente que pueda ser tratado biológicamente.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar a nivel laboratorio el proceso oxidación-coagulación-floculación con el reactivo Fenton para disminuir la concentración de fenoles y la demanda química de oxígeno en la corriente de sosas gastadas de la Refinería Miguel Hidalgo a una concentración que no inhiba el posterior tratamiento biológico.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Establecer las mejores condiciones de: pH, dosis de Fenton y tiempo de agitación para obtener una concentración de fenoles de 2 g/L y 20 g/L de DQO como límites máximos.

Determinar la eficiencia del proceso de oxidación-coagulación-floculación con el agente Fenton.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 EFLUENTES RESIDUALES GENERADOS EN REFINERÍAS Y SU TRATAMIENTO

Una refinería petrolera es una compleja combinación de procesos industriales interdependientes, los cuales incluyen varios procesos de descomposición, particularmente cracking catalítico y procesos auxiliares los cuales generan efluentes de aguas residuales que contienen emulsificantes, aceites libres, amonio, sulfuros, cloruros, mercaptanos, fenoles y otros hidrocarburos.

En general, los efluentes de refinería contienen materiales demandantes de oxígeno y contaminantes conocidos por su toxicidad, su persistencia y su bioacumulación en el ambiente por lo que representan un gran problema de contaminación.

Una de las características de esta agua residual es que una parte significativa del contenido de los compuestos orgánicos es no biodegradable por procesos de tratamiento biológicos convencionales.

En algunos casos, la reducción de la toxicidad y de los compuestos orgánicos no biodegradables puede lograrse por oxidación química con oxidantes comunes como permanganato, ozono o peróxido de hidrógeno. La degradación química de los compuestos orgánicos refractarios puede tomar varias formas:

- Degradación primaria, en la cual ocurre un cambio en la estructura del compuesto original, resultando una mejor biodegradación.
- Degradación aceptable, en la cual la degradación ocurre hasta que la toxicidad es reducida y;
- Degradación última, la cual da por resultado una completa destrucción de los compuestos hasta CO_2 , H_2O y otros orgánicos.

El uso de oxidantes químicos para realizar la última degradación de los compuestos orgánicos puede ser extremadamente costoso, y requiere mayor demanda de oxidante. En cambio, una degradación primaria o aceptable de los compuestos se puede realizar con una cantidad menor de oxidante e integrada con un tratamiento biológico, representa menor costo por la efectividad del proceso, al reducir la toxicidad y los compuestos orgánicos no degradables.

El uso de oxidantes químicos para degradar compuestos orgánicos hasta su último estado, sólo sería útil siempre y cuando no se produzcan más subproductos degradables por oxidación química. No obstante, las reacciones de oxidación tienden a ejecutarse por etapas, de modo que cualquiera

de las variedades de especies intermedias podrán ser más aceptables para el tratamiento biológico (Eckenfelder, 1988).

En los casos donde el agua residual es segregada en un volumen bajo con corrientes de concentraciones altas y fuertes, el pretratamiento puede proveer una solución en costo efectivo. Algunas de las tecnología más comúnmente utilizadas se muestran en el siguiente diagrama:

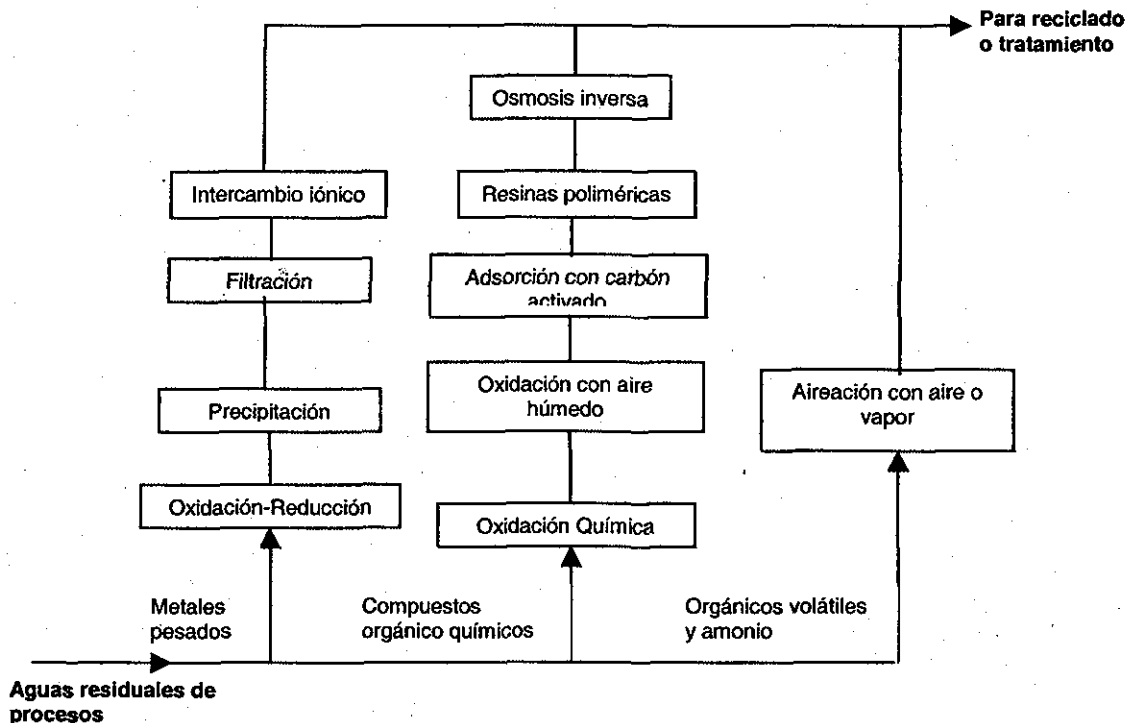


Fig. 1. Diagrama de tecnologías para el tratamiento del agua residual industrial (Eckenfelder y Englande, 1996).

De acuerdo con Eckenfelder, (1988), la oxidación química con peróxido de hidrógeno usando hierro como catalizador, así como aire húmedo, han sido exitosas en algunos casos.

Galil *et al.* (1988) reporta que los proyectos de tratamiento comúnmente usados en refinerías incluyen separación de agua-aceite por gravedad seguidos por floculación y separación por flotación con aire. Generalmente para remover los compuestos orgánicos disueltos es necesario el tratamiento biológico. Los tratamientos biológicos de las aguas residuales de la refinería han sido reportados por muchos años con eficiente estabilización en los procesos de lodos activados; sin embargo, se requiere de periodos largos de aclimatación por la biota para metabolizar los compuestos refractarios, considerándose como límite 2000 mg/L de fenoles totales para no inhibir el proceso biológico.

De acuerdo a un estudio presentado por Chin, (1994), el separador API remueve la mayor parte de los sólidos sedimentables y el aceite libre residual, el cual varía de 104 mg/L a 608 mg/L, además si se trata con coagulación química (alúmina o cal), floculación (polielectrolitos) y flotación con aire, es posible remover más del 80 % de los aceites y grasas. Los resultados presentados de la demanda química de oxígeno (DQO) después de la flotación con aire fueron de 970 mg/L disminuyendo a 378 mg/L usando el sistema biológico de aireación extendida a 15 días. Sin embargo, la proporción final del efluente DQO/DBO de 9.3 fue un dato indicativo de la presencia de un alto porcentaje de compuestos orgánicos refractarios.

El proceso utilizado en la refinería de petróleo Mitsubishi en Japón (Hamoda y Al-Haddad, 1988), presenta una variación en la segunda etapa de tratamiento, en donde la coagulación se realiza con FeCl_3 (para romper la emulsión de aceite) y el agua de la unidad de flotación se conduce al sistema de lodos activados como sistema de tratamiento secundario, reportando resultados similares a los presentados por Chin (1994).

Dentro de los diferentes efluentes que se pueden encontrar en una refinería, las sosas gastadas son un efluente altamente específico muy rico en sales de Na, fenoles y sulfuros (S^{2-}), representan muy pequeños volúmenes (0.2 a $4 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$), dependiendo del tamaño de la refinería, de la disposición y del contenido de azufre del crudo a procesar. Sus efectos perjudiciales son considerables debido a la concentración de S^{2-} y fenoles, por lo que necesita un tratamiento independiente (Berné y Cordonnier, 1995).

De acuerdo con Ellis, (1998), la fuerza de la sosa gastada en términos de la DQO es muy alta, en un intervalo de 50,000 mg/L a 400, 000 mg/L. La mayor DQO se debe a los compuestos orgánicos provenientes de la fracción de mercaptanos y ácidos orgánicos.

En el caso de las sosas gastadas, tecnologías como la oxidación catalítica con aire húmedo y la oxidación supercrítica con agua se han estudiado, aunque no han sido probadas en aplicaciones comerciales. En casos donde el reciclado o la recuperación de estos efluentes no es factible, estas tecnologías representan una atractiva opción de pretratamiento antes de que el efluente sea llevado al tratamiento biológico.

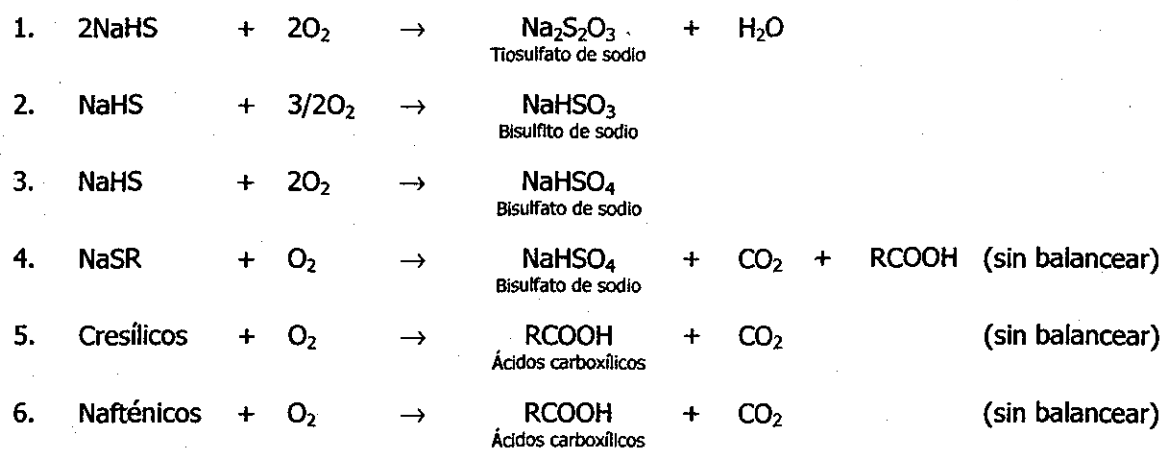
Con la oxidación con aire húmedo, los compuestos provenientes de compuestos de azufre, cresílicos y naftélicos cáusticos pueden ser combinados y tratados en una sola corriente.

En estos procesos, los sulfuros son oxidados a sulfatos y los constituyentes orgánicos como fenoles, aceites y polímeros, son oxidados a carbonatos de sodio, agua y ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, los cuales son fácilmente biodegradables.

La oxidación húmeda del 2-naftol (uno de los constituyentes de las sosas gastadas), bajo condiciones alcalinas produce más ácido acético que cerca de condiciones neutrales (pH = 5). Esto significa que el sulfuro, el fenol y el naftol se oxidan juntos, la formación de ácidos de peso molecular bajo podrían disminuir la base para convertir el sulfuro en presencia de tiosulfato a sulfato. Ellis (1998), ha reportado un descenso en el pH de las sosas gastadas teniendo una DQO cerca de 100 000 mg/L durante su oxidación húmeda debido a la formación de ácidos. Naftoles, fenoles y cresoles requieren una temperatura en exceso de 200 °C para su oxidación. Si se usan altas temperaturas, la reacción se controla por transferencia de masa y la formación de acético y otros ácidos es más grande (Jagushte y Mahajani, 1999).

El sistema de oxidación con aire húmedo a alta presión se considera lo más novedoso de la tecnología para tratar sosas gastadas. Este proceso de oxidación, adaptable a variaciones en las características de alimentación, puede procesar una gran variedad de materiales oxidables; además, existen impactos mínimos en la contaminación de aire, debido a que los contaminantes residuales tienden a permanecer en la fase acuosa. El proceso se lleva a cabo en fase acuosa usando como oxidante O₂ molecular contenido en el aire. Sin embargo, este proceso opera a temperaturas elevadas e intervalos de presión de 120 a 320 °C y de 760 000 a 21 000 000 Pa respectivamente. Las temperaturas y presiones correspondientes se seleccionan dependiendo de la aplicación (Grover y Gomaa, 1993).

Las reacciones comunes durante la oxidación con aire húmedo de las sosas gastadas son las siguientes:



Un punto que se ilustra en este resumen de reacciones exceptuando la número uno, es la formación de compuestos ácidos en cada reacción. El pH puede decrecer de 14-13 a un valor de 9.5 y bajo algunas condiciones, éste puede llegar a ser ácido durante la oxidación con un pH inferior a 7.

La mayor cantidad de DQO proviene de los componentes orgánicos: mercapturos, compuestos cresílicos y nafténicos como se observa en las reacciones 4, 5 y 6, donde se requiere operar el sistema de oxidación con aire húmedo a una temperatura de 260 °C. Después de la oxidación con aire u O_2 , la DQO residual se debe a la presencia de tiosulfatos formados o a los fenoles oxidados.

En un estudio presentado por Ellis (1998), en la refinería de Petróleo de Manguinhos. S.A. de Río de Janeiro donde también se utiliza la oxidación con aire húmedo para el tratamiento de sosas gastadas, el efluente procesado se diluye debido al alto contenido de DQO; además, si se adiciona agua de dilución se incrementa la alcalinidad para neutralizar los ácidos formados durante la etapa de oxidación.

De acuerdo con Sheu y Weng (2001), el tratamiento de sosas gastadas por neutralización y oxidación con Fenton presenta mejores resultados comparado con el proceso de oxidación con aire húmedo, la eficiencia de remoción de DQO (99.5%) es mayor, los costos de operación son mucho menores y el proceso ofrece mayor seguridad por las condiciones de operación.

3.2 ORIGEN DE LAS SOSAS GASTADAS

Los efluentes de sosas gastadas se generan en los procesos de tratamiento cáustico de las refinerías para la producción de nafta, gas LP, turbosina, querosina y gasolina, en los procesos de endulzamiento y/o desulfuración de gas, destilados intermedios y ligeros.

3.2.1 Procesos de desulfurización no regenerativos de hidrocarburos

En los procesos de tratamiento para la eliminación de compuestos de azufre de los hidrocarburos se emplean dos métodos, los procesos llamados regenerativos que usan soluciones de aminas (monoetanolamina o dietanolamina) e involucran solamente gas de lavado (monoetanolamina de gas natural y dietanolamina del refinado de azufre o vapor de la descomposición de gases), y los procesos no regenerativos que emplean la sosa para la eliminación de estos compuestos.

Los procesos no regenerativos usan lavado con sosa cáustica y algunas veces una combinación con oxidación con aire. Estos procesos generan tres diferentes efluentes de sosas gastadas:

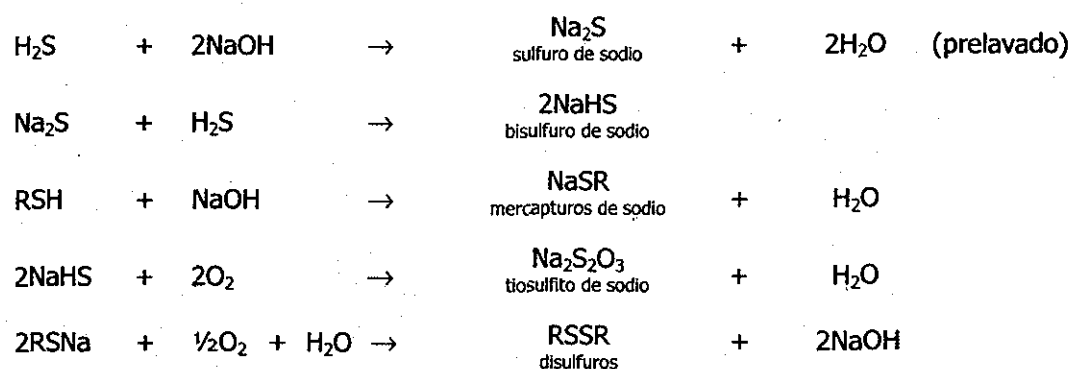
- Lavado o prelavado cáustico.
- Endulzamiento catalítico (Endulzamiento Merox) el cual es una oxidación directa de mercaptanos RSH a disulfuros RSSR.
- Extracción catalítica (Extracción Merox), en la cual se extrae disulfuro de las gasolinas tratadas.

Las áreas donde se usan los procesos no regenerativos se resumen en el siguiente cuadro:

Cuadro 8. Principales áreas que involucran tratamientos no regenerativos (Berné y Cordonnier, 1995).

Tratamiento	Áreas
Lavado alcalino	Remover H ₂ S y CH ₃ SH de GLP Remover H ₂ S, CO ₂ y HCN de gas de sosas gastadas
Lavado preliminar cáustico antes de Merox	Reducir el índice de acidez en kerosina (debido principalmente a la presencia de ac. nafténico) y reducir surfactantes que son perjudiciales para el proceso Merox.
Endulzado Merox	Para gasolinas pesadas, naftas Para C4, C5 gases y LGP
Extracción Merox	} Consumo bajo de sosa
Extracción y endulzado Merox	
Alcalinidad mínima	Para descomposición de gasolina

En el proceso Merox (Berné y Cordonnier, 1995), la oxidación de mercaptanos con aire en un ambiente alcalino es catalizada por un agente quelatante, (cobalto de ftalocianina) e involucra las siguientes cinco reacciones:



Las dos primeras se evitan o minimizan debido a que sus reactivos son costosos.

El mayor propósito del proceso de oxidación es la remoción de mercaptanos, los cuales están presentes en altas concentraciones en gasolinas ligeras y en bajas concentraciones en gases de petróleo donde predominan los sulfuros.

Los disulfuros producidos por la oxidación de mercaptanos son insolubles en dilución cáustica o en agua, pero se disuelven en productos de petróleo. Sus puntos de ebullición son altos pero su gravedad específica es baja. Estos se pueden separar de las sosas gastadas con dificultad por flotación natural y fácilmente por coalescencia, requiriéndose de una cantidad mínima de gasolinas ligeras para dispersarlas.

En la práctica, la oxidación se realiza por dos sistemas resumidos en el cuadro 9.

Cuadro 9. Procesos Merox (Berné y Cordonnier, 1995).

Principio	Endulzado	Extracción
	Oxidación de RSH en presencia de gasolinas	Extracción de RSH después de la regeneración de sosa con aire
Procedimiento	<ul style="list-style-type: none"> • Cáustico, después de la introducción de aire • Sedimentado cáustico y recidado • Gasolina lavada o destilada 	<ul style="list-style-type: none"> • Extracción cáustica. • Cáustica regenerada por aire. • Desulfuración y separación cáustica.
Solución cáustica	5-10 %	12-18 %
Disulfuros	Remanente en gasolina	Son extraídos de la sosa por coalescencia

3.3 COMPOSICIÓN DE LAS SOSAS GASTADAS

La sosa gastada que proviene de la operación del lavado preliminar, representa del 30 al 50 % de las descargas, su concentración es baja en fenoles y frecuentemente más rica en Na_2S que en mercaptanos.

La sosa gastada que proviene del endulzado de gasolinas ligeras son ricas en fenoles monohídricos altamente solubles. Cuando éstas vienen del endulzado de gasolinas pesadas contienen grandes proporciones de cresoles y tiofenoles insolubles en agua.

La concentración relativa en fenoles es la base para dividir la sosa gastada en dos tipos principales: fenólicas y sulfídicas. En particular la sosa gastada fenólica proviene del lavado alcalino de la descomposición de gasolinas que han sido debutanizadas. Esta contiene principalmente tiofenoles, mercaptanos y muy poco Na_2S . La composición de los dos tipos de sosa gastadas se muestra en el cuadro 10:

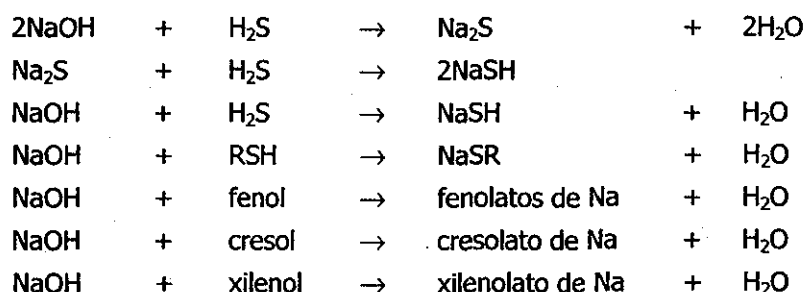
Cuadro 10. Composición de los dos tipos de sosa gastada (Berné y Cordonnier, 1995).

	Sosas gastadas de la descomposición por vapor (sulfídicas)	Sosas gastadas de la descomposición líquida catalítica (fenólica)
NaOH inicial	5%	12-18 %
S^{2-}	2-5 gL^{-1}	10-25 gL^{-1}
RSH	5-10 gL^{-1}	10-30 gL^{-1}
Fenoles	1-5 gL^{-1}	10-40 gL^{-1}

3.3.1 Sosas Gastadas Fenólicas

Las sosas gastadas fenólicas contienen fenol, cresoles, xilenoles, compuestos de azufre y algunos aceites neutros. Si la sosa gastada se deriva del lavado cáustico de la descomposición de las gasolinas, las cuales han sido debutanizadas, entonces contendrá pequeñas cantidades de sulfuro de sodio y de compuestos de azufre que en su mayoría son mercaptanos y tiofenoles.

Cuando la sosa se usa en el lavado de hidrocarburos en descomposición para remover azufre y compuestos fenólicos, las reacciones involucradas son:



Todas estas reacciones son reversibles por neutralización de las sosas gastadas con ácidos minerales (H_2SO_4 , HCl , etc.) o con gases de combustión que contengan CO_2 y SO_2 . Cuando la sosa gastada es neutralizada se forman dos fases: la capa inferior acuosa que contiene la sal de sodio del ácido neutralizado (Na_2SO_4 , NaCl , Na_2CO_3 , etc.) llamada "agua neutralizada" y la fase superior aceitosa que contiene los compuestos fenólicos y es referida como "aceite ácido", "ácido cresílico", "ácido neutralizado" o simplemente "fenoles" (Beychok, 1967).

3.3.1.1 Composición de la mezcla de fenoles

La composición de los "ácidos neutralizados" depende del intervalo de los puntos de ebullición de la gasolina en descomposición. Como un indicador de las posibilidades de la composición de ésta, en el cuadro 11 se presentan algunos intervalos de ebullición de los fenoles en la gasolina:

Cuadro 11. Puntos de ebullición de algunos compuestos fenólicos (Beychok, 1967).

Fenol	Fórmula	Peso molecular	p. e. (°C) a 101 Pa
Fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	94	182
o-Cresol	$\text{C}_7\text{H}_7\text{OH}$	108	190
m- y p-Cresol	$\text{C}_7\text{H}_7\text{OH}$	108	202
2,4- y 2,5-Xilenol	$\text{C}_8\text{H}_9\text{OH}$	122	210
2,6-Xilenol	$\text{C}_8\text{H}_9\text{OH}$	122	212
2,3-Xilenol	$\text{C}_8\text{H}_9\text{OH}$	122	218
3,5-Xilenol	$\text{C}_8\text{H}_9\text{OH}$	122	219
3,4-Xilenol	$\text{C}_8\text{H}_9\text{OH}$	122	225
2-Etilfenol	$\text{C}_8\text{H}_9\text{OH}$	122	207
3-Etilfenol	$\text{C}_8\text{H}_9\text{OH}$	122	214
4-Etilfenol	$\text{C}_8\text{H}_9\text{OH}$	122	219

La composición de la mezcla de fenoles en gasolinas desintegradas catalíticamente se presenta en el cuadro 12.

Cuadro 12. Composición de fenoles en gasolinas (Beychok, 1967).

Composición (%peso)	Gasolinas de C ₈ -232 °C	Gasolinas desintegradas	Gasolinas pesadas
Ligeros	10.0	0.3	20.0
Fenol	20	13.4	20.0
o-Cresol m- y p-cresol	45.0	24.2	43.0
Xilenoles y más pesados	25.0	45.2	17.0

Los compuestos fenólicos son de diferentes tipos como se aprecia en el cuadro 13. Los fenoles totales pueden dividirse en dos tipos: fenoles específicos que representan 38 a 50 % de los fenoles totales y fenoles volátiles que representan 70 al 85 % de los fenoles totales dependiendo de los cortes intermediarios y de su tratamiento antes del lavado cáustico.

Cuadro 13. Principales compuestos fenólicos (Berné y Cordonnier, 1995).

Nomenclatura	Nombre	Gravedad específica 4°/18°C	Puntos de ebullición (°C)	Solubilidad en agua (gL ⁻¹)		
				20°C	40°C	100°C
Compuestos monohídricos						
Fenoles C ₆ H ₅ OH	Acido fenílico	1.07	41	70	90	
o-cresoles CH ₃ C ₆ H ₄ OH	2-metilfenol	1.04	31		31	56
m-cresoles	3-metilfenol	1.04	13	20	23	58
p-cresoles	4-metilfenol	1.03	34	20	24	54
2, 4-xilenol (CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ OH	2,4-dimetilfenol	1.036	26	5	8	
3,4-xilenol	3,4-dimetilfenol	1.023	65	5	10	
3,5-xilenol	3,5-dimetilfenol		68			
α-naftol C ₁₀ H ₇ OH	1-hidroxinaftalina	1.22	96			
β-naftol	2-hidroxinaftalina	1.21	122	1		12
Compuestos dihidricos						
Catecol	1,2-bencenodiol	1.37	105	450		
Resorcinol	1,3-bencenodiol	1.28	276			
Hidroquinona C ₆ H ₄ (OH) ₂	1,4-bencenodiol	1.35	172			
Compuestos de azufre						
Tiofenol C ₆ H ₅ SH	Benceno-tiol	1.08				
o-tiocresol CH ₃ C ₆ H ₄ SH	(fenilmercaptano)					
	2-toluenotiol	1.08	15			

Existe una importante proporción de cresoles y xilenoles después de la descomposición líquida catalítica de productos pesados o de la descomposición por vapor de los fenoles, así como de tiofenoles que raramente son monitoreados.

En el cuadro 14 se presentan ejemplos de la concentración de fenoles totales y específicos en cada uno de los procesos de desintegración y los diferentes métodos empleados para su determinación.

Cuadro 14. Ejemplos de fenoles totales y específicos en sosas gastadas (Berné y Cordonnier, 1995).

	Descomposición líquida catalítica Merox	Descomposición por vapor Merox
Fenoles totales (por brominación)	0.2 gL ⁻¹	68 gL ⁻¹
Fenoles específicos (diaminoantipiridina)	0.1 gL ⁻¹	26 gL ⁻¹

3.3.1.2 Sosa libre y alcalinidad total

El contenido de sosa libre depende de la concentración inicial de hidróxido de sodio, de la proporción de las concentraciones de sulfuros y fenolatos y del proceso de tratamiento llevado a cabo. Este puede variar de 5% (Merox endulzado) a 20 % (lavado). (Berné y Cordonnier, 1995).

La concentración inicial depende del tipo de lavado y del nivel de ácidos neutralizados recuperados. Concentraciones altas de NaOH, disminuyen el volumen de sosa gastada y aumentan la cantidad de cresoles que pueden ser recuperados cuando este es el objetivo.

Es aconsejable expresar la alcalinidad total de la sosa gastada mejor que la sosa libre, la cual representa únicamente del 75 al 95 % de la alcalinidad total.

3.3.1.3 Compuestos de azufre

Estos compuestos son de diferentes tipos:

Mercaptanos RSH y sulfuros S²⁻.

Tiofenoles C₆H₅SH.

Tiosulfatos S₂O₃²⁻.

Los sulfuros de hidrógeno son altamente solubles, tienen un fuerte olor característico y son perjudiciales por su corrosividad y toxicidad. Se encuentran presentes en las sosas gastadas como Na₂S.

Los mercaptanos se encuentran asociados a los sulfuros y están presentes tanto en las sosas gastadas como en los condensados de la descomposición catalítica líquida. Estos compuestos son altamente volátiles en proporción inversa a su peso molecular y tienen mal olor a muy bajas concentraciones en el aire. El cuadro 15 presenta características de algunos mercaptanos.

Cuadro 15. Características de algunos mercaptanos (Berné y Cordonnier, 1995).

Compuesto	Punto de ebullición (°C)	Solubilidad 25°C (g/L ⁻¹)	K ₀
CH ₃ SH metilmercaptano	7	-	-
C ₂ H ₅ SH etilmercaptano	35	15	4.0x10 ⁻¹¹
C ₃ H ₇ SH propilmercaptano	68	2	3.6x10 ⁻¹¹
C ₄ H ₉ SH n-butilmercaptano	97	0.1-0.4	3.5x10 ⁻¹¹

Los tiosulfatos con un número de oxidación de -2, pueden estar presentes:

- Inicialmente en la corriente de sosas gastadas o en los condensados amargos en considerable contacto con aire.
- Como producto final de la oxidación de sosas gastadas con aire, o con oxígeno.

3.3.1.4 Cloruros y cianuros

Los cloruros siempre están presentes en concentraciones variables (0.25 a 5 g/L⁻¹).

Los cianuros pueden estar presentes en cantidades pequeñas de miligramos por litro. Sin embargo, su presencia en el lavado de gases después de la acidificación se debe tomar en cuenta debido a que el HCN es tóxico.

3.3.1.5 Sólidos suspendidos

Los sólidos suspendidos son casi coloidales, generalmente no se miden y los pocos valores registrados se encuentran en un intervalo de 0.2 a 0.5 g/L⁻¹ (excepto cuando están presentes polímeros).

3.3.1.6 Hidrocarburos

Se presentan en tres formas:

- Disueltos: ligeros y aromáticos.
- Emulsiones inestables (parafinas) o emulsiones estables (asfaltenos).
- En solución de compuestos polares (naftenatos) separados únicamente por hidrólisis ácida.

El contenido de hidrocarburos totales puede variar de 0.05 a 4 por ciento.

3.3.1.7 Densidad

La sosa gastada puede también ser caracterizada por su densidad, la cual depende principalmente de la concentración de NaOH de la nueva sosa formada, de la concentración final del Na_2SO_4 y del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en la sosa gastada tratada. En un contexto industrial, el peso específico de la sosa gastada varía de 1.04 a 1.2 para un contenido inicial de NaOH de 4 a 20 %.

3.4 TIPOS DE TRATAMIENTOS DE LAS SOSAS GASTADAS

Debido a que el valor corriente comercial del fenol recuperado es casi cero, el tratamiento de sosas gastadas se basa: en primer término en la desulfuración y segundo término en la remoción de fenoles. No se ha llevado a cabo ningún intento para recuperar fenoles debido a que el tratamiento es destructivo.

Los procesos para el tratamiento de las sosas gastadas de acuerdo a Berné y Cordonnier (1995), son de dos tipos, los cuales son descritos a continuación:

3.4.1 Desulfurización de las sosas gastadas

La desulfuración se llevaba a cabo por dos procesos de separación después de la acidificación y la oxidación. La oxidación se puede llevar a cabo en varias etapas hasta el estado de sulfitos y menos frecuente alcanzado el estado de sulfatos, pudiéndose reciclar el efluente que todavía es alcalino.

Hidrólisis ácida

En la acidificación, al mismo tiempo de eliminarse los compuestos de azufre se realiza una remoción parcial de fenoles del ácido fenólico; en este proceso se requiere la reneutralización del efluente ácido después del lavado, lo que lo hace más costoso debido al consumo adicional de reactivos.

La hidrólisis ácida involucra al ácido fenólico tanto como al sulfhídrico de sosas gastadas e incluye los siguientes mecanismos:

1. Acidificación de las sosas gastadas a pH 4.5 (hidrólisis de sulfuros), a pH 3.5 ó 3 (hidrólisis de mercaptanos), la cual también tiene los siguientes efectos secundarios:

- Hidrólisis de fenolatos en ácido fenólico, cuya fracción sobresaturada puede ser separada directamente por sedimentación.
- Desestabilización de la emulsión de parafina.

- Hidrólisis de naftenos en ácidos nafténicos.
- Algunas veces precipitación de polisulfuros densos.

Como resultado, se forman dos fases: ácidos neutralizados y agua; o a veces tres (polisulfuros o incluso precipitados de Na_2SO_4).

Durante la neutralización puede llegar a precipitarse Na_2SO_4 aunque no es común, existen riesgos. La solubilidad del Na_2SO_4 disminuye con el incremento de la temperatura. Arriba de $35\text{ }^\circ\text{C}$ y de acuerdo a la forma de cristalización de $7\text{H}_2\text{O}$ ó $10\text{H}_2\text{O}$, se pueden observar grandes diferencias en su solubilidad.

Una precipitación substancial puede ocurrir, especialmente en el laboratorio, si se utiliza un ácido concentrado y si se emplean bajas temperaturas.

2. Lavado con vapor o gas inerte.

Para remover los hidrocarburos en emulsión o prevenir la formación de polímeros la sosa gastada se lava con gasolinas hidrogenadas, una mezcla de Benceno, Tolueno y Xileno (BTX) o tolueno solamente, los cuales disuelven los polímeros o arrastran los hidrocarburos pesados.

En la sosa gastada lavada con vapor, se remueven las fracciones de acetileno y se elimina parcialmente la fracción de aromáticos pesados.

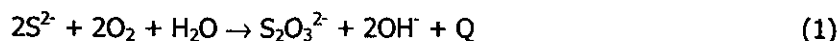
Oxidación

Este proceso involucra al ácido sulfúrico de las sosas gastadas más que al ácido fenólico y comprende las siguientes etapas:

- Oxidación con aire u oxígeno generalmente limitado al estado de sulfitos, raramente se extiende al estado de sulfatos.
- Reciclado una parte de las sosas gastadas dentro del lavado alcalino (prelavado GLP) o dilución de la corriente en el efluente general antes de atravesar la purificación fisicoquímica. Otra posibilidad es acidificación-neutralización antes de la purificación biológica general. Este proceso está sujeto a la posible precipitación del azufre coloidal.

Reacciones de oxidación.

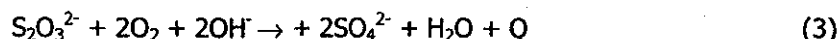
Oxidación de S^{2-} a tiosulfatos:



Oxidación de HS^- :



Oxidación a sulfatos:



Oxidación de mercaptanos:



La cual se balancea paralelamente a la hidrólisis de mercaptanos:



La hidrólisis de una fracción importante de mercaptanos volátiles en la solución se puede dar por oxidación con aire.

Casi todas las reacciones son exotérmicas, incrementando la temperatura de las sosas gastadas y del aire gastado el cual esta saturado en vapor.

La reacción (1) libera el 50% de la sosa unida a los sulfuros y la reacción (4) libera el 100%.

3.4.2 Remoción de fenoles de las sosas gastadas

Dependiendo de las condiciones locales, la remoción de fenoles puede llevarse a cabo de dos formas:

- Purificación biológica bajo condiciones aerobias, en todos los casos después de la eliminación del H_2S , después de la dilución en los efluentes generales de la refinería o eventualmente en el agua de enfriamiento. Este método es el más económico y más común.
- Extracción por solventes. La ventaja de este proceso es que es compacto, no consume cantidades significativas de energía o reactivos y no produce lodos. Sin embargo, esta técnica es muy costosa porque el solvente necesariamente debe ser regenerado.

Tratamiento biológico aerobio

Los compuestos fenólicos son conocidos por ser biodegradables mientras que su concentración no sea extremadamente variable y no coexistan compuestos tóxicos (particularmente S^{2-}) (Galil *et al.* 1988 e IMP, 1997).

La sosa gastada se puede por lo tanto enviar a un tratamiento biológico aerobio después de la desulfurización por separación o por oxidación con aire y después de haber sido neutralizada. En el primer caso, los S^{2-} y RSH son eliminados, en el segundo caso, estos se transforman en tiosulfatos.

A la entrada de la etapa del tratamiento biológico, el pH deberá mantenerse entre 6.5 y 9 y una temperatura entre 15 y 30 °C.

El efluente también debe diluirse por dos razones (IMP, 1997):

- Para reducir el contenido de fenoles por debajo de 0.5 gL^{-1} , si es necesario.
- Para mantener la salinidad total del medio inferior a 20 gL^{-1} . Arriba de este valor la presión osmótica del medio puede ser desfavorable para la calidad del lodo biológico.

La dilución debe simplemente mezclar los procesos de condensados (entre estos, los generados de la descomposición líquida catalítica) los cuales muestran bajo valor de DBO_5 y salinidad siendo suficientemente ricos en NH_4^+ .

Si la dilución se lleva a cabo con agua limpia (libre de microorganismos), es aconsejable una etapa de aclimatación antes de iniciar el arranque de la planta, y deberán adicionarse constantemente NH_4^+ y PO_4^{3-} .

Las sales (NaSO_4) contenidas en la sosa gastada son obviamente desfavorables para reciclar agua purificada después del tratamiento terciario.

3.5 DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS COMERCIALES PARA EL TRATAMIENTO DE LAS SOSAS GASTADAS

Los procesos empleados para tratar las sosas gastadas incluyen métodos directos y métodos químicos. Los primeros más que tratamientos son métodos de disposición, entre los que se encuentran: la evacuación directa de las sosas gastadas en cantidades tales que no afecten los ecosistemas (dilución del efluente) o bien, la inyección a pozos. Los métodos químicos incluyen: regeneración, oxidación y neutralización. Las tecnologías comerciales (IMP, 1997) para el

tratamiento de los efluentes de sosas gastadas se describen en el cuadro 16, donde se expone la eficiencia de remoción de los fenoles para cada proceso. De acuerdo a este cuadro, los procesos de oxidación son los más eficientes para la eliminación de fenoles, por lo que se consideró este principio para llevar a cabo el pretratamiento de las sosas gastadas antes de llevarse a cabo el tratamiento biológico.

3.6 AGENTES OXIDANTES

Dentro de los agentes oxidantes más comunes que se utilizan en la industria de la refinación, se encuentra:

- Oxígeno atmosférico, generalmente a bajas presiones.
- Oxígeno líquido, si se produce cerca del sitio de tratamiento representa un atractivo económico.
- Agentes oxidantes químicos, muy ocasionalmente y únicamente para eliminación de compuestos tóxicos o para tratamientos de pulimento (trazas de pocos miligramos por litro de CN^- o fenoles). Su consumo no es limitado para compuestos tóxicos; también puede utilizarse en otros contaminantes demandantes de oxígeno (S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NH_4^+).

En una industria, muchos procesos recurren al dióxido de cloro o al agente fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$). El cuadro 17 muestra las posibles áreas de reactividad de los diferentes agentes oxidantes.

Cuadro 17. Áreas de acción de diferentes agentes oxidantes (Berné y Cordonnier, 1995).

	Aire/Oxígeno atmosférico	O ₂ a alta presión y temperatura	Aireación/Lodos activados	H ₂ O ₂ + Fe ²⁺	Cl ₂ /ClO ₂	O ₃
Fenoles	sin reacción	reacción parcial	reacción total	reacción total	reacción total *	reacción total
S ²⁻	reacción parcial	reacción parcial	-	reacción total	reacción total	reacción total
S ₂ O ₃ ²⁻	sin reacción	reacción parcial	reacción parcial	reacción total	reacción total	reacción total
NH ₄ ⁺	sin reacción	sin reacción	reacción total **	sin reacción	reacción parcial *	sin reacción
RSO ₃ ⁻	sin reacción	reacción parcial	reacción parcial	sin reacción	sin reacción	reacción parcial
CN ⁻	sin reacción	sin reacción	reacción parcial	reacción total	reacción total	reacción total

*Se forman compuestos adicionales

**Si no hay inhibidores y suficiente tiempo de aclimatación

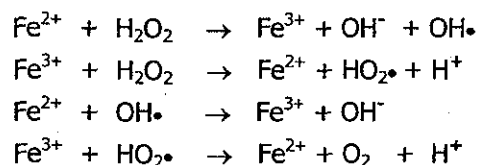
Cuadro 16. Procesos de tratamiento de las sosas gastadas y eficiencias de remoción de los fenoles (IMP, 1997).

Tipo de proceso	Principales etapas	Condiciones de operación	Fenoles en la alimentación ppm	Fenoles a la salida ppm	% de remoción	Observaciones
Oxidación catalítica	Separación de grasas y aceites Oxidación de sulfuros y mercaptanos Dearación Separación de fenoles Neutralización del efluente	Flujo 150 BPD Temperatura 373-383 K Presión 4-5 kg/cm ²	86 000 a 27 400	6 228 a 4 690	92.76 a 82.6	Efluente con 6228 -- 4690 ppm de fenoles
Incineración	Incineración de lecho fluidizado Incineración de inyección de líquidos	Temperatura 1143 K	> 60 000	≈ 0	100	Se requiere verificar que las emisiones a la atmósfera cumplan con las normas ecológicas SO _x , NO _x , furanos y dioxinas
Combustión de lecho fluidizado Dorr-Oliver	Lecho fluidizado Cámara de aire Inyección de aire	Lecho fluidizado 977-1089 K Cámara 977-1144K Tiempo de residencia 5-14 segundos	86 000 a 27 400	0.86 a 0.274	99.999	Requiere de un dispositivo para controlar la contaminación del aire.
Oxidación húmeda	Oxidación húmeda Separación	Temperatura 423-593 K Presión 10-28 kg/cm ²	15 510 a 86 000	36 a 172	99.8	Sin observación
Extracción Lindsey	Desulfuración Extracción Coalescencia		1 000 a 60 000	150 a 500	90-98	El contenido de fenoles a la salida del tratamiento es mayor que en otros procesos similares.
Biorreactor Ecopetrol	Homogeneización Neutralización Coagulación Clarificación Biodegradación	Tiempo de residencia 19-38 horas pH 7-8.5 Flujo 16000 a 32000 m ³ /d	300 a 500	15 a 25	95	Tratamiento no adecuado para corrientes con un alto contenido de fenoles
Extracción con disolvente	Extracción con solvente Separación del refinado Recuperación del solvente	Calentamiento con vapor de agua	< 5 000	20 a 100	96-98	Tratamiento no adecuado para corrientes con un alto contenido de fenoles
Adsorción con carbón activado	Adsorción en columna Regeneración de carbón a) Destructiva b) Extracción	Calentamiento con vapor de agua	500 a 1 000	1 a 10	99-99.9	Tratamiento no adecuado para corrientes con un alto contenido de fenoles
Adsorción con resinas sintéticas	Adsorción con resinas Regeneración del adsorbente	Separación del disolvente/fenol/agua por destilación	5 000 a 15 000	3 a 50	99.94-99.97	Tratamiento no adecuado para corrientes con un alto contenido de fenoles
Oxidación química	Oxidación con peróxido		100 a 5 000	10 a 0.001	99.8-99.99	Tratamiento no adecuado para corrientes con un alto contenido de fenoles
Tratamiento biológico	Con lodos activados Con Nocardia		50 100 40 000	≈ 0 35	100 99.91	Tratamiento no adecuado para corrientes con un alto contenido de fenoles

3.7 REACCIÓN FENTON

El agente Fenton es una mezcla de peróxido de hidrógeno y sales de hierro, seleccionado como oxidante químico por los siguientes atributos:

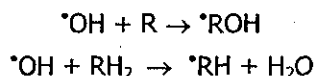
- El peróxido de hidrógeno y las sales de hierro son fácilmente disponibles y por lo tanto de uso práctico.
- El peróxido de hidrógeno por sí sólo no es un buen oxidante para la mayoría de los compuestos orgánicos. Sin embargo, los iones hierro en el agente Fenton catalizan la descomposición del peróxido de hidrógeno de acuerdo a las siguientes reacciones:



El radical libre Hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) generado como un producto intermedio de la reacción, es un oxidante muy fuerte y no selectivo para un amplio intervalo de compuestos orgánicos. La magnitud de la constante de segundo orden para las reacciones entre $\text{OH}\cdot$ y los compuestos orgánicos, generalmente se ubica en un intervalo de 10^9 - $10^{11} \text{ M}^{-1}\text{seg}^{-1}$, lo cual es prácticamente un intervalo "instantáneo" de oxidación. Uno de los productos finales de descomposición es el oxígeno, que podría soportar simultáneamente la actividad microbiana aerobia. (Ravikumar y Gurol, 1994)

De acuerdo con Büyüksönmez *et al.* (1998), la reacción Fenton utilizada extensamente en procesos abióticos, es la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno por metales de transición, lo cual resulta de la generación de radicales hidroxilos y otras especies tales como radicales superóxidos e hidroxiperoxilos. El proceso estándar Fenton comprende la adición del peróxido de hidrógeno diluido a una solución de hierro (II), que genera radicales hidroxilos estequiométricamente. Sin embargo, muchas aplicaciones ambientales de la química del Fenton tienen algunas modificaciones, incluyendo el uso de altas concentraciones de peróxido de hidrógeno, medio buffer de fosfato, Hierro (III), o catalizadores heterogéneos. Estas condiciones, aunque no son tan estequiométricamente eficientes como las reacciones estándar de Fenton, son frecuentemente necesarias para tratar corrientes industriales residuales y sorber contaminantes en suelo y aguas subterráneas.

La generación de radicales hidroxilos por reacciones Fenton modificadas reaccionan con más contaminantes ambientales cerca de los intervalos de difusión ($>10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). La degradación de químicos xenobióticos por radicales hidroxilos entonces procede vía hidroxilación o abstracción de un átomo de hidrógeno:



Muchos compuestos biorrefractarios, tales como alcanos perhalogenados, dienos, y bencenos (por ejemplo: percloroetileno, hexaclorociclopentadieno, hexaclobenceno), son eficazmente degradados por radicales hidroxilo en minutos. El peróxido de hidrógeno, que es miscible y se disocia en agua y oxígeno, se ha utilizado comúnmente como una fuente de oxígeno para la biorremediación *in situ* (Büyüksönmez *et al.*, 1998).

De acuerdo con Gallard y De Laat, (2000), los procesos de oxidación avanzada involucran la generación de radicales hidróxido ($\text{OH}\cdot$) que son altamente reactivos y no selectivos y que son comúnmente utilizados para el tratamiento de contaminantes orgánicos en aguas superficiales, subterráneas e industriales.

La reacción Fenton generalmente se considera la reacción entre H_2O_2 y Fe (II) en soluciones ácidas acuosas ($\text{pH} \leq 3$) produciendo radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) y Fe(III). Otros intermediarios como el ion ferril ($\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$) puede formarse y contribuir a la oxidación de los compuestos orgánicos. Una vez formado, el Fe(III) puede también catalizar la descomposición del H_2O_2 . La reacción del H_2O_2 con Fe(III) (también llamada de reactivo Fenton) forma el radical $\text{OH}\cdot$. Muchos estudios han mostrado que la descomposición del H_2O_2 y el intervalo de oxidación de las soluciones orgánicas son mucho más bajas para Fe(III)/ H_2O_2 que para el Fe(II)/ H_2O_2 y son óptimas a $\text{pH} \approx 3$.

En el cuadro 18 se muestran los radicales que se generan durante la reacción Fe^{3+} y H_2O_2 y que contribuyen a la oxidación de los compuestos orgánicos.

La reacción del H_2O_2 con Fe(III) inmediatamente conduce a la formación de los complejos Fe(III)-peroxo, y ésta a su descomposición unimolecular en Fe(II) y radicales $\text{HO}_2\cdot$ / $\text{O}_2\cdot^-$ que representan el límite de la cinética en un valor global de descomposición de H_2O_2 en solución acuosa homogénea (Walling y Goosen, 1973).

Cuadro 18. Reacciones y constantes de equilibrio para el sistema Fe(III)/H₂O₂ (Gallard y De Laat, 2000.)

Reacciones	Constantes	Referencias
$[\text{Fe}^{\text{III}}]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}]^{2+} + \text{H}^+$	$K_1 = 2.9 \times 10^{-3}$	Milburn y Vosburgh (1995)
$[\text{Fe}^{\text{III}}]^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_2]^{2+} + 2\text{H}^+$	$K_2 = 7.62 \times 10^{-7}$	Milburn y Vosburgh (1995)
$2[\text{Fe}^{\text{III}}]^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_2]^{4+} + 2\text{H}^+$	$K_{2,2} = 0.8 \times 10^{-3}$	Knight y Sylva (1975)
$[\text{Fe}^{\text{III}}]^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+} + \text{H}^+$	$K_{I1} = 3.1 \times 10^{-3}$	Gallard <i>et. al.</i> (1999)
$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+ + \text{H}^+$	$K_{I2} = 2.0 \times 10^{-4}$	Gallard <i>et. al.</i> (1999)
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{HO}_2^{\cdot}$	$k_c = 2.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	De Laat and Gallard (1999)
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+ \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{HO}_2^{\cdot} + \text{OH}^-$	$k_c = 2.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	
$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} + \text{OH}^{\cdot} + \text{OH}^-$	$k_o = 63.0$	Gallard <i>et. al.</i> (1998)
$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{OH}^{\cdot} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} + \text{OH}^-$	$k_1 = 3.0 \times 10^8$	Stuglik and Zagorski (1981)
$\text{OH}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}$	$k_2 = 3.3 \times 10^7$	Christensen <i>et. al.</i> (1982)
$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{HO}_2^{\cdot} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+}$	$k_3 = 1.2 \times 10^6$	Jayson <i>et. al.</i> (1969)
$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{O}_2^{\cdot -} + \text{H}^+ \rightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+}$	$k'_3 = 1.0 \times 10^7$	Rush and Bielski (1985)
$\text{Fe}^{\text{III}} + \text{HO}_2^{\cdot} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$k_4 < 1.0 \times 10^3$	Rush and Bielski (1985)
$\text{Fe}^{\text{III}} + \text{O}_2^{\cdot -} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{O}_2$	$k'_4 = 5.0 \times 10^7$	Rothschild and Allen (1958)
$\text{HO}_2^{\cdot} \rightarrow \text{O}_2^{\cdot -} + \text{H}^+$	$k_5 = 1.58 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	Bielski <i>et. al.</i> (1985)
$\text{O}_2^{\cdot -} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^{\cdot}$	$k'_5 = 1.0 \times 10^{10}$	Bielski <i>et. al.</i> (1985)
$\text{HO}_2^{\cdot} + \text{HO}_2^{\cdot} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$k_6 = 8.3 \times 10^5$	Bielski <i>et. al.</i> (1985)
$\text{HO}_2^{\cdot} + \text{O}_2^{\cdot -} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$k_7 = 9.7 \times 10^7$	Bielski <i>et. al.</i> (1985)
$\text{OH}^{\cdot} + \text{HO}_2^{\cdot} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_8 = 0.71 \times 10^{10}$	Sehested <i>et. al.</i> (1968)
$\text{OH}^{\cdot} + \text{O}_2^{\cdot -} \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	$k_9 = 1.01 \times 10^{10}$	Sehested <i>et. al.</i> (1968)
$\text{OH}^{\cdot} + \text{OH}^{\cdot} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k_{10} = 5.2 \times 10^9$	Sehested <i>et. al.</i> (1968)

Grigoropoulou y Philippopoulos (1997), reportan que la oxidación química del fenol y clorofenoles con peróxido de hidrógeno en presencia de hierro soluble presenta un atractivo económico por el bajo consumo de oxidante. El estudio indicó mejores resultados utilizando sales férricas que ferrosas, así como que la naturaleza de los aniones presentes (Cl⁻ ó SO₄²⁻) no afectan a la reacción.

Hasbach, (1996) reporta que las sosas gastadas se pueden tratar en un sistema de peroxidación a pH de 12 a 12.5, adicionando sales de hierro como catalizador, seguido de un ajuste del pH a 9 antes de adicionar el peróxido. Este efluente se envía al sistema de tratamiento biológico de la refinería y se utiliza para controlar el pH. La peroxidación elimina los compuestos que generan olor y los compuestos tóxicos perjudiciales al tratamiento biológico. Como resultado la planta elimina la necesidad de utilizar sosa fresca para el control del pH durante el tratamiento biológico.

De acuerdo con Whan y Kyung-Yub, (2000), el proceso de oxidación Fenton, se compone por cinco etapas: ajuste de pH, oxidación-reducción, neutralización, coagulación-floculación y precipitación, por lo que las sustancias orgánicas son removidas en dos etapas: la oxidación y la coagulación-floculación.

De acuerdo con Tarver *et al.*, (1992), la oxidación y remoción de compuestos fenólicos de los efluentes de las sosas gastadas se pueden tratar con el agente Fenton, debido a que los radicales libres de OH⁻ han mostrado ser efectivos en la degradación de fenoles, clorofenoles, formaldehído y octacloro-p-dioxin. En su estudio sobre la química del Fenton y su alcance en los procesos de oxidación, Tarver evaluó la remoción de Carbono Total en aguas residuales de petróleo, obteniéndose bajos niveles de carbono total por tratamiento con Fenton y oxidación con uv, peróxido y ozono. La química del Fenton se estudio sobre intervalos de concentraciones de 0-500 mg/L de H₂O₂ y 0-400 mg/L Fe²⁺, y en un intervalo de pH de 5-6, obteniéndose el óptimo de carbono total removido con 125 mg/L de H₂O₂ y 105 mg/L Fe²⁺ a pH 5-6.

Por otra parte Flaherty y Huang, (1992), encontraron que en orden de reducción de concentraciones de carbono orgánico total, dos procesos de radical libre se pueden evaluar: el agente Fenton (H₂O₂+Fe) y la tecnología de oxidación avanzada la cual utiliza H₂O₂/O₃, H₂O₂/UV y H₂O₂/O₃/UV. El agente Fenton requiere de condiciones ligera o moderadamente ácidas para que la reacción sea efectiva, en cambio, el proceso de oxidación avanzada puede ser conducido bajo condiciones alcalinas o ácidas.

Las ventajas y desventajas del proceso de oxidación con el agente Fenton según Flaherty y Huang, (1992), son:

Ventajas

- Bajo costo de capital.
- Reducción de la toxicidad para un tratamiento biológico.
- Flexibilidad de oxidación parcial o completa de compuestos tóxicos y refractarios.
- Tiempo instantáneo para reaccionar.
- Bajo tiempo de retención (1-2 hrs).
- El lodo producido es químicamente inerte.

Desventajas

- Costos químicos adicionales.
- Costos por la disposición de lodos.
- Potencial de reacciones de polimerización.
- Problemas potenciales de corrosión.
- Mantenimiento de las condiciones adecuadas de reacción química.

3.8 PROCESO DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN

En el caso de las aguas residuales, la coagulación y floculación son procesos cuyo objetivo es la adecuación de la calidad del agua ya sea para su disposición final o como pretratamiento para los posteriores procesos. Estos son aplicados para remover partículas coloidales orgánicas y/o inorgánicas presentes en el agua (Benefield *et al.*, 1982).

Se entiende por coagulación la desestabilización de las partículas coloidales mediante procesos de naturaleza física y química, que permiten su precipitación, mientras que la floculación induce la formación de conglomerados sedimentables de partículas coloidales al establecerse puentes químicos haciendo propicia la atracción eléctrica entre las partículas.

Mediante la coagulación-floculación se remueve del 80 al 90 % del total de la materia suspendida, del 40 al 70 % de la DBO₅, del 30 al 60 % de DQO y del 80 al 90 % de bacterias, con respecto a la cantidad de sólidos coloidales presentes en el agua residual.

La coagulación-floculación se aplica en situaciones específicas, por ejemplo (Benefield *et al.*, 1982):

- Como pretratamiento o como ayuda del tratamiento primario con el fin de aumentar la eficiencia de los procesos subsecuentes mediante la eliminación de la materia coloidal.
- Cuando los componentes del agua residual no son biodegradables.
- Si se desea garantizar la sedimentación de los sólidos suspendidos y coloidales.
- Cuando el agua residual contiene gran cantidad de compuestos tóxicos.
- Si los reactivos para el tratamiento están disponibles a bajo costo.

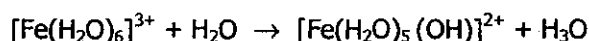
La coagulación-floculación se realiza en dos etapas. En la primera (coagulación), las fuerzas interpartículas son reducidas o anuladas por la adición de reactivos como sales de aluminio, de hierro, de calcio, o de algunos polielectrolitos; en la segunda etapa (floculación), las colisiones entre las partículas favorecen la formación de flóculos grandes.

La desestabilización de las partículas se puede afectar por cuatro mecanismos diferentes: compresión de la capa doble, adsorción y neutralización de cargas, englobamiento en un precipitado y unión interparticular. Los mecanismos de compresión de la doble capa y la neutralización pueden clasificarse como coagulación, en tanto que el englobamiento de partículas, adsorción y unión se consideran como un fenómeno de floculación (Benefield *et al.*, 1982).

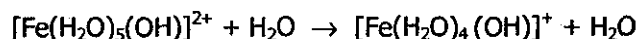
3.8.1 Coagulación con sales de Hierro

Las sales de hierro tienen ventaja sobre las sales de aluminio en algunos casos, porque forman un floculo más pesado con mayor velocidad de asentamiento y porque pueden ser utilizados en un intervalo de pH más amplio, pero con la desventaja de que es más difícil su manejo. Por tanto se utilizan cuando las sales de aluminio no producen una coagulación adecuada o cuando se requiere aumentar el peso del floculo. Las sales de hierro más conocidas son: cloruro férrico, sulfato férrico y ferroso.

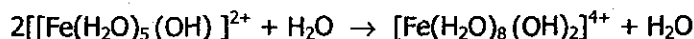
Las sales de hierro al entrar en contacto con la solución son hidratadas. Posteriormente se forma un equilibrio ácido-base como se muestra a continuación:



Al transferir un protón a una molécula de agua se transforma en un hidróxido. El ácido conjugado de la reacción anterior puede transferir de nuevo un protón:



Los complejos de hidróxido de hierro tienen una fuerte tendencia a polimerizarse. La reacción simple dirige a una especie dimérica:



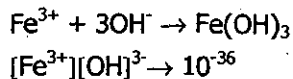
El dímero formado puede tener una secuencia de reacciones hidrolíticas, probablemente por reacciones de deshidratación, dirigidas a una coordinación progresiva de iones Fe^{3+} con los iones hidróxido. Como la carga de Fe^{3+} disminuye debido a la coordinación con grupos hidroxilo, la repulsión entre los iones decrece y la tendencia a polimerizar se incrementa.

Stumm y O'Melia (1968), enfatizaron que los efectos de las sales de Fe^{3+} y Al^{3+} sobre la coagulación no son causados por los iones metálicos simples ($\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ y $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$), sino por productos de la hidrólisis, los cuales son complejos hidroxí-metal multinucleares que pueden ser altamente cargados. La formación de complejos de estos iones ocurre no sólo con los OH sino con otras bases y con grupos ionizados en muchos coloides.

Se cree que la adsorción es uno de los procesos más importantes en la desestabilización de las partículas coloidales. Stumm y O'Melia (1968) proponen que cationes metálicos como Fe^{3+} y Al^{3+} se hidratan en agua y se presentan como acuacomplejos. Los complejos hidroximetálicos se forman en agua y son rápidamente adsorbidos en la interfase de partículas dispersas, mientras que los iones

acuo metálicos simples no son adsorbidos. A causa de la adsorción de especies con cargas opuestas, las partículas dispersas se desestabilizan permitiendo que la coagulación-floculación ocurra.

El óxido de hierro insoluble en la solución acuosa se forma a pH de 3 a 13:



La carga del floculo es positiva a pH ácido y negativa en pH alcalino, la mezcla de las cargas está entre un pH de 6.5 a 8.0.

El intervalo de pH que maneja el cloruro férrico se encuentra entre 3 y 13 y se aplica a concentraciones del 2 al 20 %. La figura 2 muestra las especies presentes de hierro a diferentes intervalos de pH:

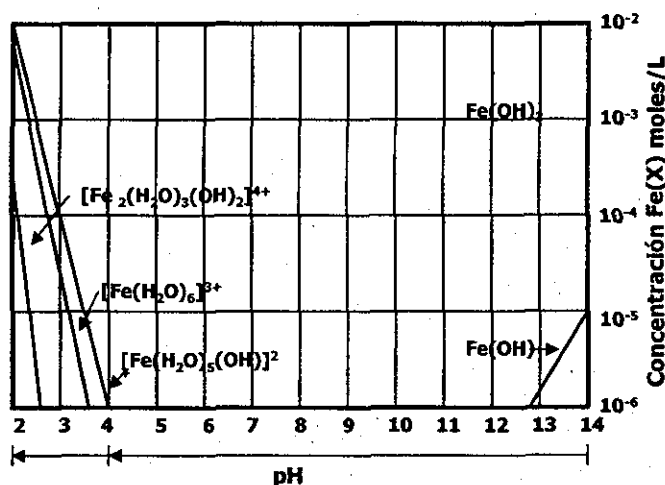


Fig. 2. Especies presentes para hierro a diferentes intervalos de pH (Stumm y O'Melia, 1968).

A pH inferior a 4, las especies metálicas están constituidas por iones de hierro hidratado $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, monohidróxidos simples $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ o compuestos poliméricos.

A pH mayor a 4, las especies que dominan son los hidróxidos de hierro insolubles. Los iones trivalentes hidratados son los responsables de la compresión o neutralización de la doble capa. Los compuestos polinucleares poliméricos cargados positivamente, son rápidamente absorbidos por la superficie del coloide, estableciendo puentes químicos, la agitación lenta estimula este proceso floculación (ortocinética).

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Los sulfatos y fosfatos también cambian el ámbito de acción de la coagulación, ampliando el intervalo del pH óptimo, como se observa en la figura 3.

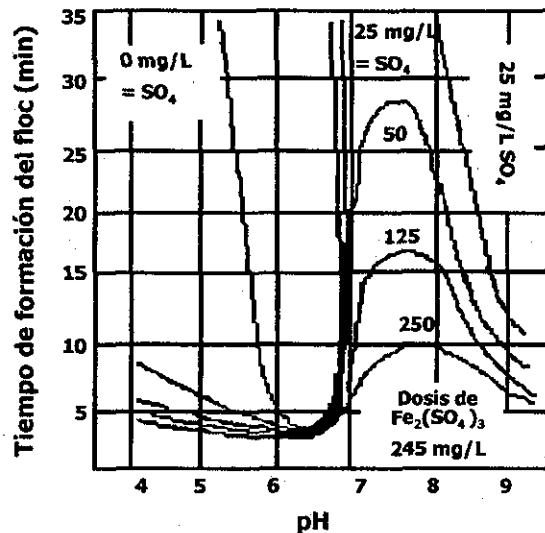


Fig. 3. Interferencias en la coagulación por sulfatos (Stumm y O'Melia, 1968).

3.8.2 Floculación

La floculación tiene como objetivo hacer crecer los microfloculos a un tamaño que permita su separación del agua. Es un efecto puramente físico y para su correcto funcionamiento es necesario aplicar una agitación suave, de preferencia que disminuya en forma progresiva y agregar polímeros al agua. Si bien los polímeros pueden funcionar como coagulantes primarios (Fettig *et al*, 1990), normalmente se usan como floculantes, es decir, para auxiliar a la coagulación. Agregar el polímero en un intervalo muy corto es desfavorable para el sistema ya que actúa como un "desarrollador" y limita o inhibe el efecto adsorbente del floculo y de las partículas durante la fase turbulenta (Desbos *et al*, 1990). Por ello deben agregarse cuando ya terminó la coagulación.

Otras ayudas a la coagulación, además de los polímeros, son aquellos materiales usados en concentraciones relativamente pequeñas y que aceleran el fenómeno. Estos se clasifican en: oxidantes (cloro y ozono), agentes ponderados (arcilla) y sílice activada (Culp, 1967).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.9 REFINERÍA MIGUEL HIDALGO

La refinería Miguel Hidalgo cuenta con quince plantas para la refinación del crudo (Fig. 6), de las cuales, cinco utilizan procesos de tratamiento cáustico que generan sosas gastadas, estas plantas y la cantidad de sosas gastada producida se presentan en el diagrama de la fig. 4 (IMP, 1997).

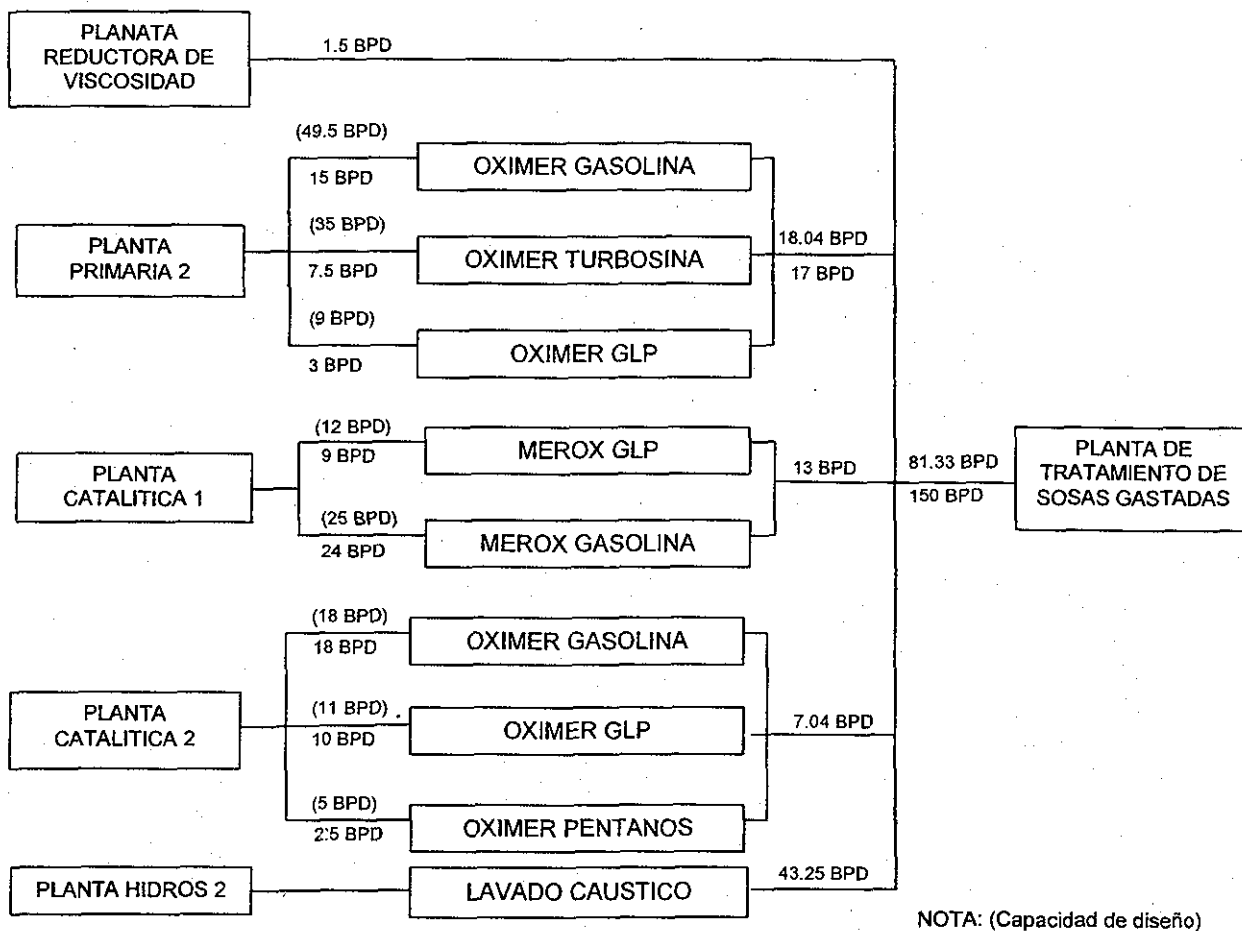


Fig. 4. Esquema de generación de sosas gastadas considerando los flujos de operación promedio de 1996 en las plantas de tratamiento cáustico de la refinería Miguel Hidalgo (IMP, 1997).

De acuerdo al reporte de 1997 de la Subdirección de Transformación Industrial del Instituto Mexicano del Petróleo en la refinería Miguel Hidalgo, un estimado de la cantidad de sosas gastadas a partir de la sosa consumida es $0.568 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ con la siguiente distribución para cada proceso:

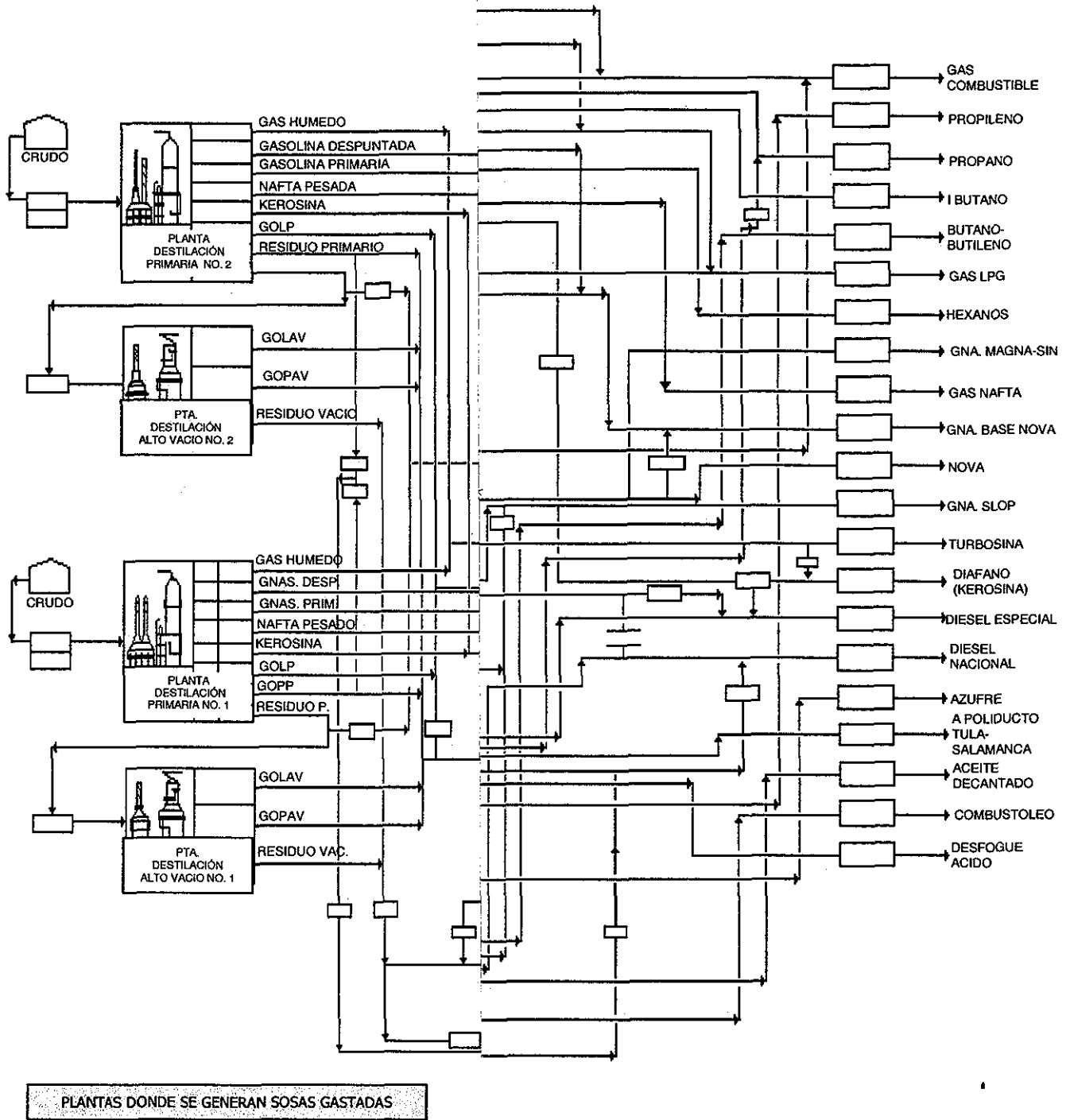


Fig. 5. Esquema general de producción de la

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Cuadro 19. Consumo de sosas gastadas de la refinería Miguel Hidalgo IMP 1997.

Planta		Consumo de sosa fresca		Estimado de sosa gastada	
		m ³ h ⁻¹	Concentración	m ³ h ⁻¹	Concentración
Primaria 2	Oximer-GLP	0.0036	18.27 %	0.0063	11.21 %
	Oximer-Gasolina	0.0127	18.72 %	0.0215	11.90 %
	Oximer-Turbosina	0.0360	17.68 %	0.0850	8.20 %
Catalítica 1	Merox-GLP	0.0267	20	0.0305	12.73 %
	Merox-Gasolina	0.0301	10	0.0856	2.43 %
Catalítica 2	Oximer-GLP	0.0159	40 %	0.0499	15.63 %
	Oximer-Gasolina				
	Oximer-Pentanos				
Hidos 2	Lavado cáustico	0.0038	50 %	0.2865	1 %
		Total de sosas gastadas 0.5685 m ³ /h			

3.9.1 Descripción del proceso de generación de sosas gastadas y su tratamiento

Los tratamientos cáusticos que se utilizan en la refinería son los procesos MEROX y OXIMER, éstos constan de dos etapas: prelavado y oxidación catalítica. (figs. 6 y 7).

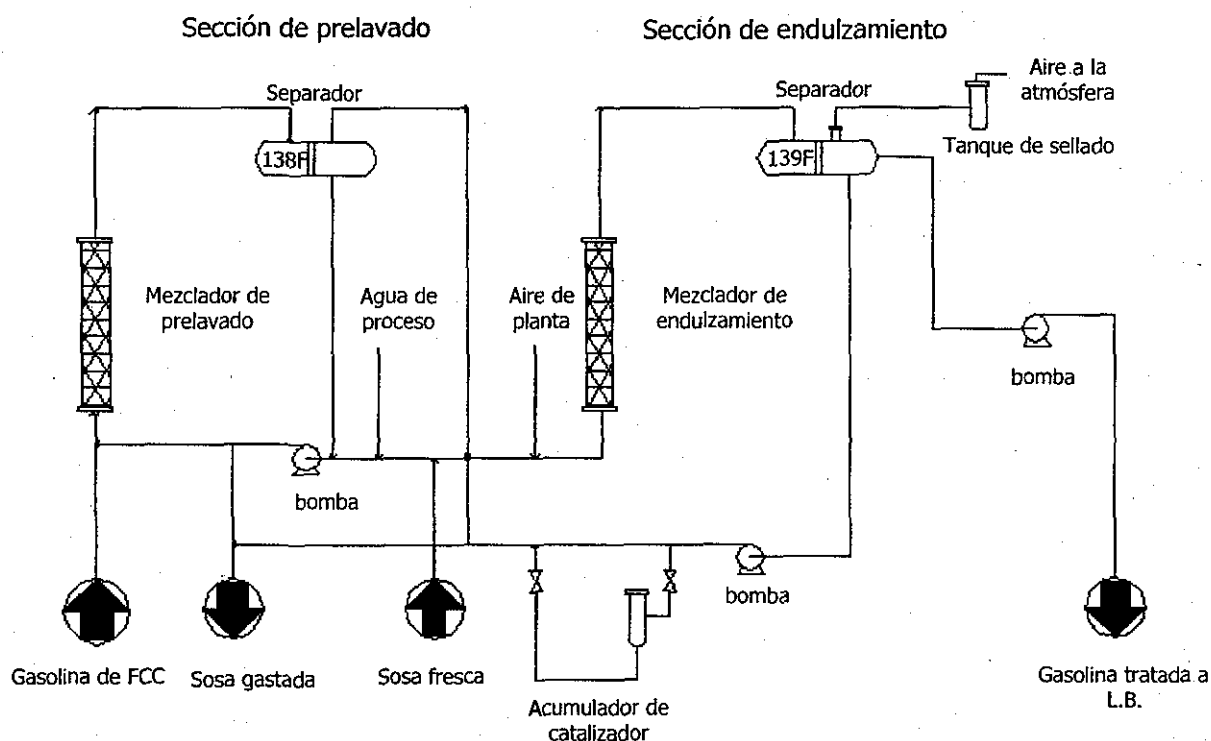


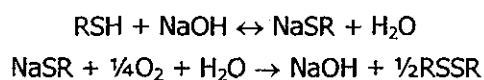
Fig. 6. Diagrama de proceso de la unidad Oximer de gasolina de la planta de desintegración catalítica No. 2. (IMP, 1986).

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

La sección de prelavado tiene como finalidad eliminar el ácido sulfhídrico presente en la nafta, así como transformar los mercaptanos a mercapturos de sodio.

En la oxidación catalítica la mezcla aire-nafta pasa al reactor y a la entrada se le inyecta sosa cáustica.

En esta sección se forman los disulfuros a partir de los mercapturos de sodio ya formados en el prelavador, así como de los mercaptanos que no han sido transformados a mercapturos, regenerándose al mismo tiempo la sosa cáustica, de acuerdo a las siguientes reacciones:



La corriente de hidrocarburos a tratar se mezcla con la solución cáustica y posteriormente pasa al contactor, donde se lleva a cabo la reacción de remoción de ácido sulfhídrico contenido en el hidrocarburo, formando sulfuros de sodio (solubles en soluciones alcalinas).

El efluente de salida del contactor se envía a un separador de fases; en la parte superior se obtiene hidrocarburo libre de ácido sulfhídrico y en la inferior se tiene la solución cáustica con sulfuro de sodio, que se puede recircular o drenar, dependiendo de su concentración.

En la sección de oxidación catalítica la corriente de hidrocarburos libres de ácido sulfhídrico, se mezcla con solución cáustica que contiene catalizador a base de quelatos metálicos, la mezcla catalizador-aire se alimenta a un segundo contactor, donde se desarrollan las reacciones de conversión de mercaptanos y remoción de disulfuros. El efluente de salida del contactor pasa a un separador donde se recupera por la parte superior el hidrocarburo endulzado y por el fondo, la solución cáustica regenerada, que se recircula a la entrada del segundo contactor.

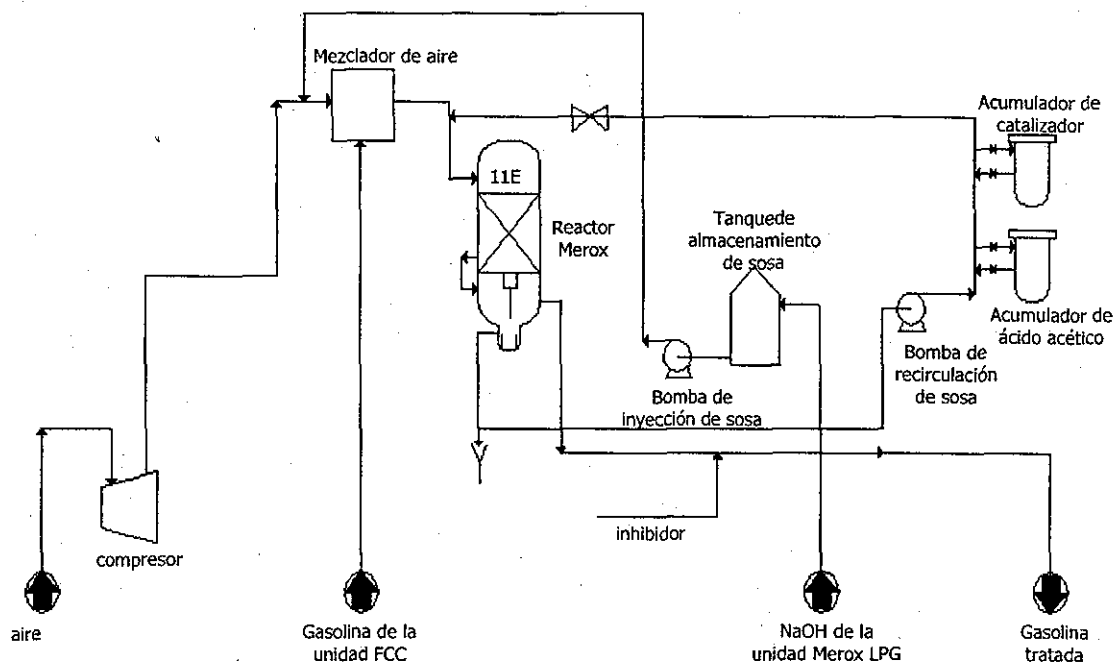


Fig. 7. Diagrama de proceso de la unidad Merox de gasolina de la planta de desintegración catalítica no. 1. (IMP, 1986).

Las sosas gastadas que se generan en las diferentes plantas se envían a un tanque de almacenamiento, de acuerdo al reporte de 1997 de la Subdirección de Transformación Industrial del Instituto Mexicano del Petróleo los resultados de las concentraciones de diseño y actual de este efluente, se presentan en el cuadro 20:

Cuadro 20. Caracterización de las sosas gastadas de la refinería Miguel Hidalgo (IMP, 1997).

Parámetro	Diseño	Actual
Flujo de Sosas Gastadas m^3h^{-1}	0.9936	0.5685
pH	13.5	11.4
Peso específico	1.165	1.08
Sulfuros (ppm)	31.254	6.58
Mercapturos (ppm)	31.278	588
Fenoles (% peso)	8.6	5.17
Sosa libre (% peso)	10.01	5.26
Grasas y aceites (ppm)	445	9.305
Cobalto (ppm)		8.99

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Actualmente la sosa gastada que se genera en los diferentes procesos de refinación se incinera de acuerdo al siguiente esquema:

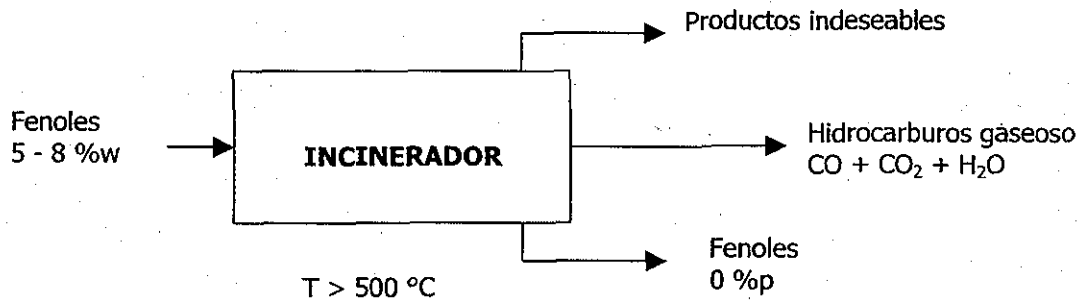


Fig. 8. Esquema del incinerador de sosa gastada de la refinería de Tula. IMP, 1997.

Las desventajas que se presentan en este proceso de incineración son las siguientes:

- Corrosión del quemador.
- Nula eliminación de NaOH.
- Oxidos de sodio a la atmósfera (aire).
- Oxidación parcial de hidrocarburos a la atmósfera (aire).
- Altos costos de operación.
- Inversión en filtros.
- Disposición de sólidos.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 MUESTRAS Y PARÁMETROS PARA CARACTERIZACIÓN

Para llevar a cabo la caracterización y tratamiento de las sosas gastadas, se obtuvieron tres muestras representativas en el tanque de almacenamiento donde se combinan los efluentes de los procesos que generan sosas gastadas de la Refinería de Tula.

Una vez colectadas se refrigeraron a 4 °C, para su caracterización al día siguiente en el laboratorio con los parámetros que se muestran en el cuadro 21.

Los análisis se realizaron de acuerdo a las técnicas descritas en Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995) y los métodos Universal Oil Products (UOP).

4.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS Y EQUIPOS EMPLEADOS

Las técnicas analíticas y el equipo empleado se resumen en el cuadro 21:

Cuadro 21. Parámetros y técnicas analíticas.

PARÁMETRO	MÉTODO	EQUIPO EMPLEADO
Conductividad eléctrica	Electrométrico	Conductímetro marca HACH, modelo 46600-00
Sólidos Disueltos Totales	Electrométrico	Conductímetro marca HACH-Modelo 46600-00
pH	Potenciométrico	Potenciómetro marca HACH-Modelo 43800
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Oxidación con $K_2Cr_2O_7$ (digestión) y lectura en espectrofotómetro	Digestor de HACH-Modelo 45600-00 y espectrofotómetro HACH DR-2000 Ver. 3.1, Mod. 44863-00.
Sólidos Sedimentables	Óptico	Cono de Imhoff
Mercapturos	Potenciométrico	Potenciómetro marca HACH-Modelo 43800, con electrodo indicador sulfuro de plata-plata.
Sulfuros	Potenciométrico	Potenciómetro marca HACH-Modelo 43800, con electrodo indicador sulfuro de plata-plata.
Sosa libre	Potenciométrico	Potenciómetro marca HACH-Modelo 43800,
Fenoles totales	Potenciométrico Espectrofotométrico	Potenciómetro marca HACH-Modelo 43800, Espectrofotómetro DU serie 650. Beckman.

4.3 REACTIVOS EMPLEADOS EN LAS PRUEBAS DE TRATABILIDAD

Los reactivos utilizados y su grado de pureza se listan a continuación:

Peróxido de hidrógeno al 30 %. Grado analítico.

Sulfato férrico¹ al 50 % ($\rho = 583$ mg/L). Grado industrial.

Acido sulfúrico al 98 %. Grado industrial.

4.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL. MÉTODO DE LA PRUEBA DE JARRAS

Se realizaron pruebas de jarras para evaluar la capacidad del agente Fenton en la eliminación de compuestos orgánicos, principalmente compuestos fenólicos, bajo diferentes condiciones de operación.

Las variables evaluadas después del tratamiento fueron: pH, DQO, fenoles totales, sulfuros, mercapturos y sólidos sedimentables.

El equipo de jarras utilizado para estas pruebas fue un equipo Phipps and 3rd Stirrer, Modelo 7790-400, 120V AC, 60-60 Hz.

El procedimiento de la prueba de jarras para la dosificación del agente Fenton se realizó de la siguiente manera:

- (a) Se colocaron seis vasos de precipitados de un litro en el equipo de jarras, y se agregó un litro de muestra a tratar en cada vaso.
- (b) En la posición de encendido se ajustó la velocidad de agitación a 100 r.p.m.
- (c) Se agregó el agente Fenton, a distintas concentraciones y simultáneamente a cada vaso de precipitado, dejando un minuto con la misma agitación.
- (d) Se disminuyó la velocidad de agitación a 30 r.p.m. continuando la agitación durante 30 minutos.
- (e) Se vertió la muestra en los conos Imhoff, se dejó reposar durante 45 minutos, para medir sólidos sedimentables.

¹Las sales férricas presentan eficaces resultados en la oxidación Fenton de algunos contaminantes orgánicos (Büyüksönmez, 1998; Gallard y De Laat, 2000 y Grigoropoulou y Philippopoulos, 1997), por lo que en este trabajo se utilizó sulfato férrico para llevar a cabo la reacción Fenton.

- (f) Se tomó la muestra, cuidando de no agitarla para realizar los análisis correspondientes.
- (g) En la prueba para evaluar el pH de reacción, primero se ajustó el pH a diferentes valores de 2.5, 4, 5, 6, 7, 9 y 12 adicionando H_2SO_4 al 98 % y después se agregó el agente Fenton.
- (h) En la prueba para evaluar el efecto del tiempo de reacción, las muestras se fueron retirando del equipo a los 30, 45 y 60 min de agitación lenta para su análisis.

Las pruebas de tratabilidad se llevaron a cabo considerando las siguientes variables:

- Relación en peso de Fe^{3+}/H_2O_2
- Dosis de H_2O_2 (mg por litro de muestra).
- Dosis de Fe^{3+} (mg por litro de muestra)
- Dilución de la muestra.
- pH
- Tiempo de agitación.

Para determinar el efecto de cada una de estas variables sobre la remoción de los fenoles totales y la DQO, se realizaron cinco corridas experimentales:

- 1^a. Evaluación del efecto de la relación en peso entre el Fe^{3+}/H_2O_2 para diferentes dosis de Fe^{3+} .
Las relaciones en peso de Fe^{3+}/H_2O_2 evaluadas fueron: 1:1, 1:3, 1:6, 1:9 y 1:12, bajo las siguientes condiciones: muestra diluida con agua destilada 1/100, pH inicial de la muestra de 12 ± 0.2 , temperatura de $21.7\text{ }^\circ\text{C}$, tiempo de agitación 100 rpm - 1 min y 30 rpm - 30 min.
- 2^a. Evaluación del efecto de la dosis de H_2O_2 utilizando la mejor relación obtenida en la corrida uno.
Las condiciones de trabajo fueron: dilución de la muestra, 1/100 con agua destilada, pH inicial de la muestra 12 ± 0.2 , temperatura de $21.7\text{ }^\circ\text{C}$, agitación rápida de 100 rpm - 1 min y 30 rpm - 30 min.
- 3^a. Evaluación del efecto de la dilución de la muestra (1, 2, 3, 4, 5, 10, 30, 40, 50 y 70 % de sosa gastada). Con una dosis de peróxido de hidrógeno constante y con la relación Fe^{3+}/H_2O_2 utilizada en el segundo experimento. Con condiciones de trabajo de: temperatura $21.7\text{ }^\circ\text{C}$, agitación rápida 100 rpm - 1 min y 30 rpm - 30 min.

- 4ª. Determinación del efecto del pH inicial de reacción sobre la remoción de la DQO y de los fenoles totales. Condiciones de trabajo: temperatura de 21.7 °C, agitación rápida de 100 rpm - min y 30 rpm - 30 min, pH inicial: 2.5, 4, 5, 6, 7, 9 y 12.
- 5ª. Evaluación del efecto del tiempo de agitación en la remoción de la DQO y de los fenoles totales, con las mejores condiciones encontradas en los experimentos anteriores: temperatura de 21.7°C, agitación rápida de 100 rpm un minuto y 30 rpm en 30, 45 y 60 min.

4.5 MÉTODO ESTADÍSTICO

En este trabajo se aplicó un modelo de superficie respuesta, el diseño involucró las variables: relación en peso del $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (X_1), dosis de H_2O_2 (X_2), dosis de Fe^{3+} (X_3), pH de la muestra (X_4), concentración de la muestra (X_5) y tiempo de reacción (X_6) y las respuestas DQO y fenoles totales.

El análisis estadístico se basó en una regresión multivariable utilizando el programa Statical Analysis System (SAS) para determinar las variables que contribuyen a la remoción de DQO y fenoles totales y obtener el modelo que describa su comportamiento.

Con el SAS, se realizó la regresión utilizando el proceso STEPWISE, para obtener el mejor modelo y describir el comportamiento de las variables, una vez obtenida la ecuación, los coeficientes calculados se evaluaron con un nivel de significancia de 0.15 (SAS, 1991).

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados correspondientes a la caracterización de las muestras y a las pruebas de tratabilidad de las sosas gastadas.

Los resultados de remoción de DQO y fenoles totales para cada uno de los experimentos se presentan en el siguiente orden:

1. Efecto de la relación en peso $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$
2. Efecto de la dosis de H_2O_2
3. Efecto de la dilución de la muestra
4. Efecto del pH
5. Efecto del tiempo de agitación
6. Eficiencias de remoción de los sulfuros y mercapturos

Al final se presenta un resumen de las mejores condiciones del proceso Fenton y los resultados obtenidos con el modelo de regresión multivariable.

5.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA

La caracterización de las sosas gastadas muestra variaciones en los nueve parámetros analizados (cuadro 22). Estas variaciones dependen principalmente de la procedencia de la corriente de sosa gastada y a irregularidades que se presentaron en los procesos de producción por mantenimiento.

La muestra número dos presenta los valores más altos en el contenido de: DQO, Fenoles totales, Sólidos Disueltos Totales, % de sosa libre, alta conductividad y pH, además de presentar grasas y aceites. Este comportamiento se puede atribuir a que durante el muestreo se encontraban en mantenimiento y fuera de operación equipos donde se generan estas corrientes, por lo que esta muestra se consideró no representativa de la corriente de sosas gastadas y se excluyó de las pruebas de tratabilidad realizadas posteriormente.

Cuadro 22. Caracterización de las sosas gastadas generadas en la refinería Miguel Hidalgo

Parámetro	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
DQO total (mg/L)	580 000	686 000	335 800
DQO soluble (mg/L)	153 000	260 000	108 000
SDT (mg/L)	207 000	225 000	120 000
Conductividad (µmhos/cm)	412 000	454 000	220 000
Fenoles totales (mg/L)	3 400	8 200	5 200
% de sosa libre	4.8	8.14	0.99
Sulfuros (mg/Kg)	37 500	29 100	11 300
Mercapturos (mg/Kg)	716	794	850
pH	13.3	13.5	13.2

5.2 EFECTO DE LA RELACIÓN EN PESO DE Fe^{3+}/H_2O_2

La figura 9 muestra los resultados promedio de la eficiencia de remoción de la DQO para cinco diferentes relaciones másicas de Fe^{3+}/H_2O_2 (1:1, 1:3, 1:6, 1:9 y 1:12), evaluadas a diferentes dosis de Fe^{3+} .

Como se observa en las relaciones 1:1 y 1:12, la remoción de DQO permanece casi constante en las cinco diferentes concentraciones de Fe^{3+} con valores entre 71 y 72 %. Para las relaciones 1:6 y 1:9 se observa un máximo a una dosis de 163 mg/L de Fe^{3+} con eficiencias de remoción de 75 y 78% respectivamente.

En el caso de la relación 1:3 la tendencia de la curva es creciente, a la concentración de 163 mg/l se obtuvo una eficiencia de remoción de 78 %, por lo que se evaluaron tres dosis de hierro mayores y se observó que la eficiencia aumenta conforme se incrementa la dosis de Fe^{3+} . Para la última dosis evaluada (293.8 mg), se obtuvo una eficiencia de remoción de 89 %.

La eficiencia de remoción de la DQO aumenta conforme se incrementa la dosis de Fe^{3+} y no con el incremento del H_2O_2 , resultados que concuerdan con los presentados por Whan y Kyung-Yub (2000), debido a que la remoción por coagulación de acuerdo con este autor, es mayor que por oxidación y ésta está influenciada por el incremento en la dosis de $Fe_2(SO_4)_3$.

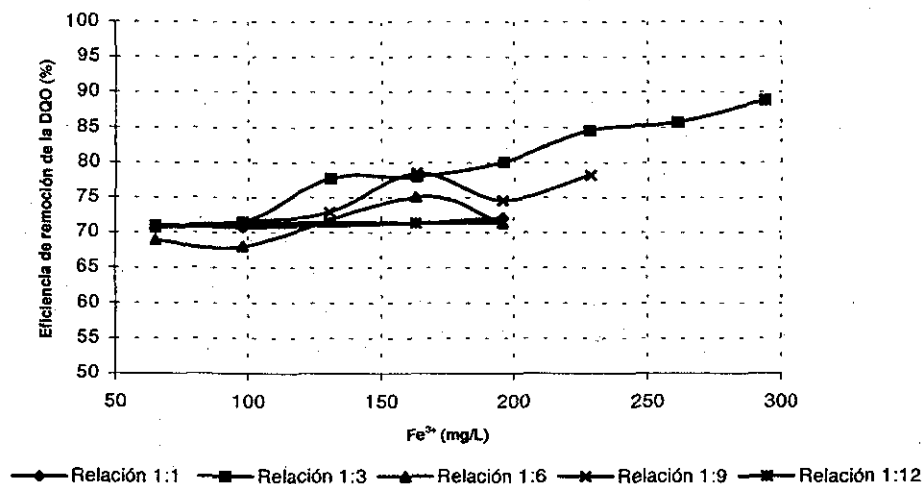


Fig 9. Efecto de la relación Fe^{3+}/H_2O_2 en la eficiencia de remoción de DQO a diferentes dosis de Fe^{3+} . (Condiciones de reacción: muestra diluida = 1/100, pH inicial = 12 ± 0.2 , temperatura = $21.7 \text{ }^\circ\text{C}$, agitación = 100 rpm en un minuto y 30 rpm en 30 min).

La figura 10 muestra las eficiencias de remoción de los fenoles totales con respecto a la relación Fe^{3+}/H_2O_2 . La relación 1:6 presentó la eficiencia de remoción más alta entre 83 y 85 %, seguida de la relación 1:3 con una tendencia hacia un valor constante para las diferentes dosis de Fe^{3+} .

Las relaciones 1:1, 1:9 y 1:12 presentan el mismo comportamiento. La respuesta al aplicar una dosis de Fe^{3+} entre 65.3 y 163.24 mg muestra un incremento, manteniéndose después de esta dosis una respuesta prácticamente constante.

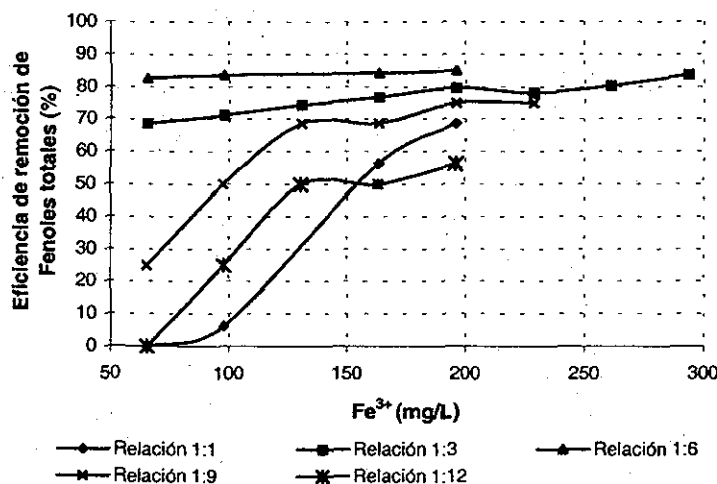


Fig. 10. Efecto de la relación Fe^{3+}/H_2O_2 en la eficiencia de remoción de los fenoles totales a diferentes dosis de Fe^{3+} . (Condiciones de reacción: muestra diluida = 1/100, pH inicial = 12 ± 0.2 , temperatura = $21.7 \text{ }^\circ\text{C}$, Tiempo de agitación = 100 rpm -1 min y 30 rpm - 30 min).

El efecto de la concentración del Fe^{3+} sobre el pH final de la reacción se muestra en la figura 11. Para cada una de las relaciones, el pH tiene una tendencia a decrecer mientras aumenta la concentración de Fe^{3+} , observándose un pequeño incremento en las relaciones 1:3, 1:6 y 1:9 a una concentración de Fe^{3+} de 195.89 mg/L. La disminución en el pH probablemente es debida a la liberación de protones por hidrólisis del Fe(II) producido (Gallard y De Laat, 2000), a la formación de ácidos carboxílicos de la descomposición de los compuestos fenólicos (Ellis, 1998) y al H_2SO_4 formado por la oxidación de sulfuros (Sheu y Weng, 2001).

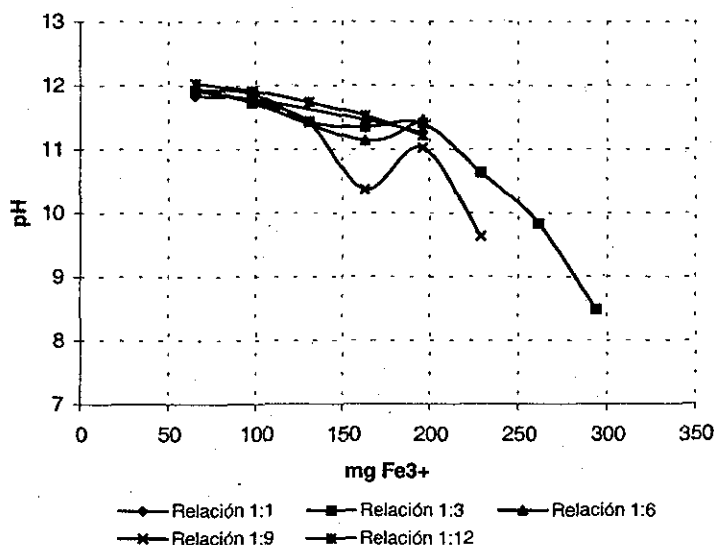


Fig. 11. Efecto de la relación $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ sobre el pH final de la reacción a diferentes dosis de Fe^{3+} . (Condiciones de reacción: muestra diluida = 1/100, pH inicial = 12 ± 0.2 , temperatura = 21.7°C , Tiempo de agitación = 100 rpm - min y 30 rpm - 30 min).

En lo que respecta a la formación del floculo para cada una de las pruebas (fotografías 1, 2, 3, 4, 5 y 6), las relaciones 1:3 y 1:9 presentan el mejor proceso de floculación, observándose un precipitado café que sedimenta; sin embargo, en la relación 1:9 existe mayor cantidad de partículas coloidales suspendidas. El color café se atribuye al proceso de descomposición de los compuestos orgánicos, siendo un indicador de la formación de complejos Fe-orgánicos, Eisenhauer, (1964). Las relaciones 1:1, 1:6 y 1:12 presentan precipitados de color azul y negro, de acuerdo a Berné y Cordonnier (1995), por la presencia del azul de prusia $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{4-}$ y del sulfuro de hierro, FeS , compuestos que son altamente solubles en agua.

La relación donde se obtuvo la mayor eficiencia remoción de DQO y Fenoles totales y el mejor proceso de coagulación-floculación fue la relación 1:3.

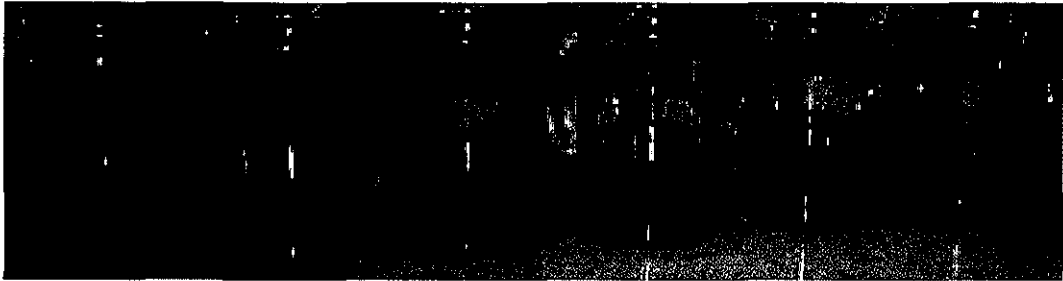


Foto No. 1. Prueba de jarras para la relación 1:1 en masa de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ a seis diferentes dosis de Fe^{3+}

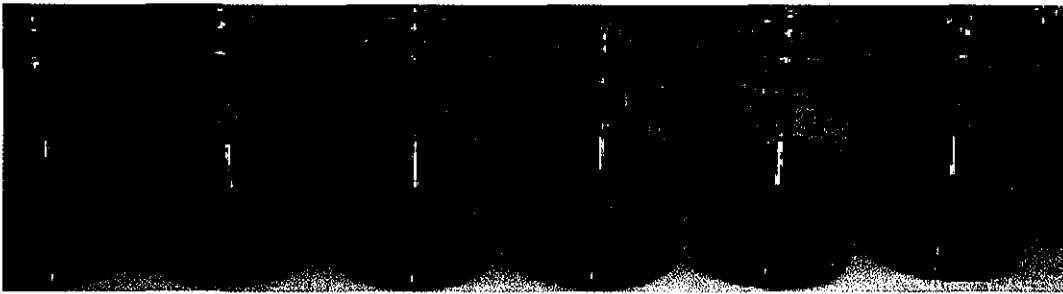


Foto No. 2. Prueba de jarras para la relación 1:3 en masa de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ a seis diferentes dosis de Fe^{3+}

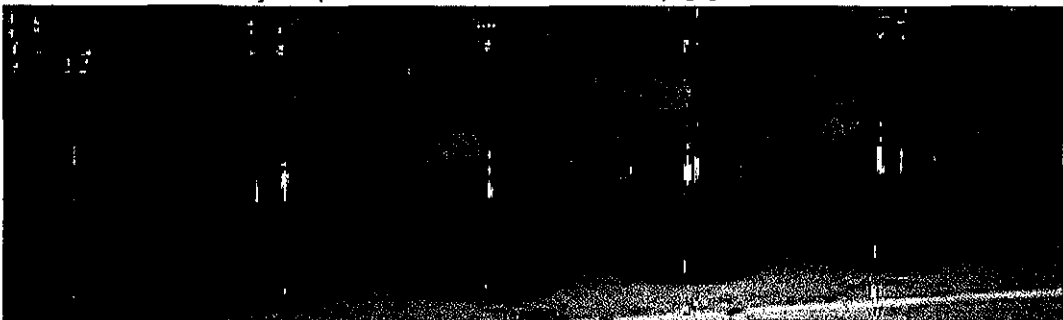


Foto No. 3. Prueba de jarras para la relación 1:6 en masa de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ a seis diferentes dosis de Fe^{3+}



Foto No. 4. Prueba de jarras para la relación 1:9 en masa de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ a seis diferentes dosis de Fe^{3+}

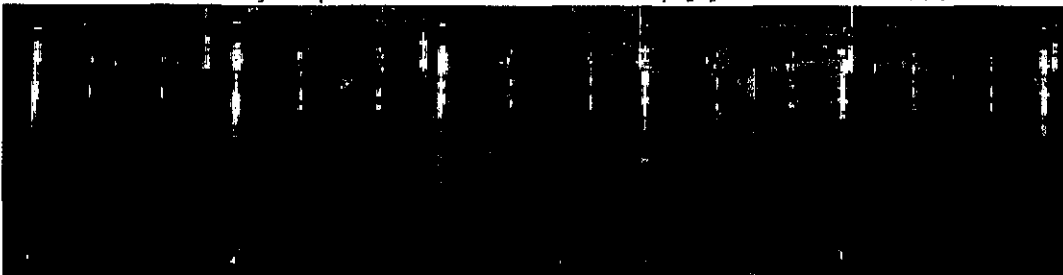


Foto No. 5. Prueba de jarras para la relación 1:12 en masa de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ a seis diferentes dosis de Fe^{3+}

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.3 EFECTO DE LA DOSIS DE H₂O₂

En este experimento se llevó a cabo la prueba de jarras para determinar la mejor dosis de H₂O₂ para la remoción de la DQO y de los fenoles totales utilizando la relación 1:3 en peso de Fe³⁺/H₂O₂.

El efecto de la concentración de H₂O₂ en la eficiencia de remoción de los compuestos fenólicos, de la DQO y del pH se muestra en la fig. 12. En este caso el comportamiento en las eficiencias de remoción de DQO y Fenoles totales es similar, observándose que a una dosis de H₂O₂ de 1200 mg se alcanza el mayor porcentaje de remoción de Fenoles totales y de DQO con un valor de 87.50% y 91% respectivamente, después de esta concentración, las eficiencias de remoción se mantienen constantes hasta 1800 mg de H₂O₂.

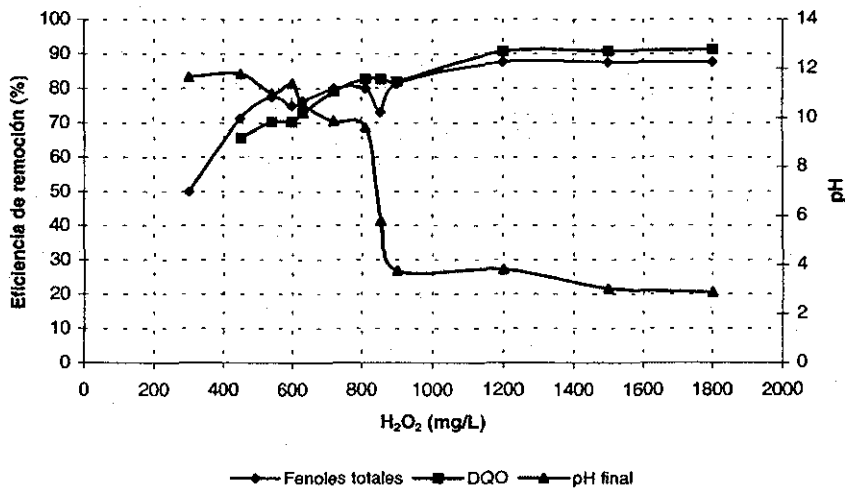


Fig. 12. Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno sobre la eficiencia de remoción de los Fenoles totales, DQO y pH. (Condiciones de reacción: muestra diluida 1/100, relación Fe³⁺/H₂O₂ = 1:3, pH = 12 ± 0.2, temperatura = 21.7 °C, Tiempo de agitación = 100 rpm -1 min y 30 rpm -30 min).

En el caso del pH final se observa un decremento significativo de 11.9 a 5.8 cuando se adicionan 855 mg de H₂O₂. Cuando la dosis adicionada es 900 mg, éste vuelve a decrecer drásticamente alcanzando un valor de 3.76 manteniéndose prácticamente constante para las tres últimas dosis de H₂O₂. Este comportamiento concuerda con las eficiencias de remoción de la DQO y de los Fenoles totales, debido a que se alcanza la mayor producción de ácidos carboxílicos.

La mejor dosis de H₂O₂ obtenida para este experimento fue de 855 mg/L, que corresponde a una relación H₂O₂/DQO de 0.15. La concentración final de fenoles totales obtenida fue de 430 mg/L y DQO de 160000 mg/L, lo que equivale a una eficiencia de remoción de 73% y 72% respectivamente y un pH final de 5.8.

5.4 EFECTO DE LA DILUCIÓN DE LA MUESTRA

En este experimento se llevó a cabo la prueba de jarras para determinar el comportamiento de la muestra a diferentes diluciones considerando una dosis de H_2O_2 constante a una relación 1:3 de Fe^{3+}/H_2O_2 . Como se muestran en la Fig. 13, mientras más diluida se encuentre la muestra, mayor es el incremento lineal de la eficiencia de remoción de los fenoles totales.

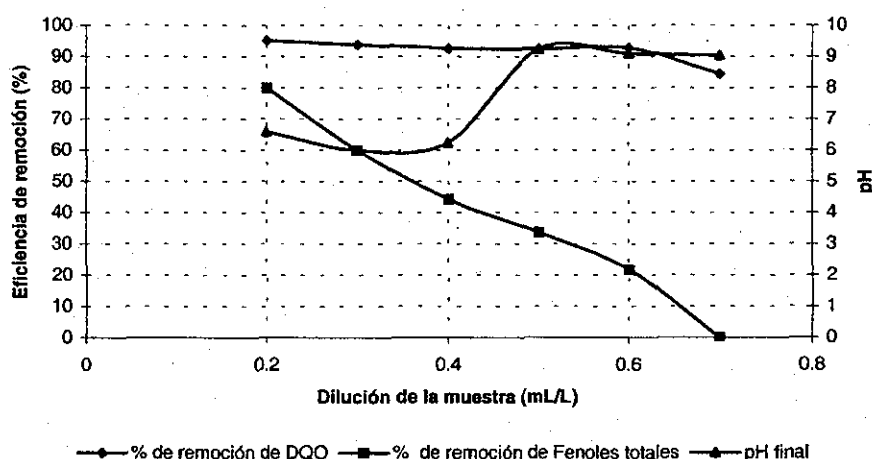


Fig. 13. Efecto de la dilución de la muestra sobre la eficiencia de remoción de los fenoles totales, DQO y pH final de la reacción. (Condiciones de reacción: Relación $Fe^{3+}/H_2O_2 = 1:3$, temperatura = $21.7\text{ }^{\circ}C$, Tiempo de agitación = 100 rpm - 1 min y 30 rpm - 30 min).

La eficiencia de remoción de la DQO se incrementa conforme la dilución de la muestra aumenta, alcanzando el mayor decremento a una dilución de 7×10^{-1} ; aún cuando se obtuvieron valores casi constantes entre 85 y 95% para las seis diluciones.

El pH final de la reacción tiende a disminuir conforme aumenta la dilución de la muestra, alcanzando un drástico descenso del pH a 6.25 con una dilución de 4×10^{-1} , después de la cual se mantiene prácticamente constante.

El experimento se repitió bajo las mismas condiciones con la muestra tres y los resultados se presentan en la fig. 14.

La eficiencia de remoción de la DQO aumenta linealmente conforme aumenta la dilución de la muestra. Para las muestras más diluidas, la eficiencia de remoción de los compuestos fenólicos es irregular y a partir de una dilución de 1×10^{-1} , se estabiliza y disminuye.

El pH final de la muestra se relaciona con la remoción de fenoles totales; mientras mayor es la remoción de éstos, menor es el pH.

Los mejores resultados de eficiencia de remoción de DQO (95 %) y fenoles totales (98 %), así como un pH final (9.8) se obtuvieron a una dilución de 1×10^{-1} .

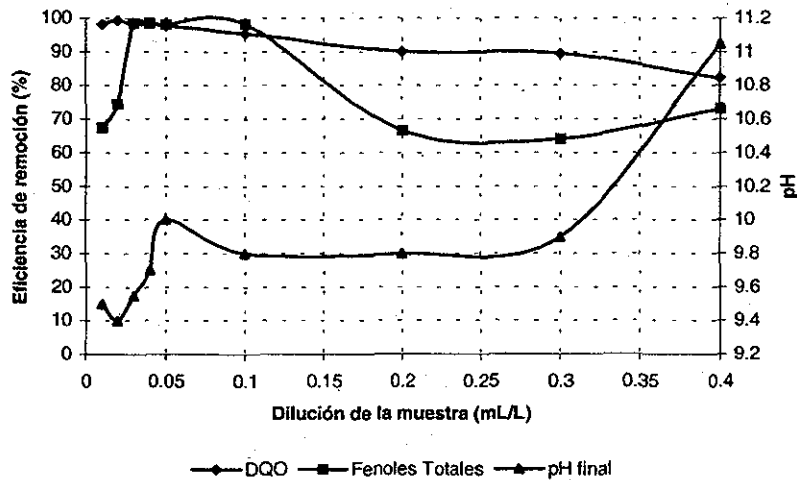


Fig. 14. Efecto de la dilución de la muestra sobre la eficiencia de remoción de la DQO, Fenoles Totales y pH. (Condiciones de reacción: relación $H_2O_2/Fe^{3+} = 1:3$, temperatura = $21.7^\circ C$, agitación rápida = 100 rpm - min y 30 rpm - 30 min).

5.5 EFECTO DEL PH INICIAL DE REACCIÓN

Las pruebas de tratabilidad se realizaron en el intervalo de pH de 2-12; es decir, sin modificar el pH de la sosa gastada, neutralizándola y en solución ácida.

La figura 15 muestra los efectos del pH sobre la reacción Fenton en la remoción de fenoles totales, DQO y en el pH final de la muestra.

Los resultados muestran que en el intervalo de pH 2.7 - 6 se alcanzaron las mayores eficiencias de remoción con valores entre 98 y 95 % para la DQO y de 99 y 97 % para fenoles totales. De acuerdo con Whan y Kyung-Yub (2000), el intervalo óptimo de pH de coagulación con el agente Fenton para obtener una máxima eficiencia de remoción de DQO de 45 % es de 3 a 6, eficiencia que representa una mínima diferencia con la reportada para el intervalo de pH de 6 a 9 que generalmente se reporta en la literatura.

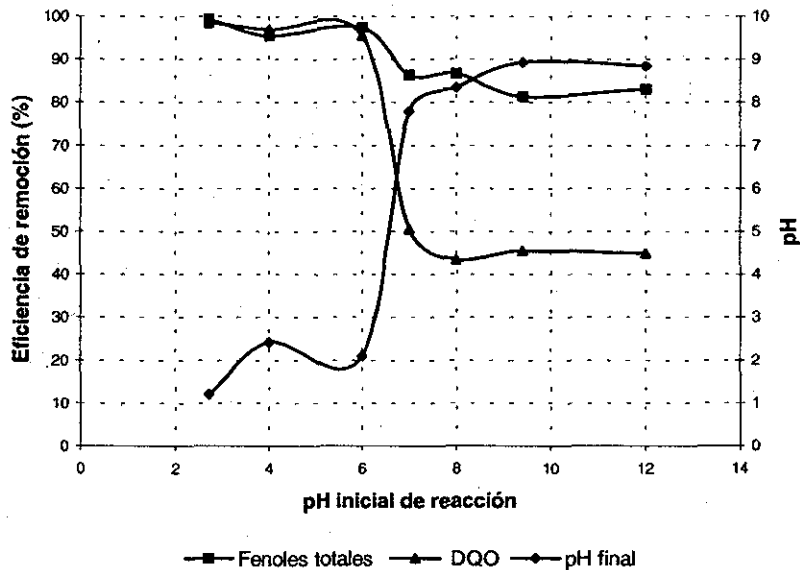


Fig. 15. Efecto del pH inicial de reacción sobre la eficiencia de remoción de la DQO, fenoles totales y pH final de la reacción. (Condiciones de reacción: $[\text{Fe}^{3+}] = 2850 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 8550.5 \text{ mg/L}$, temperatura = $21.7 \text{ }^\circ\text{C}$, agitación = $100 \text{ rpm} - 1 \text{ min}$ y $30 \text{ rpm} - 30 \text{ min}$)

El comportamiento de la eficiencia de remoción de DQO es casi constante a valores de pH superiores al pH de reacción de 7; sin embargo, la remoción aumenta rápidamente en un intervalo de pH de 6.9 a 5.9.

El H_2O_2 es mucho más estable a pH de 3-4 pero el intervalo de descomposición se incrementa rápidamente con el incremento de pH por arriba de 5. Para valores de pH superiores a 5, la eficiencia de remoción de la DQO se mantiene no solamente por la descomposición del H_2O_2 , sino también por reactivación del catalizador Fe debido a la formación de hidroxocomplejos. (Whan y Kyung-Yub, 2000).

El comportamiento de la eficiencia de remoción de los compuesto fenólicos, es similar al que ocurre con la DQO, excepto que la pendiente en el intervalo de pH de 6.9-7.9 es menor.

Para pH iniciales de reacción por debajo de 4 y por arriba de 7, el comportamiento del pH de la reacción se mantiene casi constante, observándose un rápido descenso del pH en un intervalo de 5.9 a 6.9, donde se encuentra la pendiente más pronunciada en los resultados de remoción.

En el intervalo de pH entre 2.7-6 se obtuvieron las mayores eficiencias de remoción manteniéndose casi constantes en este intervalo. Si se considera que se consume 3.2 mL/L de ácido sulfúrico para obtener un pH de 6 y 5 ml para llevar la muestra a pH de 2, el mejor pH de reacción es 6, debido a que representa menores costos por consumo de H_2SO_4 .

5.6 EFECTO DEL TIEMPO DE AGITACIÓN

Las fig. 16 y 17 muestran el efecto del tiempo de agitación sobre la eficiencia de remoción de DQO, de los fenoles totales y del pH final de la muestra para dos diferentes valores iniciales de pH de reacción: 7.1 y 6.5.

La tendencia en la eficiencia de remoción es prácticamente constante desde los 30 min de agitación, resultados que concuerdan con los presentados por Sheu y Weng, (2001). En esta prueba se obtuvieron eficiencias de remoción de la DQO de 81 y 99 % para 7.1 y 6.5 de pH respectivamente y una eficiencia de remoción de fenoles totales de 99.9 % para ambos valores de pH.

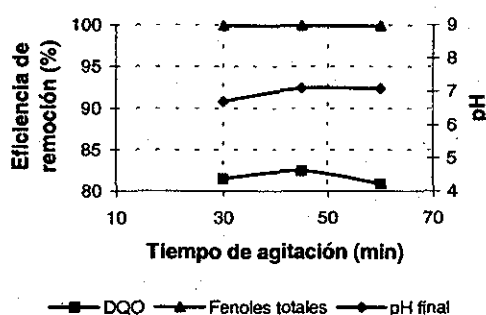


Fig. 16. Efecto del tiempo de agitación sobre la eficiencia de remoción de DQO, fenoles totales y pH final de la reacción. (Condiciones de reacción: $[\text{Fe}^{3+}] = 2850 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 8550 \text{ mg/L}$, pH = 7.1, temperatura = 21.7 °C).

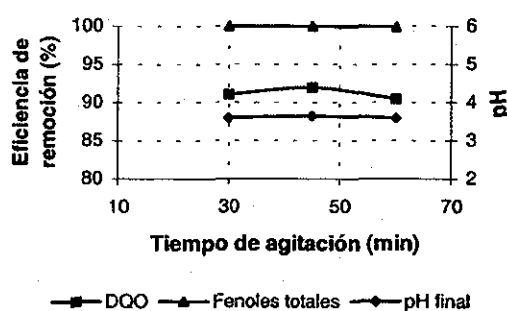


Fig. 17. Efecto del tiempo de agitación sobre la eficiencia de remoción de la DQO, de los fenoles totales y del pH final de la reacción. (Condiciones de reacción: $[\text{Fe}^{3+}] = 2850 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 8550 \text{ mg/L}$, pH = 6.5, temperatura = 21.7 °C).

5.7 SULFUROS Y MERCAPTUROS

Entre los análisis realizados a las muestras de sosas gastadas tratadas, se determinaron adicionalmente sulfuros totales y mercapturos, excepto en el experimento del efecto del tiempo de reacción, donde se determinaron tiofenoles. Estos resultados se muestran en las figuras 18, 19, 20, 21, 22 y 23.

SEMS CON
FALLA DE ORIGEN

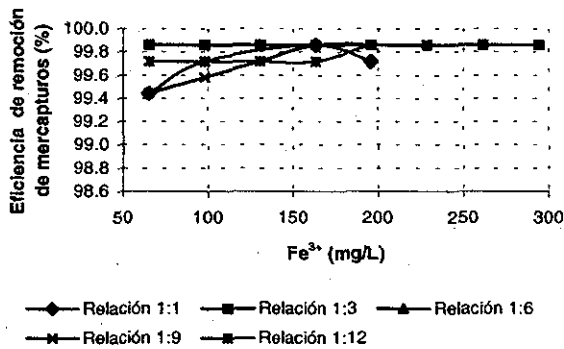


Fig. 18. Efecto de la relación Fe³⁺/H₂O₂ en la eficiencia de remoción de mercapturos a diferentes dosis de Fe³⁺.

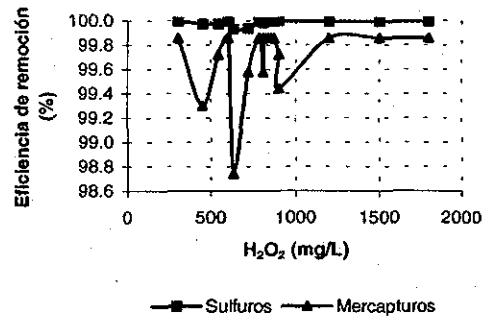


Fig. 19. Efecto de la dosis de H₂O₂ sobre la eficiencia de remoción de sulfuros y mercapturos.

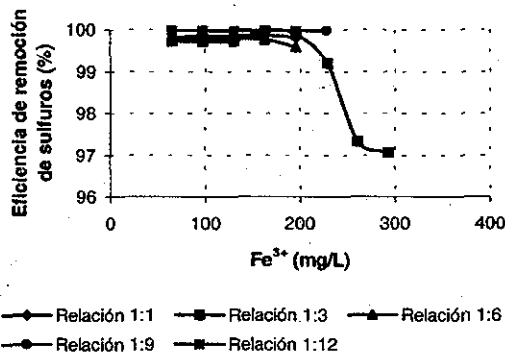


Fig. 20. Efecto de la relación Fe³⁺/H₂O₂ en la eficiencia de remoción de sulfuros a diferentes dosis de Fe³⁺.

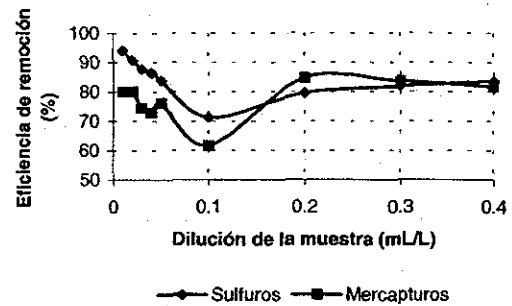


Fig. 21. Efecto de la dilución de la muestra sobre la eficiencia de remoción de sulfuros y mercapturos.

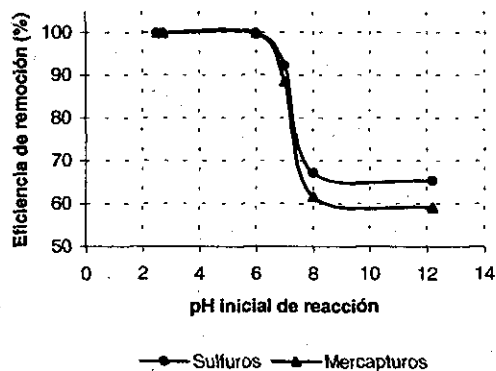


Fig. 22. Efecto del pH inicial de reacción sobre la eficiencia de remoción de sulfuros y mercapturos.

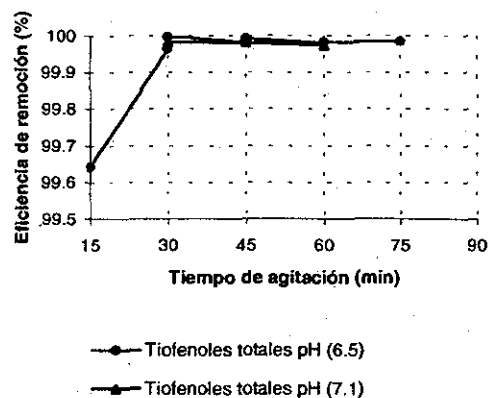


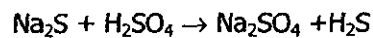
Fig. 23. Efecto del tiempo de agitación sobre la eficiencia de remoción de sulfuros y mercapturos.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Como se observa en la figura 18 y 20 para todas las relaciones en cada una de las diferentes dosis de Fe^{3+} , se alcanzan eficiencias de 99 %. En el caso de sulfuros y para la relación 1:3, después de la dosis de hierro de 196 mg/L se observa un descenso en las eficiencia de remoción disminuyendo hasta 97% en la última dosis de hierro de 2937 mg/L.

El efecto de la dosis de peróxido sobre la eficiencia de remoción de ambos compuestos sigue el mismo comportamiento que en el primer experimento. Se obtienen eficiencias de remoción de 99% desde la primera dosis de peróxido utilizada. Por otra parte, el efecto de la dilución de la muestra presenta una tendencia similar para ambos compuestos, observándose un descenso en las eficiencias de remoción a una dilución 1×10^{-1} .

En lo que respecta al efecto del pH sobre la reacción Fenton, éste es similar al comportamiento de la DQO. Trabajando a valores de pH bajos se reduce la DQO, debido a que al neutralizar la sosa, los sulfuros de sodio (Na_2S) se transforman a sulfatos de sodio (Na_2SO_4), como se observa en la siguiente reacción:



La DQO de la sosa neutralizada dependerá entonces de la eficiencia de separación de los fenoles y los ácidos nafténicos y de su remoción del efluente.

Con respecto al tiempo de reacción, a partir de 30 min de agitación se obtiene las mayores eficiencia de remoción.

5.8 CONDICIONES EXPERIMENTALES Y EFICIENCIAS DE REMOCIÓN DEL PROCESO FENTON

Las condiciones del proceso Fenton que arrojan los mejores resultados en las eficiencias de remoción para la muestra 3 se presenta en el cuadro 23.

Cuadro 23. Condiciones del proceso Fenton para la remoción de compuestos fenólicos y DQO.

Relación $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$	1:3
Dosis de Fe^{3+}	2850 mg/L
Dosis de H_2O_2	8550 mg/L
pH	6
Tiempo de agitación	30 min
Dilución de la sosa gastada	1×10^{-1}

La eficiencia de remoción para la DQO fue de 95%, obteniéndose un residual de 15000 mg/L, la eficiencia de remoción en fenoles totales fue 98%, lo que equivale a una concentración final de 130 mg/L y eficiencias de remoción de casi el 100% en sulfuros y mercapturos, es decir, concentraciones finales de < 1 mg/Kg, el pH del efluente fue de 2.1 y los sólidos sedimentables obtenidos fueron de 76 ml/L.

Sheu y Weng (2001), reportan eficiencias de remoción de DQO de 99.5% en un tratamiento por neutralización y reacción Fenton de las sosas gastadas provenientes de una planta de olefinas bajo las siguientes condiciones: pH = 2, tiempo de reacción = 50 min, Fe^{2+} = 100 mg/L, relación estequiométrica de H_2O_2 /DQO = 1.1, comparando estos resultados con los presentados en este trabajo, se observa que las concentraciones de DQO de la planta de olefinas son de 30000 a 45000 mg/L, y la concentración de fenoles de 300 mg/L, 15 veces menos que la concentración que se reporta en la refinería Miguel Hidalgo (335 800 – 580 000 mg/L); es decir, la relación H_2O_2 /DQO = 0.03 que se utilizó en este trabajo para la muestra 3, es más baja que la reportada por Sheu y Weng, lo que equivale a una dosis menor de peróxido de hidrógeno por mg de DQO.

En otro estudio Whan y Kyung-Yub (2000), reportan 45% como la máxima eficiencia de remoción de DQO por oxidación con H_2O_2 , en un intervalo óptimo de pH para la reacción Fenton de 3 a 6 y una concentración de sulfato ferroso de 500 mg/L para una muestra con 1500 mg/L de DQO inicial. Whan y Kyung-Yub concluyen que a concentraciones superiores a ésta no hay incremento en la eficiencia de remoción de la DQO y la dosis óptima se deberá determinar considerando el capital y los costos de operación.

De lo anterior se observa, que bajo las condiciones experimentales que se obtuvieron en este trabajo: pH de 6 y una relación de oxidante - materia orgánica de 0.25, a una dilución 1×10^{-1} de la corriente, se pueden obtener altas eficiencias de remoción, aún cuando las concentraciones de contaminantes (DQO y fenoles totales) se encuentren arriba de las reportadas por Sheu y Weng (2001) y Whan y Kyung-Yub (2000).

5.9 RESULTADOS DEL MODELO DE SUPERFICIE RESPUESTA

Los modelos que representan la eficiencia de remoción de la DQO y de los fenoles totales, así como el efecto de las variables sobre el pH final de la muestra se presentan en las ecuaciones (1), (2) y (3), los coeficientes de cada uno de estos modelos se ajustaron con una significancia de 0.15.

Ec.	Parámetro	Ecuación del modelo
(1)	% de remoción DQO	$Y = 83.99 + 0.000897X_3X_5 - 0.00029X_2X_5 - 0.024X_4X_6$
(2)	% de remoción Fenoles totales	$Y = 87.03 + 5.72X_6 - 0.00000008X_2X_3 + 0.00228X_3X_5 - 0.000748X_2X_5 - 0.566X_4X_6$
(3)	pH final	$Y = -7.907 + 1.458X_4 - 0.0000536X_3X_4X_6 + 0.00019X_2X_6 + 0.0026X_6X_5$

Donde:

- x_1 = Relación en peso $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$
 x_2 = Dosis de H_2O_2 en mg/L
 x_3 = Dosis de Fe^{3+} en mg/L
 x_4 = pH inicial
 x_5 = Tiempo de agitación en min
 x_6 = Relación en peso DQO/ H_2O_2

El modelo se probó para todas las condiciones experimentales que se realizaron en las cinco corridas, obteniéndose las mejores eficiencias de remoción, bajo las condiciones presentadas en el cuadro no. 24.

Cuadro 24. Condiciones óptimas del proceso Fenton obtenidas con los modelos.

Relación en masa $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$	1:3
Dosis de H_2O_2 mg/L	8550
Dosis de Fe^{3+} mg/L	2850
Dilución de la muestra (mL/L)	1×10^{-1}
pH	6.55
Tiempo de agitación (min)	60
Relación en peso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$	0.25

Los resultados teóricos que se obtuvieron bajo estas condiciones fueron: 88 % de remoción de DQO, 99% de fenoles totales y un pH final del efluente de 4.57.

6. CONCLUSIONES

De la evaluación de las pruebas de tratabilidad se concluye lo siguiente:

- El aumento de la remoción de la DQO se relaciona más con el incremento de la dosis de Fe^{3+} que con la dosis de H_2O_2 , demostrándose que la remoción por coagulación, es mayor que por oxidación.
- La DQO se reduce con pH menores a 6 debido a que al neutralizar la sosa, los sulfuros se transforman a sulfatos, así que la eficiencia de remoción de la DQO depende de la separación de los fenoles y los ácidos nafténicos del efluente.
- El tratamiento debe llevarse a cabo con la dilución del efluente debido que la reacción de oxidación es violenta.
- La eficiencia de remoción tiende a ser constante a partir de los 30 min de agitación.

Las eficiencias de remoción y las concentraciones residuales obtenidas bajo las siguientes condiciones experimentales: pH = 6, dosis de Fe^{3+} = 2850 mg/L, dosis de H_2O_2 = 8550 mg/L, tiempo de agitación = 30 min y relación DQO/ H_2O_2 en peso = 0.25 a una dilución 1×10^{-1} mL/L, fueron:

- Eficiencia de remoción de DQO de 95%, que representa una concentración de DQO residual de 15000 mg/L.
- Eficiencia de remoción de fenoles totales de 98%, equivalente a un contenido final de 130 mg/L.
- Eficiencias de remoción de 100% en los compuestos de azufre, es decir, concentraciones menor a 1mg/Kg en el efluente final.

Recomendaciones:

Para que el tratamiento propuesto funcione con las eficiencias obtenidas es necesario considerar un periodo de almacenamiento de 24 hrs para asegurar un efluente con características homogéneas, así como separar por flotación compuestos como: aceites, gasolinas, turbosinas y diesel que pudiera contener el efluente, antes de aplicar el tratamiento.

Realizar un estudio económico y de factibilidad del proceso, con el fin de compararlo con los procesos actualmente utilizados. (Cap. 3, pag 23), mediante el diseño y construcción de una planta piloto.

Llevar a cabo un estudio sobre la posibilidad de diluir las sosas gastadas con aguas amargas que se generan en gran cantidad en la refinería, y que son un efluente con características favorables al tratamiento (pH ácido). Asimismo, se propone realizar un estudio para la optimización de este tratamiento, con las condiciones límite obtenidas en la regresión multivariable.

7. BIBLIOGRAFÍA

APHA, AWWA, WEF. 1995. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th ed. American Public Health Association, Washington, D. C.

Benfield, L. D., Judieins, J. F. and Weand, B. L. 1982. Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment. Ed. Prentice Hall Inc. Englewood Clieffs, N. Y. pp 191-236.

Berné, F. and Cordonnier J. 1995. Industrial Water Treatment. Refining Petrochemicals and Gas Processing Techniques. Ed. Gulf Publishing Company.

Beychok, Milton R. 1967. Aqueous Wastes from Petroleum and Petrochemical Plants. Ed. John Wiley and Sons. pp 58-67.

Büyüksönmez, Fatih, T. F. Hess, R. L. Crawford and R. J. Watts. 1998. Toxic Effects of Modified Fenton Reactions on *Xanthobacter Flavus* FB71. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 64, No. 10. pp 3759-3764.

Comisión Nacional del Agua. (2001). Programa Nacional Hidráulico 2001 – 2006.

Culp, G. L. Chemical Treatment of Raw Sewage. 1967. Water and Wastewater Engineering, Vol. 4. No. 7. pp 54-57 y 61-63.

Chin, K. K. 1994 Evaluation of Treatment Efficiency of Processes for Petroleum Refinery Wastewater. Wat, Sci. Tech. Vol. 29, No. 8, pp.47-50.

Desbos, G.; Laplace, C. and Rogalla, F. 1990. Extended Coagulation for Reagent and Space Savings with Wastewater Lamella Settling. In Chemical Water and Wastewater Treatment Proceedings of the 4th Gothenburg Symposium. Edition H. H. Hahn and R. Klute. Berlin, Springer. Verlag. pp 139-150.

Eckenfelder W. W. 1988. Treatment of Petrochemical Wastewater – The State of the Art. Wat. Sci. Tech. Vol. 20 No. 10, pp 1-12.

Eckenfelder Jr. W. W. and A. J. Englande Jr. 1996. Chemical/Petrochemical Wastewater Management - Past Present and Future. Wat. Sci. Tech. Vol. 34 No. 10, pp 1-7.

Eisenhauer H. R. 1964. Oxidation of phenolic wastes. J. WPCF 36, pp 1117-1127.

Ellis, C. E. 1998. Wet Air Oxidation on Refinery Spent Caustic. Environmental Progress. Vol. 17, No. 1, pp. 28-30.

Fetting, J. H. Ratnaweera and H. Odegaard. 1990. Synthetic Organic Polymers as Primary Coagulants in Wastewater Treatment Water Supply, Vol. 8. Jonkoping, pp 19-26.

Flaherty K. A. and Huang, C. P. 1992. Continuous Flow Applications of Fenton's Reagent for Treatment of Refractory Wastewaters. In Chemical Oxidation. Technologies for the Nineties, Vol. 2, Edited by Wesley W. Eckenfelder; A. R. Bowers, J. A. Roth. 1994, Ed. Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster, Pennsylvania.

Galil, N., Rebhun, M and Brayer Y. 1988. Disturbances and Inhibition in Biological Treatment of Wasterwater from an Integrated Refinery. Wat. Sci. Tech. Vol. 20, No. 10, pp 21-29.

Gallard, H and De Laat. 2000. Kinetic Modelling of Fe(III)/H₂O₂ Oxidation Reactios in Dilute Aqueous Solution Using Atrazine as Model Organic Compound. Wat. Res. Vol. 34, No. 12. pp 3107-3116.

Grigoropoulou, H. and Philippopoulos, C. 1997. Homogeneous Oxidation of Phenols in Aqueous Solution with Hydrogen Peroxide and Ferric Ions. Wat. Sci. Tech. Vol. 36, No. 2-3. pp 151-154.

Grover, R. and Gomaa, H. M. 1993. Proven technologies manage olefin plant's spent caustic. Hydrocarbon Processing. Sep 1993, pp 61-70.

Hamoda, M. F. and Al-Haddad A. A. 1988. Treatment of Petroleum Refinery Effluents in a Fixed-Film Reactor. Wat. Sci. Tech. Vol. 20 No. 10, pp 131-140.

Hasbach, Ann. 1996. H₂O₂ Cuts Haz Waste Disposal Cost for Refinery. Pollution Engineering. Nov 01, 1996.

Instituto Mexicano del Petróleo. 1986. Datos de proceso. Informe Técnico.

Instituto Mexicano del Petróleo. 1997. Proyecto EOE-8238. Muestreo y análisis de las corrientes de sosas gastadas generadas en la Refinería de Tula, Hgo. Informe Técnico Final Preliminar.

Instituto Mexicano del Petróleo. 1992. Proyecto EAO-0264. Desarrollo de la tecnología IMP para el tratamiento de las sosas gastadas generadas en las diferentes refinerías de Petróleos Mexicanos. Subdirección General de Tecnología de Transformación Industrial.

Jagushte, M. V. and Mahajani, V. V. 1999. Insight into spent caustic treatment: on wet oxidation of thiosulfate to sulfate. *Journal of Chemical and Biotechnology*. 74:437-444.

PEMEX. 1992. Monografía de la Refinería de Tula, Hidalgo.

Ravikumar, J. X. and Gurol M. D. 1994. Fenton's Reagent as a Chemical Oxidant for Soil Contaminants. In *Chemical Oxidation. Technologies for the Nineties, Vol. 2*, Edited by Wesley W. Eckenfelder; A. R. Bowers, J. A. Roth, Ed. Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster, Pennsylvania.

SAS Institute Inc., SAS system for Regression, 1991. 2a ed., Cary, NC: SAS Institute Inc., pp 210.

Sheu, Shih-Hsiung and Weng, Hung-Shan. 2001. Treatment of Olefin Plant Spent Caustic by Combination of Neutralization and Fenton Reaction. *Wat Res.* Vol. 35, No. 8, pp. 2017-2021.

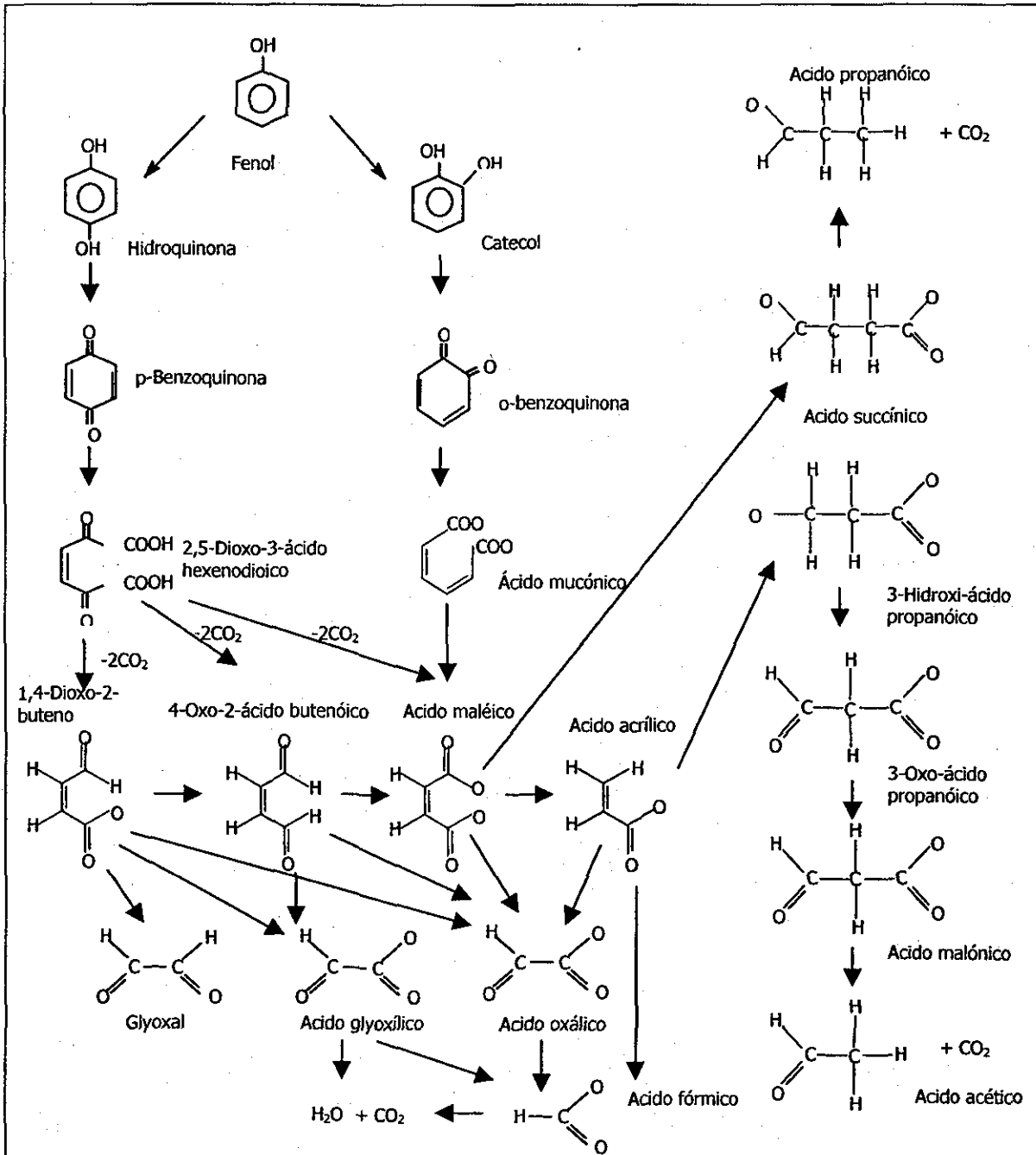
Stumm, W. and O'Melia C. 1968. Stoichiometry of Coagulation S. *AWWA*. Vo. 60 (num 5), pp 514-539.

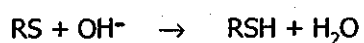
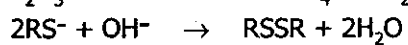
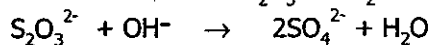
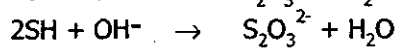
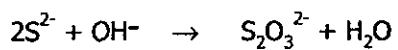
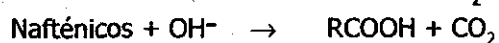
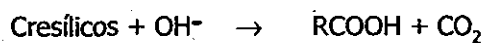
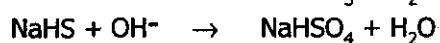
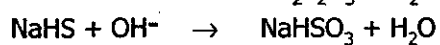
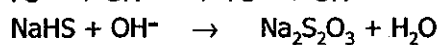
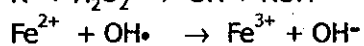
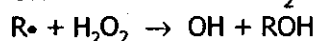
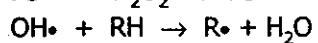
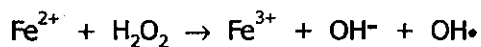
Tarver, M. L., Castrantas, H. M., Weibel, A. T and Fagan, M. R. 1992. TOC Reduction in Petroleum Process Water with Hydrogen Peroxide. In *Chemical Oxidation. Technologies for the Nineties, Vol. 2*, Edited by Wesley W. Eckenfelder; A. R. Bowers, J. A. Roth. 1994, Ed. Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster, Pennsylvania.

Walling, Cheves and Goosen André. 1973. Mechanism of the Ferric Ion Catalyzed Descomposition of Hydrogen Peroxide. Effect of Organic Substrates. *Journal of the American Chemical Society*. 95:9, pp 2987-2991.

Whan, Kang Yun and Kyung-Yub Hwang. 2000. Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process. *Wat. Res.* Vol. 34, No. 10. pp 2786-2790.

Mecanismo de oxidación del fenol en solución acuosa:



Reacciones de oxidación con el agente Fenton de los compuestos de las sosas gastadas:


Determinación de fenoles y tiofenoles en productos de petróleo por espectrometría Método UOP 262-59

Alcance

Este método en primer lugar fue implementado para la determinación cuantitativa de fenoles y tiofenoles en gasolina y en productos cáusticos de refinerías.

Los fenoles consisten en una mezcla de fenoles, cresoles y xilenoles. Tiofenoles denota el análogo de compuestos de azufre.

El procedimiento puede ser aplicado como una prueba control para análisis de las fracciones de petróleo de alto punto de ebullición, tales como kerosinas y aceites de horno. Para esas fracciones los resultados son consistentemente más bajos que los valores actuales a menos que se haya hecho una calibración adicional.

Resumen del método

Los fenoles y tiofenoles son extraídos de la fracción de petróleo con una solución de NaOH al 10%. El espectro de absorción ultravioleta de la extracción cáustica es después registrada.

Una técnica de línea-base es usada para compensar el fondo de la absorción de la muestra.

La calibración en una forma similar con las soluciones conocidas y la aplicación de la Ley de Beer permite el cálculo del por ciento en peso de fenoles y el por ciento en peso de tiofenoles.

En presencia de concentraciones excesivas de mercaptanos, únicamente la suma de fenoles y tiofenoles puede ser determinada directamente. Sin embargo; un valor exacto para tiofenoles puede ser obtenido de la modificación del procedimiento descrito, involucrando la absorción de la muestra en sílica gel seguido por la elución selectiva de los tiofenoles.

El procedimiento para los productos cáusticos de la refinería y de los ácidos cresílicos del crudo es idéntico al de las fracciones de petróleo excepto que el paso de la extracción es omitido.

Equipo

- Espectrofotómetro UV, Beckman Modelo DU con accesorios.
- Celdas de absorción de 1 cm.
- Embudo de separación de 125 ml con tapón de vidrio.
- Pipetas de 1, 2, 5 y 25 ml.
- Matraces volumétricos con tapón de vidrio de 10, 25 y 50 ml.
- Columna de cromatografía de ½' de DI, 5' de largo, reducida en la punta a ¼'.

Reactivos

Solución de NaOH al 10%

Solución de NaOH al 0.4% (Diluir 1 ml de NaOH al 10% en un matraz aforado de 25 ml).

Silica gel de 100-200 mesh.

Estandarización

Usar el promedio de absorptividades dadas en la tabla de abajo para longitudes de onda de 265m μ (máxima absorción de tiofenoles) y 290 m μ (máxima absorción del fenol).

Cada valor de absorptividad es el promedio de las absorbancias (-log transmitancia) de fenoles típicos del petróleo y tiofenoles como medida en una celda de 1 cm a una concentración de 1 g/L en solución de NaOH al 0.4%.

Absorptividades (L/gcm) para la determinación de fenoles y tiofenoles

Compuesto	A (265m [*])
Fenoles	6,88
Tiofenoles	118.5

Las absorptividades dadas fueron determinadas particularmente para análisis de gasolinas y para productos cáusticos de refinerías usados en el tratamiento de gasolinas. Para fracciones de petróleo de altos puntos de ebullición estas absorptividades darán resultados más bajos que los valores actuales. Sin embargo, porque los resultados son consistentes para una fracción dada, el método es aún útil como una prueba control. Donde se requiere mayor exactitud, una calibración precisa puede ser realizada por aislamiento de fenoles y tiofenoles.

Procedimiento general

- Tomar 25 ml de muestra con densidad conocida en un embudo de separación de 125 ml.
- Adicionar 5 ml de NaOH al 10% y agitar vigorosamente.
- Permitir la separación de las fases y eliminar la porción de solución cáustica.
- Diluir 1 ml de esa solución con agua hasta 25 ml. La dilución resultante contiene el mínimo requerido de concentración de NaOH al 0.4%.
- Llenar una celda de absorción de 1 cm con la solución diluida y medir las absorbancias a A^{350} , A^{325} , A^{290} , y A^{265} . La celda del blanco se llena con la solución de NaOH al 0.4%.
- Si la absorbancia es mayor que 1.0 a 290 ó a 265 m μ , hacer diluciones sucesivas como se requiera. La solución final deberá tener una concentración mínima de 0.4% de NaOH.
- Si la absorbancia es menor que 0.2, diluir una alícuota grande del extracto cáustico original. Si es necesario usar un matraz de 10 ml en lugar de uno de 25 ml.
- El resultado de NaOH alto (>0.4%) no afecta significativamente la absorbancia. Sin embargo, se deben limpiar las celdas de absorción inmediatamente después de usarla para evitar un ataque químico.

Procedimientos especiales

Gasolinas con alto contenido de mercaptanos

Si el rango de a^{238}/a^{290} es mayor a 4, seguir con el procedimiento siguiente:

- Primero calcule el porcentaje en peso de fenoles más tiofenoles con la siguiente ecuación:

$$\text{Wt-\% (fenoles + tiofenoles)} = 4.42 a^{290}$$
- Después determine solo el contenido de tiofenoles. Pasar 25 ml de la muestra a través de una columna de cromatografía de 1/2" de diámetro empacada con sílica gel con una altura de 3'.
- Eluir con 25 ml de benceno para remover los tiofenoles y mercaptanos.
- Extraer esta solución de benceno con 5 ml de NaOH al 10 % en un embudo de separación de 50 ml.
- Permitir la separación de fases y apartar una porción de la solución cáustica.
- Diluir 1 ml de esta solución con agua exactamente 25 ml.
- Medir A^{290} , A^{325} , A^{350} y calcular a^{290} . Como se describe en el procedimiento general.
- Determine la concentración de tiofenoles con la siguiente ecuación:

$$\text{Wt-\% tiofenoles} = 5.30 a^{290}$$
- Para determinar la concentración de fenoles restar este valor de por ciento en peso de tiofenoles (Wt-%) del valor de arriba de Wt-% (fenoles + tiofenoles).

Cáusticos de refinería y ac. cresílicos del crudo

- Pesar 20-30 mg de muestra en un matraz volumétrico de 50 ml y diluir hasta la marca con NaOH al 10%.
- Diluir esta solución con sosa al 0.4% para medir la absorbancia de 265 y 290 m μ dentro de un rango de 0.2 a 0.8 para una celda de absorción de 1 cm.
- Después medir la absorbancia a 350, 325 y 238mm.

Análisis potenciométrico para soluciones cáusticas usadas de refinerías. Método UOP 209

Alcance

Este método determina base fuertes, bases débiles (sosa gastada) y alcalinidad total de soluciones cáusticas usadas en refinerías. También incluye, una titulación para determinar la concentración de azufre presente tanto en sulfuros de sodio como en mercapturos de sodio.

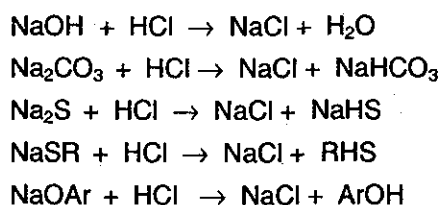
El método es aplicable tanto para prelavado de sosa como la sosa circulante en el proceso MEROX.

El procedimiento potenciométrico puede ser el más exacto para usarse como forma de distinguir entre bases fuertes, por ejemplo fenolato de sodio e hidróxido de sodio. Se dispone también del método UOP 210, "Análisis de soluciones cáusticas-indicador doble" para una prueba conveniente no rigurosa para el control de una planta de soluciones cáusticas de refinerías usadas para remover sulfuros de hidrógeno, mercaptanos y cierto ácidos débiles derivados de los productos del petróleo.

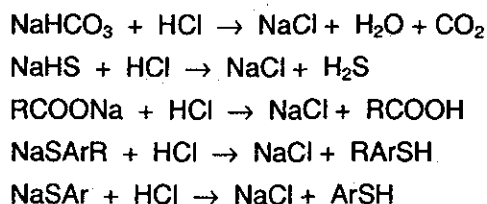
Resumen del método

Las bases fuertes, bases débiles y alcalinidad total se determinan por titulación con un estándar ácido usando un procedimiento potenciométrico.

La titulación de las bases fuertes en un punto en el que el rango de pH va de 9 a 6, incluye hidróxido de sodio, un aparte de carbonato de sodio, alquil mercapturo de sodio y fenolatos de sodio:



La titulación de las bases débiles con un pH de aproximadamente 6 a un valor final de pH en un rango que va de 4 a 3 incluye bicarbonato de sodio, bisulfuro de sodio, naftenos de sodio y tiofenolatos de sodio (aryl mercapturo de sodio):



Las sales de ácidos fuertes, tales como cloruro de sodio, sulfato de sodio, tiosulfato de sodio y alcanos sulfonados de sodio, no son básicas y no se titulan.

La diferencia entre la base total (bases fuertes + bases débiles) determinadas por titulación y la concentración básica indicada por la densidad relativa, no son tituladas por la presencia de sales de sodio.

Una segunda titulación potenciométrica se emplea para determinar la concentración de azufre presente como sulfuro de sodio y mercapturo de sodio usando una solución estándar de nitrato de plata alcohólica como titulante.

Aparatos

Vaso electrolítico, extra grande de 250 ml.

Bureta, 50 ml.

Electrodo una combinación de electrodo de vidrio-calomel, baja sodio.

Electrodo de vidrio.

Electrodo indicador de sulfuro de plata – plata Beckman No. 1265 o equivalente.

Matraz Erlenmeyer de 500 ml.

Matraz volumétrico de 250 y 500 ml.

Medidor de pH de lectura continua equipado con escalas de pH y emf.

Pipetas de 5, 10, 25 y 50 ml.

Reactivos y materiales

Todos los reactivos se sujetaran de acuerdo a las especificaciones establecidas por el Comité sobre Reactivos Analíticos de la Sociedad Americana de Química.

Cuando tales especificaciones existan, a menos que otra cosa se especifique, las referencias para el agua son desionizada o destilada, las referencias no calificadas para soluciones se refieren a soluciones acuosas.

Hidróxido de amonio aproximadamente 1.0 N.

Hidróxido de amonio concentrado.

Acido clorhídrico 0.1 N estandarizada a 0.0001 N.

Alcohol isopropílico libre de oxígeno, purgar el contenido de una botella recientemente abierta, con nitrógeno por espacio de una hora y almacenarla en nitrógeno.

Cilindro de nitrógeno con válvula de reducción.

Nitrato de plata alcohólica 0.01 N estandarizada a 0.0001 N.

Hidróxido de sodio de 1.0 N a 5 N aproximadamente, removerlo con nitrógeno.

Sulfuro de sodio, $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Solvente de titulación, libre de oxígeno, volúmenes iguales de alcohol isopropílico purgado con nitrógeno e hidróxido de sodio 1N. Agregar 1% de volumen de hidróxido de amonio concentrado, almacene bajo atmósfera de nitrógeno.

Procedimiento

Determinación de la alcalinidad

Pipetear 10 ml de la muestra de solución cáustica usada, en un matraz volumétrico de 500 ml, diluya hasta la marca con agua y mezcle el contenido del matraz.

Pipetear una alícuota de 10 ml de muestra en un vaso electrolítico de titulación de 250 ml. Adicionar aproximadamente 100 ml de agua, titule con ácido clorhídrico 0.1 N y use la combinación de electrodos vidrio-calomel.

Se puede observar más de una inflexión en la curva de titulación. El valor final para cualquier inflexión se toma donde $\Delta\text{pH}/\Delta\text{ml}$ es un máximo, es decir, donde el cambio en el pH por unidad de titulante agregado es el más grande. El primer cambio de pendiente en un pH en el intervalo de 9 a 6, representa las bases fuertes, incluyendo todo el hidróxido de sodio libre, fenolato de sodio, una parte de carbonato de sodio y una parte de sulfuro de sodio presente. El cambio de pendiente en un pH en el intervalo de 4 a 3, representa el remate del carbonato y el sulfuro más otras bases débiles. Calcúlese la base fuerte usando el cambio de pendiente en el valor de pH más alto como el valor final. Calcule la alcalinidad total usando el cambio de pendiente en el valor de pH más bajo. La base débil (sosa gastada) como previamente se define, es la diferencia entre la alcalinidad total y las bases fuertes presentes.

Determinación de sulfuros y mercapturos

Prepare el medidor de pH o el titulador automático usando los electrodos de plata-sulfuro de plata y como de referencia el de vidrio, pipete o pese en un vaso electrolítico de 250 ml una cantidad de muestra original, tal cantidad para que la titulación se lleve con pocos mililitros. Adicione 100 ml de solvente de titulación a la muestra y titule con nitrato de plata alcohólica 0.01 N.

Use la siguiente tabla como guía para seleccionar la cantidad de muestra apropiada:

Contenido esperado de NaSR y Na ₂ S (ppm)	Cantidad de muestra (ml o g)
0-200	10 ml
200-500	5 ml
500-1000	1 g
1000-5000	0.3 g
5000+	0.1 g

Si la titulación se conduce con titulador operado manualmente agregar la solución de nitrato de plata en incrementos de 1 ml después de cada adición, registre el emf hasta que el punto final se alcance. En esta etapa reduzca los incrementos a 0.1 ml. El punto final se encuentra donde el cambio en el emf por incremento de titulante adicionado es máximo. Grafique los datos obtenidos.

Si se usara un instrumento automático, opere el equipo de acuerdo a las instrucciones del fabricante, usando la misma cantidad de la muestra, solventes, electrodos y titulantes como esta anotado en la titulación manual.

Si se presentan tanto iones mercapturo como de sulfuro en la curva de titulación se notaran dos inflexiones. La inflexión en un emf de cerca de -0.35 v indicará ion sulfuro y la otra inflexión ocurrirá en un emf cercano a $+0.1$ v indicando ion mercapturo.

Titulación de sosa del proceso MEROX

Titule la sosa que contenida en el proceso MEROX, de tal manera que una cantidad mínima de oxígeno se ponga en contacto con la sosa. Proporcione una atmósfera de nitrógeno sobre el vaso de titulación mientras se este titulando. No burbujee nitrógeno a través de la solución cáustica porque esto trae como resultado desprendimiento de sulfuro de hidrógeno, mercaptano y amonio.

Titulación de sulfuros en presencia de altas concentraciones de mercapturos

Una extracción rica en sosa es usualmente alta en mercapturos. Si el sulfhídrico esta presente en bajas concentraciones, el alto contenido de mercapturos tendrá el efecto de ocultar el cambio de pendiente en la curva de titulación. Por lo tanto es necesario titular separadamente el sulfuro y el mercapturo. En segundo cuando se titule mercapturos, no tener tiempos largos la muestra ya que puede enmascarar el sulfuro y podría ser incorporado en el cambio de pendiente de los mercapturos.

Seleccione una cantidad de muestra que corresponda a la concentración de sulfhídrico esperado. Titule la muestra con solución de nitrato de plata 0.01 N hasta que el primer cambio de pendiente es alcanzado, es decir, el punto de inflexión se encuentre cerca de -0.35 v. Para la titulación de la muestra en este punto y anotar el volumen de titulante usado. Calcular la concentración de sulfhídrico usado, el volumen de titulante usado para lograr el primer cambio de pendiente y el peso de la muestra tomada en la titulación.

Seleccione una segunda cantidad de muestra que corresponda a la concentración de mercapturos esperada. Titular la muestra observando el primer cambio de pendiente (sulfhídrico) con un punto de inflexión de cerca de una emf de -0.35 v. Continúe la titulación hasta un segundo cambio de pendiente (mercapturos), el punto de inflexión de cerca de una emf de $+0.1$ v. Calcule la concentración de mercapturos y en peso de la segunda muestra tomada en la titulación.

CALCULOS

(a) alcalinidad total como % peso de NaOH = $4.0 \text{ ANO} / \text{WR}$

Donde:

A = Volumen total de ácido usado para alcanzar el valor final potenciométrico para un pH cerca de 3.5, ml.

N = Normalidad del ácido usado.

O = Volumen para el cual la muestra se diluye originalmente, ml.

R = Volumen de la alícuota tomada para la medición, ml.

W = Peso de la muestra, g.

Nota: si el peso de la muestra no es apropiado, determine el peso de la muestra usada por multiplicación del volumen de la muestra tomando su densidad.

Determinar la densidad por cualquier forma de medición.

(b) Base fuerte % peso de NaOH = $4.0 \text{ BNO} / \text{WR}$

Donde:

B = Volumen de ácido usado para alcanzar el valor final potenciométrico para un pH cercano a 9, ml.

N, O, R y W Como se definieron previamente.

(c) % GASTO (Bases débiles) = $100 (a - b) / a$

Donde:

a = Alcalinidad total % peso como se calcula en (a).

b = Base fuerte % peso como se calcula en (b).

(d) Sulfhídrico como S, % peso = $1.6 \text{ AN} / \text{W}_1$

Donde:

A = Volumen de nitrato de plata usado para alcanzar el punto final del ion sulfuro para en emf cercano a -0.35 v , ml.

N = Normalidad de la solución de nitrato de plata.

W_1 = Peso de la muestra, g. (ver nota del cálculo de alcalinidad total).

(e) % Peso de mercapturos como S = $3.2 (B - A) \text{N} / \text{W}_1$

Donde:

B = Volumen total de nitrato de plata, usado para alcanzar el valor final del ion mercapturo para un emf cercano a +0.1 v, ml.

A, N y W_1 Se definieron anteriormente.

(f) % Peso de mercapturo de azufre como $S = 3.2N(C - D)/W_2$ (cuando se titula separadamente)

Donde:

C = Volumen de nitrato de plata usado para alcanzar el punto final del ion sulfuro más mercapturo para un emf cercano a +0.1 v, ml.

D = Volumen de nitrato de plata usado para alcanzar el punto final del ion sulfuro para un emf cerca de -0.35 v, ml.

N = Normalidad de la solución de nitrato de plata.

W_2 = Peso de la muestra en g.

PRECAUCIONES

Soluciones cáusticas que contienen compuestos de azufre son muy susceptibles a la oxidación expuestos al aire. La muestra por lo tanto, deberá protegerse con una tapa en una atmósfera de gas inerte como el nitrógeno.

El emf no deberá ser registrado hasta que se mantenga constante durante la titulación operada manualmente. Para que el equilibrio sea alcanzado debe de contarse con suficiente tiempo.

Si es necesario diluir la muestra en un matraz volumétrico para la determinación del sulfuro o el mercapturo, diluya con hidróxido de sodio 5.0 N removido con nitrógeno el agua, esto previene la oxidación por hidrólisis y por lo tanto la pérdida de mercaptanos.

PRECISION

La desviación estándar estimada para la alcalinidad total en soluciones cáusticas de refinería, no es reportada, porque no existen datos suficientes que permitan este cálculo con cuatro grados de libertad. En determinaciones duplicadas su diferencia no fue más de 0.02 P, P representa el promedio de dos porcentajes obtenidos.

REFERENCIAS

Tamale, M. W., Tyland, L. B. And Irvine, V. C., Ind. Eng. Chem. Anal. De., **13**, 618 (1941).

Lykken, L. and Tuemmler, F. D., Ind. Eng. Chem. Anal. De., **14**, 67 (1942).

Modelo superficie respuesta

Los resultados del análisis estadístico procesados con el programa SAS System for Regression se presentan a continuación, con la siguiente nomenclatura de las variables:

PI = pH inicial
 F = Dosis de Fe³⁺
 P = Dosis de H₂O₂
 Q = Relación DQO/H₂O₂
 E = Tiempo de agitación
 R = Relación Fe³⁺/H₂O₂

Stepwise Procedure for Dependent Variable DQO

Step 1 Variable FE Entered R-square = 0.08953137 C(p) = 20.79256036

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F	Prob>F
Regression	1	946.80899849	946.80899849	6.20	0.0155
Error	63	9628.35534612	152.83103724		
Total	64	10575.16434462			

Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type II Sum of Squares	F	Prob>F
INTERCEP	78.87580432	1.79263301	295880.52705127	1936.00	0.0001
FE	0.00003034	0.00001219	946.80899849	6.20	0.0155

Bounds on condition number: 1, 1

Step 2 Variable PIQ Entered R-square = 0.13703511 C(p) = 18.52503022

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F	Prob>F
Regression	2	1449.16882794	724.58441397	4.92	0.0104
Error	62	9125.99551667	147.19347608		
Total	64	10575.16434462			

Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type II Sum of Squares	F	Prob>F
INTERCEP	81.01724198	2.10680771	217667.54137204	1478.79	0.0001
FE	0.00002666	0.00001213	710.98260844	4.83	0.0317
PIQ	-0.01721210	0.00931688	502.35982945	3.41	0.0695

Bounds on condition number: 1.027811, 4.111243

Step 3 Variable PE Entered R-square = 0.21253032 C(p) = 13.74286723

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F	Prob>F
Regression	3	2247.54309309	749.18103103	5.49	0.0021
Error	61	8327.62125153	136.51838117		
Total	64	10575.16434462			

Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type II Sum of Squares	F	Prob>F
INTERCEP	83.99395849	2.37316108	171014.44393132	1252.68	0.0001
FE	0.00089749	0.00036029	847.10774962	6.21	0.0155
PE	-0.00029315	0.00012122	798.37426514	5.85	0.0186
PIQ	-0.02405393	0.00940815	892.39020540	6.54	0.0131

Bounds on condition number: 981.2545, 5880.833

All variables in the model are significant at the 0.1500 level.
No other variable met the 0.1500 significance level for entry into the model.

Summary of Stepwise Procedure for Dependent Variable DQO

Step	Variable Entered	Number Removed	Number In	Partial R**2	Model R**2	C(p)	F	Prob>F
1	FE		1	0.0895	0.0895	20.7926	6.1951	0.0155
2	PIQ		2	0.0475	0.1370	18.5250	3.4129	0.0695
3	PE		3	0.0755	0.2125	13.7429	5.8481	0.0186

Stepwise Procedure for Dependent Variable FT

Step 1 Variable PI Entered R-square = 0.28422650 C(p) = 81.33217726

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F	Prob>F
Regression	1	12876.13296637	12876.13296637	25.02	0.0001
Error	63	32426.23318748	514.70211409		
Total	64	45302.36615385			

Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type II Sum of Squares	F	Prob>F
INTERCEP	130.70405402	12.02914216	60766.57433012	118.06	0.0001
PI	-5.38274514	1.07619028	12876.13296637	25.02	0.0001

Bounds on condition number: 1, 1

Step 2 Variable PIQ Entered R-square = 0.43855923 C(p) = 52.64298058

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F	Prob>F
Regression	2	19867.77088794	9933.88544397	24.22	0.0001
Error	62	25434.59526590	410.23540751		
Total	64	45302.36615385			

Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type II Sum of Squares	F	Prob>F
INTERCEP	126.72233491	10.78245610	56663.58882614	138.12	0.0001
PI	-4.36593495	0.99185603	7948.59532465	19.38	0.0001
PIQ	-0.06538531	0.01583825	6991.63792157	17.04	0.0001

Bounds on condition number: 1.065717, 4.262869

Step 3 Variable FP Entered R-square = 0.59703882 C(p) = 23.12917806

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F	Prob>F
Regression	3	27047.27118662	9015.75706221	30.13	0.0001
Error	61	18255.09496722	299.26385192		
Total	64	45302.36615385			

Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type II Sum of Squares	F	Prob>F
INTERCEP	119.90187776	9.31401564	49594.36173525	165.72	0.0001
PI	-3.31709598	0.87379258	4312.74351943	14.41	0.0003
FP	-0.00000005	0.00000001	7179.50029868	23.99	0.0001
PIQ	-0.07366436	0.01363270	8737.86128021	29.20	0.0001

Bounds on condition number: 1.13381, 9.852542

Step 4 Variable FPIE Entered R-square = 0.61821142 C(p) = 20.91898870

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F	Prob>F
Regression	4	28006.43997367	7001.60999342	24.29	0.0001
Error	60	17295.92618018	288.26543634		
Total	64	45302.36615385			

Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type II Sum of Squares	F	Prob>F
INTERCEP	117.12425412	9.26721938	46045.51780007	159.73	0.0001
PI	-3.33746253	0.85765834	4365.12560352	15.14	0.0003
FP	-0.00000012	0.00000004	3015.52852425	10.46	0.0020
FPIE	0.00000811	0.00000445	959.16878704	3.33	0.0731
PIQ	-0.06900632	0.01362135	7398.26793723	25.66	0.0001

Bounds on condition number: 11.99113, 104.6652

Step 5 Variable Q Entered R-square = 0.65398547 C(p) = 15.80528795

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F	Prob>F
Regression	5	29627.08910406	5925.41782081	22.30	0.0001
Error	59	15675.27704979	265.68266186		
Total	64	45302.36615385			

Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type II Sum of Squares	F	Prob>F
INTERCEP	-200.34539019	128.84782627	642.34408544	2.42	0.1253
PI	22.63267525	10.54723842	1223.36899876	4.60	0.0360
Q	80.18688397	32.46687164	1620.64913040	6.10	0.0164
FP	-0.00000013	0.00000003	3490.22422328	13.14	0.0006
FPIE	0.00001303	0.00000471	2033.34645884	7.65	0.0076
PIQ	-6.70672363	2.68757752	1654.48195233	6.23	0.0154

Bounds on condition number: 47382.64, 468857.1

Step 6 Variable PE Entered R-square = 0.67402029 C(p) = 13.82134627

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F	Prob>F
Regression	6	30534.71396041	5089.11899340	19.99	0.0001
Error	58	14767.65219343	254.61469299		
Total	64	45302.36615385			

Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type II Sum of Squares	F	Prob>F
INTERCEP	-158.42909832	128.07434520	389.60908419	1.53	0.2211
PI	19.27139265	10.47756805	861.36789686	3.38	0.0710
Q	81.07555494	31.78690070	1656.40659626	6.51	0.0134
FP	-0.00000015	0.00000004	4391.84189607	17.25	0.0001
FPIE	0.00005263	0.00002148	1529.43753747	6.01	0.0173
PE	-0.00015554	0.00008238	907.62485635	3.56	0.0640
PIQ	-6.78438979	2.63132323	1692.60899937	6.65	0.0125

Bounds on condition number: 47394.22, 566077.8

Step 7 Variable FE Entered R-square = 0.72876677 C(p) = 4.93496166

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F	Prob>F
Regression	7	33014.85901898	4716.40843128	21.88	0.0001
Error	57	12287.50713487	215.57030061		
Total	64	45302.36615385			

Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type II Sum of Squares	F	Prob>F
INTERCEP	-30.29600469	123.75264110	12.91964836	0.06	0.8075
PI	9.58634016	10.05475300	195.95294071	0.91	0.3444
Q	33.13981465	32.48366371	224.36704391	1.04	0.3119
FP	-0.00000008	0.00000004	832.49315441	3.86	0.0543
FE	0.00224262	0.00066117	2480.14505856	11.51	0.0013
FPIE	-0.00000571	0.00002620	10.23262832	0.05	0.8283
PE	-0.00070726	0.00017945	3348.44707173	15.53	0.0002
PIQ	-2.83484001	2.68662321	240.01175258	1.11	0.2958

Bounds on condition number: 58355.94, 836907.3

Step 8 Variable FPIE Removed R-square = 0.72854090 C(p) = 2.97987690

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F	Prob>F
Regression	6	33004.62639066	5500.77106511	25.94	0.0001
Error	58	12297.73976318	212.02999592		
Total	64	45302.36615385			

Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type II Sum of Squares	F	Prob>F
INTERCEP	-34.19171153	121.44435174	16.80677340	0.08	0.7793
PI	9.87296018	9.88612554	211.46565075	1.00	0.3221
Q	35.66750335	30.09100264	297.89924935	1.40	0.2407
FP	-0.00000009	0.00000003	2067.59835192	9.75	0.0028
FE	0.00214805	0.00049459	3999.34996771	18.86	0.0001
PE	-0.00069616	0.00017065	3528.61940781	16.64	0.0001
PIQ	-3.04354831	2.48934051	316.94878506	1.49	0.2264

Bounds on condition number: 50936.81, 619752.7

Step 9 Variable PI Removed R-square = 0.72387302 C(p) = 1.90808729

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F	Prob>F
Regression	5	32793.16073991	6558.63214798	30.93	0.0001
Error	59	12509.20541394	212.02043074		
Total	64	45302.36615385			

Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type II Sum of Squares	F	Prob>F
INTERCEP	87.03253952	3.76736189	113153.07052665	533.69	0.0001
Q	5.72302705	2.53051647	1084.45359868	5.11	0.0274
FP	-0.00000008	0.00000003	1936.46813554	9.13	0.0037
FE	0.00227888	0.00047692	4841.02965515	22.83	0.0001
PE	-0.00074798	0.00016256	4488.60237118	21.17	0.0001
PIQ	-0.56612378	0.20688700	1587.57438501	7.49	0.0082

Bounds on condition number: 1136.295, 14762.53

All variables in the model are significant at the 0.1500 level.
No other variable met the 0.1500 significance level for entry into the model.

Summary of Stepwise Procedure for Dependent Variable FT

Step	Variable Entered	Number Removed	Number In	Partial R**2	Model R**2	C(p)	F	Prob>F
1	PI		1	0.2842	0.2842	81.3322	25.0167	0.0001
2	PIQ		2	0.1543	0.4386	52.6430	17.0430	0.0001
3	FP		3	0.1585	0.5970	23.1292	23.9905	0.0001
4	FPIE		4	0.0212	0.6182	20.9190	3.3274	0.0731
5	Q		5	0.0358	0.6540	15.8053	6.0999	0.0164
6	PE		6	0.0200	0.6740	13.8213	3.5647	0.0640
7	FE		7	0.0547	0.7288	4.9350	11.5050	0.0013
8	FPIE		6	0.0002	0.7285	2.9799	0.0475	0.8283
9	PI		5	0.0047	0.7239	1.9081	0.9973	0.3221

Stepwise Procedure for Dependent Variable PHF

Step 1 Variable PI Entered R-square = 0.49003486 C(p) = 27.66120236

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F	Prob>F
Regression	1	342.50260669	342.50260669	60.54	0.0001
Error	63	356.43258715	5.65766011		
Total	64	698.93519385			

Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type II Sum of Squares	F	Prob>F
INTERCEP	-0.63612494	1.26117429	1.43936682	0.25	0.6157
PI	0.87789592	0.11283128	342.50260669	60.54	0.0001

Bounds on condition number: 1, 1

Step 2 Variable PQ Entered R-square = 0.55581792 C(p) = 18.22433173

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F	Prob>F
Regression	2	388.48070395	194.24035197	38.79	0.0001
Error	62	310.45448990	5.00733048		
Total	64	698.93519385			

Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type II Sum of Squares	F	Prob>F

INTERCEP	-0.81172956	1.18789275	2.33816159	0.47	0.4969
PI	0.93394232	0.10774795	376.20826563	75.13	0.0001
PQ	-0.00001070	0.00000353	45.97809725	9.18	0.0036

Bounds on condition number: 1.030361, 4.121446

Step 3 Variable FPE Entered R-square = 0.59759529 C(p) = 12.96102711

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F	Prob>F
Regression	3	417.68038079	139.22679360	30.20	0.0001
Error	61	281.25481305	4.61073464		
Total	64	698.93519385			

Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type II Sum of Squares	F	Prob>F
INTERCEP	0.13376644	1.20020271	0.05727370	0.01	0.9116
PI	0.88311380	0.10534730	324.00868995	70.27	0.0001
FPE	0.00000000	0.00000000	29.19967685	6.33	0.0145
PQ	-0.00004386	0.00001360	47.92025535	10.39	0.0020

Bounds on condition number: 16.88193, 103.6678

Step 4 Variable QE Entered R-square = 0.61299621 C(p) = 12.28346459

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F	Prob>F
Regression	4	428.44462164	107.11115541	23.76	0.0001
Error	60	270.49057221	4.50817620		
Total	64	698.93519385			

Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type II Sum of Squares	F	Prob>F
INTERCEP	0.10045938	1.18697508	0.03229228	0.01	0.9328
PI	0.85437940	0.10581584	293.90098501	65.19	0.0001
FPE	0.00000000	0.00000000	26.84597850	5.95	0.0176
PQ	-0.00004179	0.00001352	43.07263840	9.55	0.0030
QE	0.00104575	0.00067676	10.76424084	2.39	0.1276

Bounds on condition number: 16.95215, 143.5239

Step 5 Variable FPIQ Entered R-square = 0.63946556 C(p) = 9.68157242

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F	Prob>F
--	----	----------------	-------------	---	--------

Regression	5	446.94498358	89.38899672	20.93	0.0001
Error	59	251.99021027	4.27102051		
Total	64	698.93519385			

Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type II Sum of Squares	F	Prob>F
INTERCEP	-7.90747695	4.01736930	16.54718089	3.87	0.0537
PI	1.45831843	0.30791706	95.80074184	22.43	0.0001
FPE	0.00000000	0.00000000	34.05146836	7.97	0.0065
FPIQ	-0.00005364	0.00002577	18.50036194	4.33	0.0418
PQ	0.00018893	0.00011163	12.23333755	2.86	0.0958
QE	0.00260698	0.00099831	29.12563040	6.82	0.0114

Bounds on condition number: 1276.837, 12567.53

All variables in the model are significant at the 0.1500 level.
No other variable met the 0.1500 significance level for entry into the model.

Summary of Stepwise Procedure for Dependent Variable PHF

Step	Variable Entered	Variable Removed	Number In	Partial R**2	Model R**2	C(p)	F	Prob>F
1	PI		1	0.4900	0.4900	27.6612	60.5379	0.0001
2	PQ		2	0.0658	0.5558	18.2243	9.1822	0.0036
3	FPE		3	0.0418	0.5976	12.9610	6.3330	0.0145
4	QE		4	0.0154	0.6130	12.2835	2.3877	0.1276
5	FPIQ		5	0.0265	0.6395	9.6816	4.3316	0.0418