

01177



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA (AMBIENTAL)

Proceso de Ozonación como Oxidante en el
Tratamiento de Efluentes Complejos

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA (AMBIENTAL)

P R E S E N T A :

ING. JUAN PABLO MAGAÑA ALCÁNTAR

DIRECTORA DE TESIS: DRA. MA. TERESA ORTA LEDESMA

ASESOR TECNICO: DR. HUGO A. MATAMOROS FLORES

Ciudad Universitaria. 2004





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

VOTOS APROBATORIOS

UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

DR. WILFRIDO RIVERA GÓMEZ FRANCO

Coordinador del Programa de Posgrado
en Ingeniería, U N A M
P r e s e n t e

Por este medio comunico a usted que he leído la tesis titulada: "**PROCESO DE OZONACIÓN COMO OXIDANTE EN EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES COMPLEJOS**" para obtener el grado de MAESTRO EN INGENIERÍA en el campo del conocimiento **INGENIERÍA AMBIENTAL**, que presenta el alumno **JUAN PABLO MAGAÑA ALCANTAR**.

Al mismo tiempo me permito informarle mi decisión de otorgar o no el voto aprobatorio.

JURADO		VOTO APROBATORIO	FIRMA	FECHA
PRESIDENTE	DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA	(<input checked="" type="checkbox"/>) (NO)		13/09/04
VOCAL	DRA. MARIA TERESA ORTA LEDESMA	(<input checked="" type="checkbox"/>) (NO)		28/VII/04
SECRETARIO	DR. ALFONSO DURAN MORENO	(<input checked="" type="checkbox"/>) (NO)		13/09/04
SUPLENTE	DR. PEDRO MARTINEZ PEREDA	(<input checked="" type="checkbox"/>) (NO)		9/VIII/04
SUPLENTE	DR. HUGO A. MATAMOROS FLORES	(<input checked="" type="checkbox"/>) (NO)		10/VIII/04

DEDICATORIA

A Dios y a la Virgen del Refugio por la Gracia de la vida, por haberme permitido seguir estudiando en esta grandiosa Universidad y por la bendición de haberme dado una familia que me quiere mucho.

*A mi Mamá y a mi Papá:
Por que han creído en Mí, por la confianza,
comprensión y apoyo que me han otorgado,
pero sobre todo por todo el amor que me han dado.
Los quiero mucho!!!*

*A mis hermanas que quiero mucho: Marliz,
Glo y Lety, por todo el ánimo y apoyo que
me han dado. A Nao y Luisfer por que con
sus sonrisas deleitan el alma.*

*A mi Papá David por la confianza,
el cariño y las bendiciones que siempre
me ha dado.*

*A mi Piciosa
Por ser una persona muy importante
en mi vida, por toda la confianza, apoyo,
comprensión, felicidad, pero sobre todo
por todo el amor que me tienes.
Te Quiero muchoo Carlisle =)*

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Instituto de Ingeniería por la preparación que me han seguido brindando.

A la Dra. Teresa Orta por dedicarme parte de su valioso tiempo, por el apoyo y los consejos en la realización de este trabajo.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por el espacio brindado y en especial al Dr. Hugo Matamoros por sus consejos, pero sobre todo por su amistad. Gracias!

*A mi comité tutorial:
Dra. Peticia y Dr. Alfonso por todas sus valiosas aportaciones en el mejoramiento de este trabajo.*

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, a la Dirección General de Estudios de Posgrado de la UNAM, por el apoyo brindado durante la Maestría.

A todos los profesores de la Maestría por las enseñanzas dentro y fuera del salón de clases.

*A todos mis compañeros y amigos de la Maestría en especial:
A Toño, Gilberto, Wilson, Ricardo, Alejandra, Carlitos, Luis, Jessica y Lilia, por todos los grandiosos momentos que pasamos juntos, que son unos grandes amigos y profesionistas.*

CONTENIDO

I. RESUMEN	10
II. INTRODUCCIÓN	11
III. JUSTIFICACIÓN	12
1. OBJETIVOS	14
1.1 Objetivo General	14
1.2 Objetivos Particulares	14
1.3 Hipótesis	14
2. ANTECEDENTES	15
2.1 Origen y caracterización de las sosas gastadas	15
2.1.1 Proceso Merox.....	17
2.1.2 Proceso Oximer.....	19
2.2 Clasificación de las Sosas Gastadas	20
2.2.1 Sosas Gastadas Fenólicas.....	20
2.2.2 Sosas Gastadas Sulfúricas.....	21
2.3 Tecnologías alternas para el tratamiento y disposición de sosas gastadas (pretratamientos)	22
2.3.1 Oxidación de sulfuro mediante peróxido de hidrógeno.....	22
2.3.2 Precipitación de Sulfuros con Sulfato Ferroso.....	23
2.3.3 Oxidación húmeda con aire a mediana y alta presión.....	25
2.3.4 Agotamiento con Vapor.....	26
2.3.5 FENTON.....	27
2.3.6 OZONO.....	30
2.3.6.1 Propiedades Físicas.....	30
2.3.6.2 Generación de Ozono.....	31
2.3.6.3 Tratamiento de Aguas.....	32
2.3.6.4 El ozono como ayudante de coagulación.....	33
2.4 Fenoles	35
2.4.1 Información toxicologica.....	35
2.4.2 Fuentes.....	36
2.5 El proceso de coagulación-floculación	37

2.5.1	Coagulación	37
2.5.2	Floculación	38
3.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	39
3.1	Muestreo	40
3.2	Diseño Experimental.....	40
3.3	Procedimiento experimental	41
3.3.1	Acidificación	41
3.3.2	Ozonación	44
3.3.3	Reactivo Fenton	44
3.4	Técnicas analíticas y equipos empleados	47
4.	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	48
4.1	Caracterización	48
4.2	Acidificación	49
4.3	Reactivo Fenton	51
4.4	Ozono	54
4.5	Ozono + Fenton	56
4.6	Ozono / Fenton	58
4.7	Sólidos suspendidos totales	60
4.8	Análisis estadístico de los resultados.....	61
4.8.1	Fenoles totales	61
4.8.2	DQO	66
4.8.3	pH	69
4.9	Costos	70
5.	CONCLUSIONES.....	73
6.	REFERENCIAS.....	76
7.	ANEXOS.....	80
7.1	Anexo I.....	80
7.2	Anexo II	81

7.3	Anexo III.....	83
7.4	Anexo IV.....	85
7.5	Anexo V.....	88

Lista de Figuras

Figura 2.1 Diagrama de flujo del proceso Merox (Montante, 1996).....	18
Figura 2.2 Diagrama de flujo de del proceso Oximer (Montante, 1996).....	20
Figura 2.3 Oxidación de sulfuro mediante peróxido de hidrógeno (Chen and Burgess, 1988).....	23
Figura 2.4 Precipitación de Sulfuros con Sulfato Ferroso (Chen and Burgess, 1988).....	24
Figura 2.5 Oxidación húmeda con aire a baja presión (Chen and Burgess, 1988).....	25
Figura 2.6 Oxidación húmeda con aire a mediana y alta presión (Chen and Burgess, 1988)	26
Figura 2.7 Agotamiento con vapor.....	27
Figura 3.1 Diagrama de bloques de la metodología experimental.....	39
Figura 3.2 Acidificación de la sosa gastada	42
Figura 3.3 Sistema GASTEC SENSIDYNE [®] para la cuantificación de H ₂ S.....	42
Figura 3.4 Sistema GASTEC SENSIDYNE [®] adaptado en la acidificación de la sosa gastada	43
Figura 3.5 Sistema experimental para la aplicación conjunta de ozono y el reactivo Fenton	46
Figura 4.1 Sosa gastada cruda.....	49
Figura 4.2 Sosa gastada después de la neutralización.....	51
Figura 4.3 Sosa gastada tratada con el reactivo Fenton	53
Figura 4.4 Remoción de DQO y fenoles totales a diferentes tiempos de reacción	54
Figura 4.5 Remoción de DQO y fenoles totales con ozono a diferentes tiempos de contacto.	55
Figura 4.6 Sosa gastada con ozono y Fenton (izquierda) y Fenton solo (derecha).....	56
Figura 4.7 Porcentajes de remoción de DQO y fenoles totales tratados con ozono y el reactivo Fenton.....	57
Figura 4.8 Concentración residual de fenoles totales tratados con ozono más el reactivo Fenton y ozono solo	58
Figura 4.9 Porcentajes de remoción de DQO y fenoles totales tratados con el reactivo Fenton en conjunto con el ozono	59
Figura 4.10 Sosa gastada tratada con ozono y el reactivo Fenton.....	60
Figura 4.11 Concentración de SST después de diferentes tratamientos	61
Figura 4.12 Resumen del diseño factorial de dos factores.....	62
Figura 4.13 Análisis de varianza para los fenoles totales.....	63
Figura 4.14 Media de cuadrados y desviación estándar de los fenoles totales	63
Figura 4.15 Prueba de rangos múltiples para los fenoles totales.....	64
Figura 4.16 Intervalo de medias de los fenoles totales para los factores tiempo y tratamiento.....	65
Figura 4.17 Medias poblacionales de los tratamientos.....	66

<i>Figura 4.18 Análisis de varianza de la DQO</i>	66
<i>Figura 4.19 Media de cuadrados y desviación estándar de la DQO</i>	67
<i>Figura 4.20 Intervalo de medias de la DQO para los factores tiempo y tratamiento</i>	67
<i>Figura 4.21 Prueba de rangos múltiples para la DQO</i>	68
<i>Figura 4.22 Análisis de varianza del pH</i>	69
<i>Figura 4.23 Intervalo de medias del pH para los factores tiempo y tratamiento</i>	69

Lista de Tablas

<i>Tabla 2.1 Características de las sosas gastadas de la refinería Miguel Hidalgo (Informe técnico IMP, 1986)</i>	16
<i>Tabla 2.2 Propiedades físicas del ozono (Kirt-Othmer, 1989)</i>	30
<i>Tabla 3.1 Diseño factorial de dos factores</i>	41
<i>Tabla 3.2 Parámetros y técnicas analíticas empleadas</i>	47
<i>Tabla 4.1 Características de las sosas gastadas</i>	48
<i>Tabla 4.2 Condiciones del experimento con la aplicación del reactivo Fenton para el tratamiento de las sosas gastadas</i>	51
<i>Tabla 4.3 Tiempos de contacto y dosis de ozono empleadas en el tratamiento de las sosas gastadas</i>	54
<i>Tabla 4.4 Costo de reactivos empleados en el reactivo Fenton</i>	70
<i>Tabla 4.5 Costos estimados en el tratamiento de las sosas gastadas</i>	71

I. RESUMEN

Las sosas gastadas son residuos que se generan en las refinerías y provienen del lavado cáustico y el endulzamiento de hidrocarburos con la finalidad de remover o transformar compuestos de azufre; las sosas gastadas contienen una alta concentración de DQO, sulfuros, compuestos aromáticos y un alto pH, estas características le confieren clasificarlo como un material peligroso, por lo que hace difícil su manipulación y tratamiento.

La sosa gastada que se estudió provino de la refinería Miguel Hidalgo ubicada en Tula Edo. de Hidalgo, ésta contiene en su composición una alta concentración de DQO (481,000 mg/L), fenoles totales (2,400 mg/L) y un pH alto (12-13). Los tratamientos que se utilizaron fueron el reactivo Fenton, ozono y la combinación de estos; adicionalmente, que en cada tratamiento se neutralizó la sosa gastada con ácido sulfúrico concentrado con la finalidad de ajustar el pH entre 5.0 y 5.5. La remoción de la DQO fue del 98% para todos los tratamientos; en lo que respecta al reactivo Fenton se obtuvieron concentraciones residuales de fenoles totales de 20 mg/L (99% de remoción) con una relación 1:10 ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y un tiempo de reacción de 43 min. En cuanto al tratamiento con ozono se obtuvieron remociones del 50% de los fenoles totales con un tiempo de contacto de 30 min. La mayor eficiencia en la remoción de fenoles totales se obtuvieron durante las corridas experimentales donde la sosa gastada trató al mismo tiempo el ozono y el reactivo Fenton obteniendo una eficiencia de remoción del 99.5%, lo que equivale a una concentración residual de 2 mg/L con un tiempo de contacto de 30 min, sin embargo esta condición se descartó debido al problema de espuma que se presente durante la reacción. Para el tratamiento con ozono seguido del reactivo Fenton las remociones de fenoles totales fueron del 99% para los tiempos de contacto de 20, 25 y 30 min respectivamente.

En el presente trabajo se propuso el uso del ozono como oxidante en el tratamiento de las sosas gastadas, así también como ayudante de coagulación en la reacción de Fenton, con el fin de aumentar el tamaño de flóculos mejorando así la velocidad de sedimentación de los mismos.

II. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la industria petrolera es la mayor fuente de recursos económicos y energéticos de varias naciones en el mundo, tal es el caso de México. Sin embargo, esta industria es la que genera la mayor cantidad de subproductos y residuos que de no ser tratados adecuadamente pueden afectar el equilibrio ambiental de su entorno.

Como actividad inherente de la industria petrolera, ésta genera actividades con grandes riesgos entre los que se encuentran los derrames de crudo, las fugas en plataformas marinas e instalaciones terrestres, los riesgos de explosión en refinerías, la transformación de productos y en el empleo de sustancias tóxicas en la refinación del crudo.

El agua es uno de los recursos auxiliares más importantes en las industrias y debido a la naturaleza de su uso, muchas veces es mezclada con los contaminantes que son necesarios de eliminar. Tal es el caso de las corrientes alcalinas que se emplean en las refinerías en diversos tratamientos como el lavado cáustico y el endulzamiento de hidrocarburos ligeros e intermedios. En estos procesos, las corrientes cáusticas entran en contacto con los hidrocarburos para eliminar o transformar compuestos de azufre, como el ácido sulfhídrico y los mercaptanos; pero también arrastran compuestos aromáticos presentes como son los compuestos fenólicos. La presencia de estos compuestos en las corrientes alcalinas residuales (sosas gastadas) le confieren un carácter riesgoso y hace muy difícil su manipulación y disposición.

Las plantas de tratamiento de aguas residuales comúnmente no contemplan la eliminación de un sin número de contaminantes orgánicos tóxicos, los cuales son difíciles de remover. Por tal motivo es necesario garantizar la eliminación efectiva de estos contaminantes orgánicos, lo cual hace indispensable el empleo de nuevos métodos de tratamiento y/o pretratamiento.

Una de las alternativas para el tratamiento de aguas residuales con un alto contenido de compuestos tóxicos orgánicos como fenoles, formaldehído, BTEX, plaguicidas etcétera; es la reacción de Fenton, utilizando el reactivo que lleva el mismo nombre

(www.lennotech.com). La reacción de Fenton es un proceso de oxidación avanzada, el cual consiste en la formación de radicales oxhidrilo (OH^\bullet) en solución el cual ataca y degrada los compuestos orgánicos refractarios y peligrosos en el agua residual. Los compuestos orgánicos son oxidados por medio de estos radicales libres y mineralizados a dióxido de carbono y agua (Kim y Vogelpohl, 1998). El reactivo Fenton genera una oxidación combinada con un proceso de coagulación-floculación y precipitación; requiriendo de un ajuste de pH; las sustancias orgánicas son entonces removidas en dos etapas: la oxidación y la coagulación/floculación (Whan y Kyung-Yub, 2000 y Neyes y Baeyens, 2003).

La ozonación es otro de los procesos de oxidación avanzada, como se sabe el ozono ha sido utilizado en el tratamiento del agua por varios años teniendo como objetivos principales la oxidación de sustancias orgánicas e inorgánicas y al mismo tiempo la desinfección de agua destinada para al consumo humano y que evita la transmisión de enfermedades.

El ozono tiene también amplios atributos para su uso en el tratamiento del agua potable para el control del sabor y olor, remoción de color, hierro y manganeso. Su aplicación en el tratamiento de aguas residuales con estos fines es más reducida. La ozonación puede ser utilizada para remoción de compuestos orgánicos refractarios en los efluentes y para reducción de su toxicidad. Antes de los procesos biológicos, la ozonación puede ser aplicada para disminuir la bioinhibición y aumentar la biodegradabilidad oxidando parcialmente los compuestos refractarios (Orta T., apuntes de la materia "Procesos Físicoquímicos Avanzados para el Tratamiento de Agua", 2003). Además de estos usos el ozono también ha sido utilizado como ayudante de coagulación en el tratamiento de aguas residuales, ya que mejora la separación de contaminantes, reduce la dosis del coagulante empleado y ayuda a la formación de flóculos de mayor tamaño que puedan precipitar a una mayor velocidad (Orta *et al.* 1998).

III. JUSTIFICACIÓN

Muchas aguas residuales industriales contienen una alta cantidad de compuestos orgánicos recalcitrantes; los tratamientos biológicos convencionales no eliminan estos compuestos. Adicionalmente, estos efluentes contienen una alta concentración en DQO la

cual excede los estándares de descarga propiciando serios problemas desde el punto de vista ecológico. Tal es el caso de algunos efluentes residuales provenientes de los procesos en las plantas de refinación del crudo (Refinería Miguel Hidalgo) como son las sosas gastadas: éstas contienen altas concentraciones en DQO y compuestos fenólicos como fenoles totales. Estos efluentes al ser descargados a las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales, afectan el desempeño del proceso biológico convencional, reduciendo en consecuencia la calidad del agua producida. Estas últimas al ser desechadas directamente a ríos afectan las regiones agrícolas, ganaderas etc.

1. OBJETIVOS

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo General

Estudiar el proceso de ozonación como oxidante en el tratamiento de sosas gastadas

1.2 Objetivos Particulares

- ◆ Determinar el efecto del tiempo de aplicación de ozono en el proceso de coagulación-floculación con el reactivo Fenton.
- ◆ Evaluar la eficiencia de remoción de DQO_t y Fenoles totales: con ozono, con el reactivo Fenton y con la combinación de Fenton y ozono.
- ◆ Establecer las ventajas y desventajas de las tecnologías que se aplican en las refinerías para sosas gastadas.
- ◆ Comparar el costo de la tecnología propuesta con las existentes.

1.3 Hipótesis

Dadas las propiedades oxidantes del ozono, este puede ser empleado en la corriente (efluente) de sosas gastadas de refinería para la reducción en la concentración de fenoles totales.

2. ANTECEDENTES

2. ANTECEDENTES

2.1 Origen y caracterización de las sosas gastadas

Se conoce como sosas gastadas, al conjunto de soluciones alcalinas residuales que se generan en distintos procesos de refinación; tal es el caso de la producción de nafta, gas LP, turbosina, querosina y gasolina, en los procesos de endulzamiento y/o desulfuración de gas, destilados intermedios y ligeros. Estos productos contienen un gran número de compuestos indeseables como ácidos cresílicos y nafténicos, H₂S, metales pesados, sulfuros y mercaptanos que son agentes muy corrosivos para los equipos de proceso y constituyen una gran fuente de contaminación ambiental.

Las sosas gastadas son soluciones ligeramente viscosas, más densas que el agua, de color amarillo a negro, con pH superior a 12, poseen un olor fétido olor muy ofensivo y son altamente tóxicas; debido a esto éstas se clasifican dentro de las refinerías como residuos peligrosos (Chen y Burgess, 1988 y NOM 052 ECOL 1993).

Las características químicas de las sosas gastadas varían dependiendo de la concentración de azufre en el crudo refinado. Los principales constituyentes en las sosas gastadas son el cloruro de sodio, varios compuestos de azufre, aceites, grasas y sólidos disueltos. La temperatura de las sosas gastadas dentro del proceso es superior a los 200°C y con un rango de pH de 12 a 13.5.

Las características de las sosas gastadas de provenientes de la refinería Miguel Hidalgo se resumen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Características de las sosas gastadas de la refinería Miguel Hidalgo (Informe técnico IMP, 1986)

Parámetros (mg/L)	Sosa Gastada	
	Promedio	S*
pH	12.9	0.2
DQO	364122	52971
COT	53874	26997
Fenol	30590	27356
o-Cresol	5995	3204
p-Cresol	17941	6009
3,4-Dimetilfenol	1393	596
2,5-Dimetilfenol	2865	330
NH ₄ ⁺	3	1.6
Sulfuros	48544	18408
Sulfatos	20318	2955
Tiosulfato	0	---
Cloruro	37873	17983
Nitrato	< 0.1	---
Nitrito	< 0.1	---
Fosfato	4621	3694
Carbonato	15542	11397
Sodio	27160	5507
Calcio	25	5
Hierro (II)	53	1.3

* S = Desviación estándar

Las sosas gastadas no son sensibles a los tratamientos biológicos a menos que haya un pretratamiento para reducir la concentración de sulfitos, pH y sólidos disueltos mediante una dilución. A altas concentraciones de sulfitos y tiosulfitos, los organismos oxidan el azufre y puede prevalecer en un sistema biológico con las siguientes consideraciones (Chen y Burgess, 1988):

- El pH se reduce a un punto en el cual la oxidación biológica de hidrocarburos es perjudicial.
- La formación de coloides que pueden causar una alta concentración de sólidos suspendidos y olores en el efluente clarificado.

- El crecimiento de los microorganismos que oxidan a los hidrocarburos es lento con respecto al crecimiento de los que oxidan a los sulfuros, esto se debe al agotamiento de oxígeno disuelto que inhibe el crecimiento de los microorganismos que oxidan a los hidrocarburos.
- El lodo puede ser perjudicial.

Para la eliminación de los compuestos indeseables en los procesos de refinación tales como compuestos de azufre y mercaptanos se cuenta con procesos secundarios como hidrodesulfuración y diversos tratamientos químicos. En PEMEX el método más utilizado es el cáustico, ya sea aplicando el proceso Merox u Oximer.

2.1.1 *Proceso Merox*

El proceso Merox es un tratamiento catalítico para la conversión de mercaptanos a disulfuros. Éste opera ya sea como un proceso de extracción de mercaptanos o una operación de endulzamiento, donde los disulfuros son removidos del hidrocarburo. Cada una de estas funciones puede ser realizada independientemente u operar en combinación.

Cuando el proceso de extracción es utilizado solo, éste es referido como extracción Merox y cuando opera sólo para endulzar (convertir mercaptanos a disulfuros), el proceso se conoce como endulzamiento Merox. La combinación de operación es aplicable para todas las gasolinas e hidrocarburos ligeros.

El método de operación se realiza a través del uso de un catalizador, el cual promueve la oxidación directa de los mercaptanos a disulfuros a temperatura ambiente usando oxígeno atmosférico. Durante el proceso de extracción, los mercaptanos son separados mediante una solución cáustica. El proceso Merox regenera la solución cáustica por contacto del aire y los disulfuros se forman por la reacción de regeneración, son insolubles en el cáustico y pueden ser separados (Montante, 1996).

La Figura 2.1, muestra una combinación del proceso Merox. La corriente de gasolina entra por el fondo del extractor de mercaptanos donde al ascender se presenta el contacto con una solución cáustica que contiene el catalizador Merox. Los mercaptanos son extraídos

de la gasolina, la cual entra a un decantador con la finalidad de remover la sosa, después ésta corriente entra a la torre de endulzamiento donde al contacto de más solución cáustica con el catalizador, convierte a los mercaptanos de alto peso molecular en disulfuros.

El aire es inyectado a la corriente del hidrocarburo con sosa, entra al endulzador para promover la conversión. Del endulzador, la mezcla de hidrocarburo con sosa entra a la torre de decantación, donde la sosa y el hidrocarburo son separados, y la sosa es reciclada a la torre de endulzamiento. La sosa que contiene los mercaptanos separados del fondo del extractor entra al regenerador de sosa donde se lleva a cabo la reproducción cáustica por aire y los mercaptanos son convertidos a disulfuros. Los disulfuros son insolubles en la solución cáustica (alcalina) y son decantados en el separador antes de ser regresada la sosa a la torre de extracción de mercaptanos.

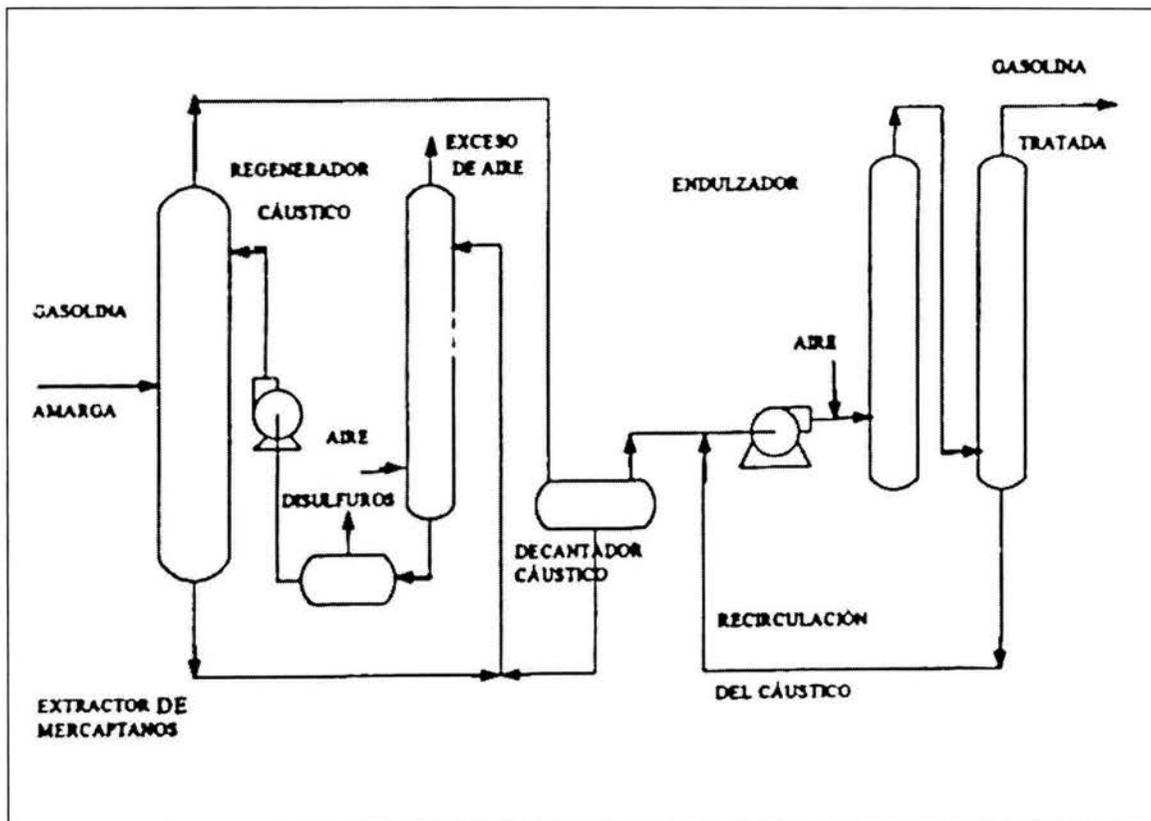


Figura 2.1 Diagrama de flujo del proceso Merox (Montante, 1996)

2.1.2 Proceso Oximer

El proceso Oximer tiene como finalidad eliminar o reducir contaminantes, tales como ácido sulfhídrico y compuestos mercaptánicos de las corrientes de gasolina, las cuales producen corrosión y mal olor (Montante, 1996).

Este proceso consiste en dos etapas (Figura 2.2); prelavado del hidrocarburo y extracción-oxidación.

- Prelavado del hidrocarburo

El hidrocarburo con ácido sulfhídrico y mercaptanos se pone en contacto con una solución de hidróxido de sodio, en donde se elimina totalmente el ácido sulfhídrico de la corriente; de no suceder esto, la presencia en la siguiente etapa (oxidación) provocaría un mayor consumo de oxígeno que el requerido.

- Extracción-Oxidación

La corriente de hidrocarburo prelavado o libre de ácido sulfhídrico, se mezcla con una segunda solución de hidróxido de sodio más un catalizador, efectuándose la extracción de los mercaptanos al transformarse a mercapturo de sodio por su solubilidad en la sosa, así como por su oxidación a disulfuros. Posteriormente se recupera el hidrocarburo libre de ácido sulfhídrico y mercaptanos (corriente dulce), separándolo de sosa y catalizador.

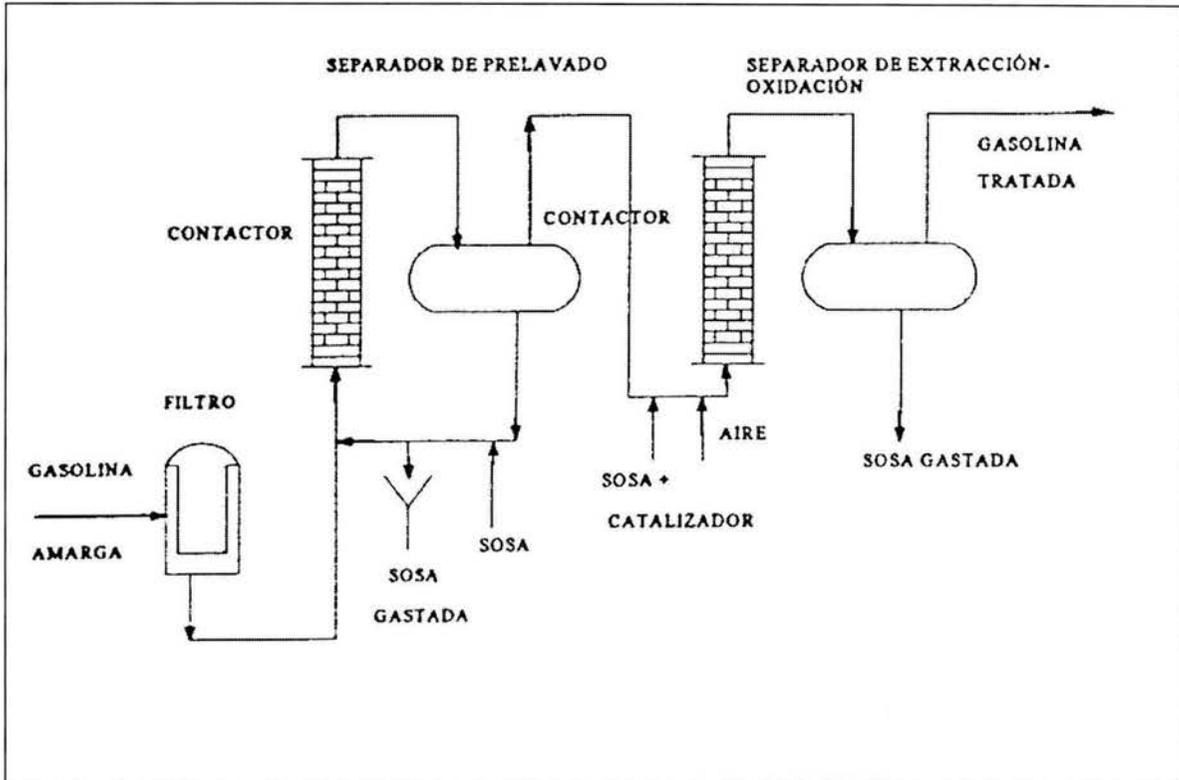


Figura 2.2 Diagrama de flujo de del proceso Oximer (Montante, 1996)

2.2 Clasificación de las Sosas Gastadas

2.2.1 Sosas Gastadas Fenólicas

Las sosas gastadas fenólicas se producen cuando la disolución de sosa se utiliza para tratar una corriente que contiene ácidos orgánicos, fenoles, cresoles y xilenoles. Los fenoles son ácidos y reaccionan con NaOH para formar fenolatos de sodio. Los fenolatos de sodio de bajo peso molecular son solubles en agua por lo que forman una sola fase. Los fenoles solubles en agua y los cresoles no se encuentran normalmente en el petróleo crudo, éstos son un producto de reacción del proceso de descomposición catalítica fluidizada (FCC); las sosas gastadas fenólicas son generadas en el proceso de endulzamiento de gasolinas de FCC (Long, 1991).

2.2.2 Sosas Gastadas Sulfúricas

Proviene de sosas que han sido usadas para remover H_2S de corrientes de hidrocarburos. La sosa remueve también mercaptanos los metil y etil mercaptanos son los únicos mercaptanos que son altamente solubles en soluciones de hidróxido de sodio. La solubilidad de los mercaptanos que tienen más de siete átomos de carbono es muy baja (Long, 1991).

El prelavador cáustico está conformado por un recipiente donde se tiene un cierto volumen de sosa (con o sin recirculación) la cual se mezcla con una corriente de hidrocarburo a tratar. La densidad de la sosa fresca del prelavador es típicamente de 10° a 15° Baumé (Be) es decir, máximo 6.6% a 10.3% en peso para prevenir la precipitación de cristales de sulfuro de sodio (Na_2S) en el recipiente prelavador o tanque de almacenamiento de la sosa gastada (Kalichevsky, 1956).

2.2.3 Sosas Gastadas Nafténicas

Las sosas gastadas nafténicas provienen de disoluciones que han sido utilizadas para remover ácidos nafténicos de keroseno y diesel. Estos ácidos están contenidos naturalmente en fracciones de petróleo, son ácidos carboxílicos cicloparafínicos que ebulen a temperaturas mayores a $175^\circ C$ ($347^\circ F$), se encuentran en el crudo y su contenido varía de 0.03% a 1.6% en peso.

Los ácidos nafténicos reaccionan con la sosa formando naftenos de sodio que son solubles en agua cuando la concentración de sosa es baja, pero pueden formar emulsiones estables si el límite de solubilidad es excedido. La recuperación de estos ácidos se realiza mediante la acidificación del efluente cáustico hasta aproximadamente un pH de 2.5 y se recupera la fase orgánica formada (Barrios, 2002).

2.3 Tecnologías alternas para el tratamiento y disposición de sosas gastadas (pretratamientos)

- Necesidad de pretratamiento

Algunos efluentes químicos y petroquímicos no pueden ser degradados biológicamente de manera directa, debido a que contienen altas concentraciones de compuestos orgánicos tóxicos. Los métodos comerciales para el pretratamiento de sosas gastadas son agotamiento con vapor, oxidación con aire húmedo (a presiones bajas, medias y altas), incineración entre otros (Grover y Gomma, 1993, Chen y Burgess, 1988).

2.3.1 Oxidación de sulfuro mediante peróxido de hidrógeno

El sulfuro de hidrógeno es tratable por oxidación por medio de diversos oxidantes incluyendo peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio, cloro y ozono. De estos, el peróxido de hidrógeno puede ser el más práctico ofreciendo las siguientes ventajas (Chen y Burgess, 1988):

- Es un fuerte oxidante
- Se descompone dentro de oxígeno y agua
- Es un líquido
- No produce gases tóxicos o corrosivos
- Es económicamente atractivo comparado con otros oxidantes químicos.

Bajo condición neutra, el sulfuro de hidrógeno reaccionará con el peróxido de hidrógeno para obtener azufre y agua. Sin embargo la reacción es relativamente lenta, la adición de sales de hierro reducirá el tiempo de reacción a pocos segundos o a pocos minutos, dependiendo de la temperatura. El peróxido de hidrógeno también oxida otras formas de sulfuro, incluyendo polisulfuros y mercaptanos. Bajo condiciones alcalinas, el sulfuro y los polisulfuros son oxidados a sulfato en unos pocos minutos sin una catálisis. Los tiosulfatos son oxidados lentamente e incompletamente en una solución ácida débil sin catálisis. En soluciones alcalinas la oxidación de tiosulfato a sulfato es completa en unos pocos minutos.

La Figura 2.3 muestra un sistema de tratamiento de sosas gastadas usando peróxido de hidrógeno. La sosa gastada es oxidada con cuatro moles de H_2O_2 por un mol de sulfuro para formar un mol de sulfato. El pH de la sosa gastada oxidada se reduce con ácido sulfúrico por debajo de 9 y la descarga de la sosa se envía a un sistema de tratamiento biológico. La reacción de la sosa gastada con el ácido sulfúrico es exotérmica y en la reacción de oxidación se emplea agua fría para su disipación.

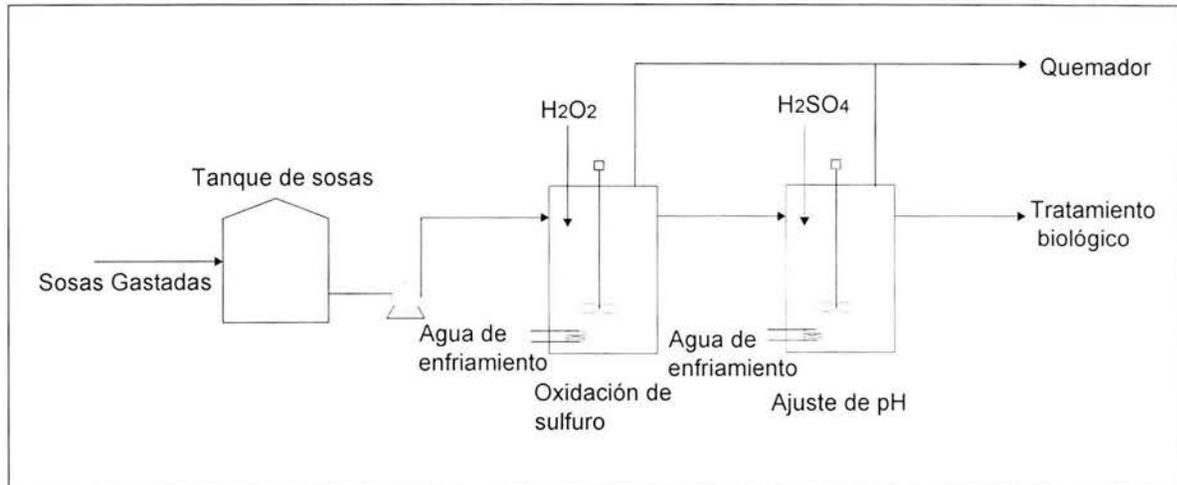


Figura 2.3 Oxidación de sulfuro mediante peróxido de hidrógeno (Chen and Burgess, 1988)

2.3.2 Precipitación de Sulfuros con Sulfato Ferroso

Algunos cationes reaccionan con el sulfato para precipitar como sulfuros. Un concepto de tratamiento basado en el uso de sulfato ferroso se muestra en la Figura 2.4. La sosa gastada es bombeada a un tanque mezclador donde se adiciona ácido sulfúrico y sulfato ferroso. El pH del efluente del tanque de mezclado es controlado aproximadamente a 10. Los precipitados del sulfuro de hierro son floculados con la ayudante de un polímero que mejora la coagulación para ser posteriormente separados en un clarificador. El efluente del clarificador es filtrado, neutralizado a pH 9 y descargado hacia un tratamiento biológico. Este método resulta muy efectivo para la remoción de sulfuros a baja concentración pero produce una gran cantidad de lodos.

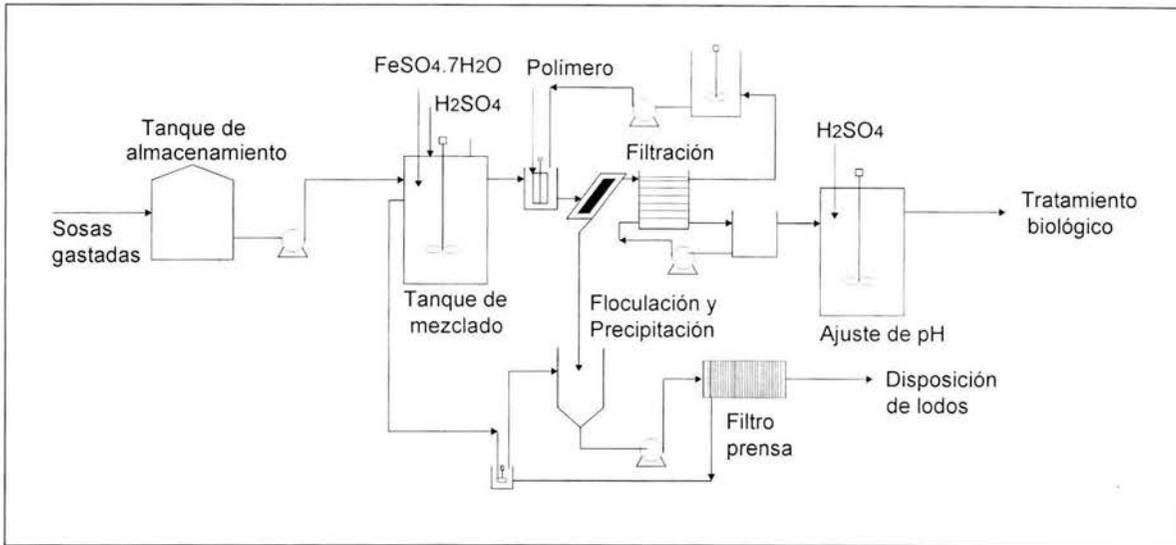


Figura 2.4 Precipitación de Sulfuros con Sulfato Ferroso (Chen and Burgess, 1988)

2.3.3 Oxidación húmeda con aire a baja presión

En el proceso de oxidación húmeda con aire a baja presión, los sulfuros son oxidados a sulfatos, tiosulfatos y probablemente a sulfitos. En la Figura 2.5 se muestra un sistema típico de la oxidación húmeda con aire. Las sosas gastadas son aisladas desde un tanque de almacenamiento a una presión de 689.4 kPa y calentadas aproximadamente a 115.5 °C, éstas se mezclan con aire en un reactor agitado. El sistema puede tener más de una etapa, cada etapa consiste de un reactor y un degasificador. El desecho del degasificador es enfriado, neutralizado y descargado hacia un tratamiento biológico. Este proceso se caracteriza por su bajo costo de instalación y operación.

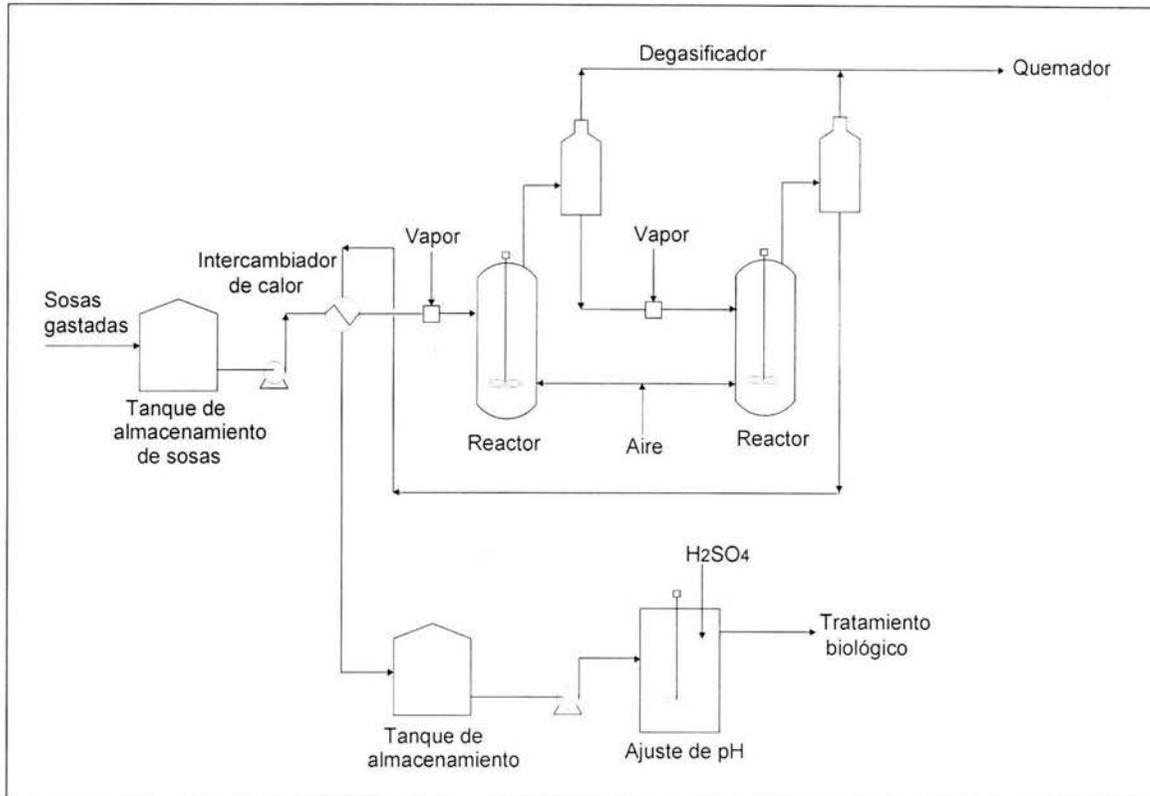


Figura 2.5 Oxidación húmeda con aire a baja presión (Chen and Burgess, 1988)

2.3.3 Oxidación húmeda con aire a mediana y alta presión

La oxidación vía húmeda es un proceso en el cual la oxidación se realiza con temperaturas y presiones elevadas. La sosa gastada es bombeada hacia un reactor a alta presión donde el oxígeno o el aire comprimido es introducido. La DQO es reducida a través de la oxidación de muchos constituyentes. El efluente es neutralizado y descargado hacia un tratamiento biológico. En la Figura 2.6 se representa un proceso de oxidación húmeda con aire.

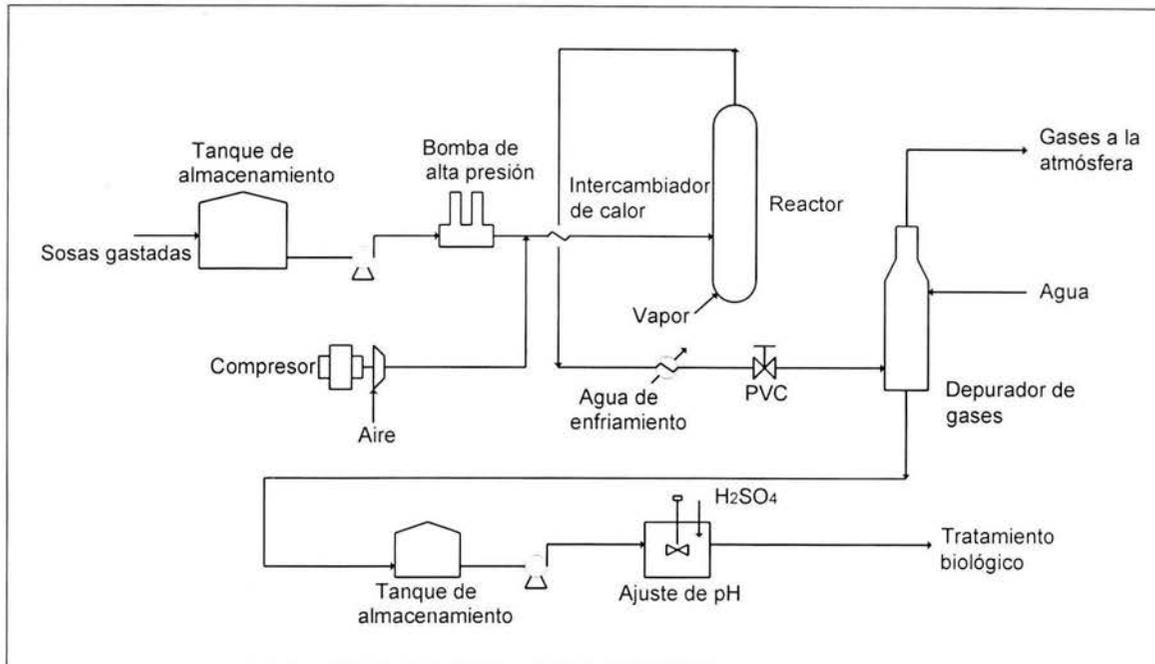


Figura 2.6 Oxidación húmeda con aire a mediana y alta presión (Chen and Burgess, 1988)

2.3.4 Agotamiento con Vapor

El tratamiento de sosas gastadas por medio del proceso de agotamiento con vapor consiste en bombear las sosas gastadas del tanque de almacenamiento a un sistema de neutralización donde éstas reaccionan con ácido sulfúrico. El producto del reactor se mantiene a un pH de 6 o menor, para convertir el sulfuro de sodio a H_2S , el cual es desorbido. Se aumenta la temperatura del producto neutralizado y se bombea a la torre de agotamiento inyectando vapor (Figura 2.7).

La torre de agotamiento opera a $60^{\circ}C$ y 19 kPa. El gas del agotador contiene altas concentraciones de H_2S y se debe quemar o enviar a una planta de recuperación de azufre. El efluente cáustico agotado se neutraliza hasta un pH de 7 y se envía a un tratamiento biológico.

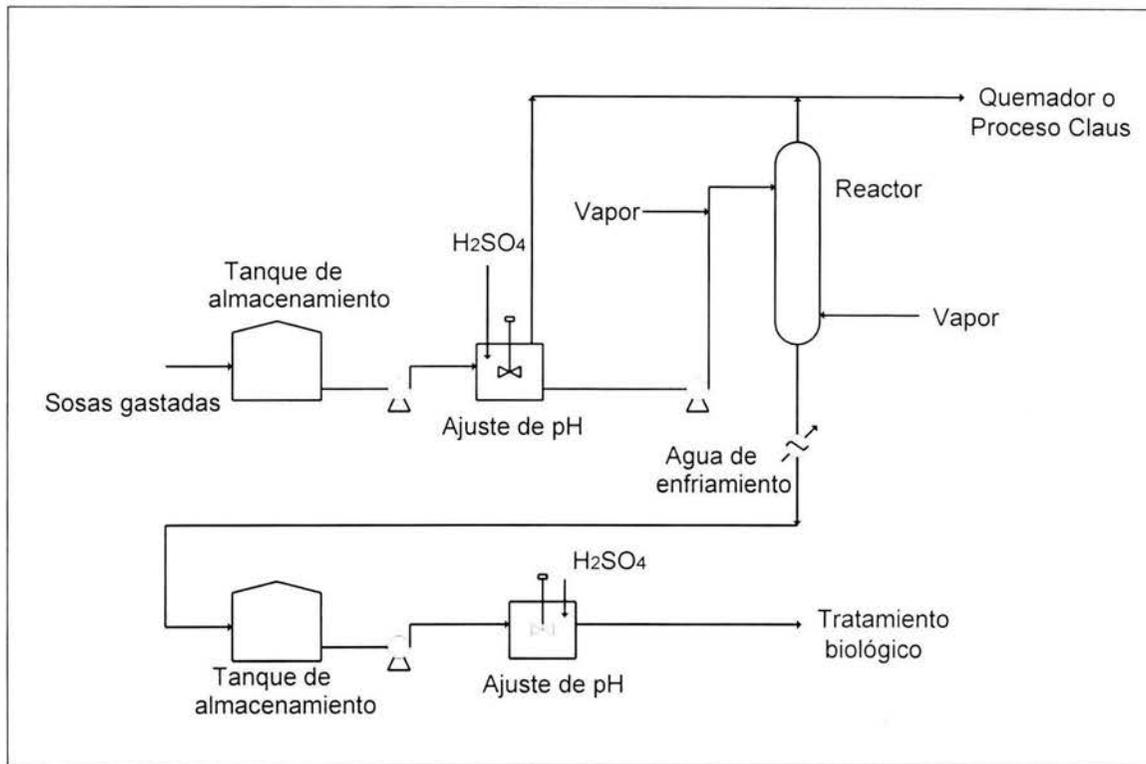


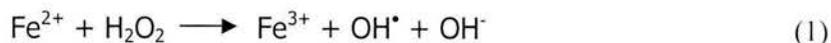
Figura 2.7 Agotamiento con vapor

2.3.5 FENTON

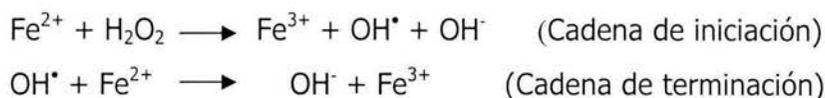
El reactivo Fenton fue descubierto hace 100 años, pero la aplicación como un proceso de oxidación para la destrucción de compuestos orgánicos tóxicos se utilizó hasta los años 60's. El reactivo Fenton en el tratamiento de las aguas residuales es conocido por su alta eficiencia en la remoción de compuestos orgánicos peligrosos. La principal ventaja es la destrucción completa de contaminantes a compuestos inocuos, como por ejemplo CO_2 , agua y sales inorgánicas (Neyens y Baeyens, 2003).

El proceso Fenton consiste en una combinación de procesos: la aplicación de coagulación-floculación y oxidación química mediante peróxido de hidrógeno y sulfato-férrico a condiciones ácidas, alcanzando una eficiencia del 85% en términos de DQO, para la corriente de sosas gastadas con una dilución de 1/100 (Sheu S.S., Weng H. S., 2001).

La oxidación por medio del agente Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) es tradicionalmente aplicada para la generación de radicales hidróxilos (OH^{\bullet}) vía la siguiente reacción:



El hierro ferroso (Fe^{2+}) inicia y cataliza la descomposición de H_2O_2 , resultando la generación del radical hidroxilo. La generación de los radicales implica una serie de reacciones complejas en una solución acuosa.



El Fe actúa como catalizador, como Fe (II) siendo regenerado por la reacción de Fe (III) con H_2O_2 , este proceso es relativamente lento; el Fe se encuentra principalmente presente como Fe (III).

El agente Fenton es efectivo a un pH entre 2 y 4, sin embargo se ha demostrado que el valor de pH óptimo es 3. La inactividad del agente de Fenton a $\text{pH} > 4$ puede presentar una fácil descomposición del H_2O_2 en agua y oxígeno, la reacción entre Fe^{2+} y H_2O_2 entonces no produciría radicales hidróxidos en este intervalo de pH.

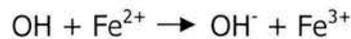
La efectividad de la reacción Fenton puede aumentar si se utiliza luz ultravioleta (UV), oxalato férrico y H_2O_2 . La adición de oxalato y luz UV presenta los siguientes efectos:

1. La reacción del complejo Fe (III)-oxalato con H_2O_2 es más rápida que la reacción correspondiente a $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$.
2. El Fe (III) es reducido a Fe (II) por la fotólisis del complejo Fe (III)-oxalato.
3. La presencia del ligando del oxalato incrementa la solubilidad del Fe, decreciendo la formación de flóculos y precipitados de hierro (Aplin and Waite, 1999).

La reacción Fenton involucra dos componentes en adición al medio contaminante: un catalizador y un oxidante. Los catalizadores de hierro pueden ser sales de Fe (II) o Fe (III). Ambos pueden utilizar también como sales de sulfatos y cloro. Sin embargo, con la

adición de cloro se pueden generar altas velocidades de remoción. El agente oxidante utilizado comúnmente es el peróxido de hidrógeno, el cual es económico y efectivo.

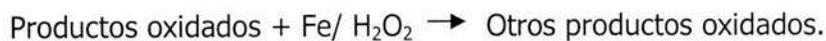
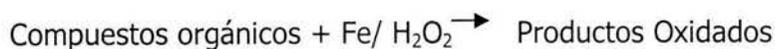
Los radicales formados son hidroxilos (OH^\bullet) y perhidróxidos (HOO^\bullet), los cuales son potentes oxidantes y presentan una corta vida. Los hidroxilos son uno de los oxidantes más poderosos, seguido sólo por el flúor; estos radicales pueden ser sustituidos en la reacción con otro Fe^{3+} .



El Fe^{3+} descompone catalíticamente al H_2O_2 seguido de un radical, esta reacción provoca la formación de los radicales hidróxido y perhidróxidos (Chamarro et al., 2001).



La toxicidad de compuestos de anillos aromáticos como el fenol son un clásico ejemplo del uso de la reacción Fenton para reducir la toxicidad de efluentes industriales (Nesheiwat and Swanson, 2000).



La reacción de Fenton se utiliza principalmente para contaminantes como los aceites combustibles y BTEX, donde la reacción Fenton es rápida y eficiente (Amarante, 2000).

2.3.6 OZONO

El ozono es un gas azul picante de olor característico al que debe su nombre derivado del griego "ozein" que significa oler. Generalmente el ozono es encontrado en una mezcla diluida con aire u oxígeno y es formado fotoquímicamente en la atmósfera de la tierra, pero en la biosfera se encuentra en muy bajas concentraciones.

2.3.6.1 Propiedades Físicas

El ozono es una molécula poco estable, que se descompone rápidamente a medida que aumenta la temperatura. El ozono condensa como líquido azul a -112°C , este líquido es muy explosivo, tanto como lo es la mezcla con oxígeno a una concentración de 20% de ozono sin importar su estado (líquido o gas), las explosiones pueden ser causadas por chispas eléctricas, movimientos bruscos y cambios repentinos de presión o temperatura.

El ozono tiene una solubilidad de 570 mg/L a 20°C , es decir, aproximadamente 13 veces más soluble en agua que el oxígeno, y debido a que es un agente oxidante mucho más fuerte que el oxígeno, puede oxidar totalmente el sulfuro a sulfato, eliminando por completo el olor del ácido sulfhídrico; en la Tabla 2.2 se muestran las propiedades físicas del ozono.

Tabla 2.2 Propiedades físicas del ozono (Kirt-Othmer, 1989)

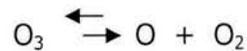
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	-192.5 +/- 0.4
Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$)	-111.9 +/- 0.3
Temperatura crítica ($^{\circ}\text{C}$)	-12.1
Presión crítica (Pa)	$55.3 \cdot 10^5$
Volumen crítico (cm^3/mL)	111.0
Densidad de O_3 sólido g/mc^3 a 77.4 K	1.728
Viscosidad de líquido, cP a 77.6 K	4.17
a 90.2 K	1.56
Tensión superficial, dn-cm a 77.2 K	43.8
a 90.2K	38.4
Constante dieléctrica del líquido a 90.2 K	4.79

Tabla 2.2 Propiedades físicas del ozono (continuación)

Momento dipolar, debye	0.55
Capacidad calorífica de líquido de 90 a 150 K	$C_p = 0.425 + 0.0014 (t-90)$
Calor de vaporización, kcal/mol a -119°C a -183°C	3410 3650

2.3.6.2 Generación de Ozono

El ozono tiene que generarse en el lugar y momento de utilización, debido principalmente a su inestabilidad. Para la mayor parte de las aplicaciones, el ozono se genera a partir de aire seco comprimido u oxígeno aplicando una descarga eléctrica de alto voltaje. Una descarga eléctrica de alto voltaje (5000 a 30 000 V) tiene lugar entre electrodos separados por una capa eléctrica (zona de vidrio o aire) a través del cual circula el caudal de aire u oxígeno. El calor favorece, por una parte, la formación de ozono ya que facilita la ruptura del enlace de la molécula de oxígeno y, por otra, favorece la descomposición endotérmica del ozono.



Por lo tanto, se emplean elevados caudales de gas de enfriamiento para minimizar la descomposición de ozono en el reactor. Los rendimientos de ozono dependen de una variedad de factores, como son:

1. Geometría y tipo de ozonizador (placa o tubo)
2. Tipo de gas portador (aire u oxígeno)
3. Temperatura
4. Caudal de gas
5. Voltaje aplicado
6. Humedad del gas.

Teóricamente pueden producirse 1058g de ozono por kW-h de energía eléctrica. Sin embargo, en la mayor parte de generadores industriales se obtiene un rendimiento bajo (150g/kW-h), debido principalmente a la elevada disipación de calor (Weber, 1979).

2.3.6.3 Tratamiento de Aguas

El ozono es usado en cientos de ciudades europeas para la desinfección y purificación del agua, y durante las dos décadas pasadas ha tenido considerable interés en los Estados Unidos principalmente en el tratamiento de aguas residuales. El ozono tiene una serie de características que lo hacen atractivo para la purificación del agua como son:

1. Es un oxidante fuerte que reacciona rápidamente con la mayoría de los compuestos orgánicos y microorganismos como esporas, quistes y algas presentes en las aguas naturales y residuales.
2. No imparte sabor ni olor a las aguas.
3. Se produce a partir del oxígeno atmosférico por medio de energía eléctrica, lo que dentro de la tecnología moderna constituye un proceso altamente atractivo considerando la disponibilidad del aire y de los avances en la generación de energía eléctrica.

Las desventajas se refieren principalmente a los costos y rendimientos del equipo generador de ozono, y a la calidad de los métodos de inyección del gas. Estos dos factores han sido mejorados por medio de refinamientos tecnológicos y nuevas técnicas. Además las plantas convencionales de tratamiento no están diseñadas para una aplicación inmediata de la ozonación, puesto que el gas debe inyectarse con una ligera presión con el fin de evitar pérdidas de la mezcla ozono/aire u ozono/oxígeno que es costosa, tóxica y corrosiva.

Por lo general el ozono es aplicado en el tratamiento de aguas y aguas residuales para:

1. Eliminar color.
2. Eliminar sabor y olor
3. Desinfectar.
4. Eliminar hierro, manganeso y ácido sulfhídrico.
5. Oxidar el fenol
6. Oxidar el cianuro.

2.3.6.4 El ozono como ayudante de coagulación

Desde hace más de tres décadas, los primeros efectos de la preozonación sobre las subsecuentes técnicas de remoción de partículas fueron reportados. Desde entonces se han realizado numerosos trabajos de investigación sobre posibles mecanismos básicos y aplicaciones de la preozonación.

En los años 70 en Europa (Francia y Alemania), el ozono era utilizado especialmente para oxidar al hierro y al manganeso. A mediados de esta década, en Francia y Escocia se observó que el ozono causaba una floculación espontánea al entrar en contacto con el agua lo cual condujo al desarrollo de la "Miscelización-Desmiscelización" para aumentar la remoción de partículas en el agua de lagos. En dicho proceso, el agua era pretratada por filtración a través de micromallas con el objeto de remover las partículas que pudieran consumir ozono. Entonces, después de la preozonación, las nuevas partículas resultantes eran removidas por filtración rápida con arena y con la ayuda de un polímero o un coagulante de aluminio. En los casos en los que la turbiedad coloidal no era apreciable después de la ozonación, la filtración podía ser omitida. Lo anterior era llamado proceso "Microzon"; cabe mencionar que la eliminación de la filtración final no resultaba exitosa (Langlais *et al*, 1991).

De acuerdo con Jekel (1994) además de la "Miscelización-Desmiscelización" se han utilizado varios nombres para describir los hasta entonces efectos poco usuales del ozono; a continuación se nombran algunos de estos:

- ◆ Efectos microfloculantes
- ◆ Desestabilización de partículas inducida por ozono
- ◆ Ozono como coagulante o como ayuda de coagulación

En la década pasada (Jekel, 1994), los efectos coagulantes del ozono fueron utilizados con éxito en plantas potabilizadoras modernas de floculación-sedimentación-filtración y en plantas de filtración directa que usan una amplia variedad de medios filtrantes para el control de la turbidez. Mientras que en la mayoría de los casos, la ozonación aplicada

antes de un tratamiento convencional tiene un ligero efecto sobre la remoción última de las partículas (esto es, la remoción que puede lograrse a dosis óptimas de coagulante), el ozono con frecuencia facilita la remoción de los materiales fácilmente coagulables. Esto tiene como resultado un ahorro en los costos del coagulante, en los del tratamiento de los lodos y en los de la disposición de los lodos. En el caso de la filtración directa, existen indicios de que la preozonación puede mejorar al remoción de las partículas que pudieran no ser removidas de cualquier otra manera, independientemente de la dosis de coagulante.

Existen pocos estudios acerca de aguas residuales sobre los efectos coagulantes del ozono en relación con la potabilización del agua. Muchos investigadores de todo el mundo han observado que cuando el ozono es adicionado en el agua, este afecta el comportamiento de las partículas presentes, de manera tal que se presentan cambios en la distribución del tamaño de partículas en dirección de tamaños mayores, mejorando la coagulación, floculación, sedimentación o flotación además de que se reduce la dosis de coagulante requerida y se observa un mejoramiento en las propiedades de sedimentación de los flóculos (Singer, 1990 and Reckhow *et al.*, 1993). De acuerdo con Orta *et al.* (1998) una dosis de ozono entre $3.32 \text{ mg/L} \pm 0.20$ para agua residual de la Ciudad de México, reduce la concentración de coagulante de 50 mg/L a 40 mg/L sin afectar la calidad del efluente y cuando la dosis de coagulante no se redujo, hubo un incremento en la velocidad de sedimentación de los flóculos por el aumento de tamaño de los mismos.

Cabe resaltar que los efectos coagulantes del ozono van más allá del efecto oxidante que tiene sobre los compuestos orgánicos, Altamirano (1997) menciona que el ozono oxida a los macrocontaminantes orgánicos, con la disminución del color, incremento en la biodegradabilidad de los compuestos y la oxidación directa de los precursores de trihalometanos. Se ha observado al ozono como ayudante de coagulación se ha observado en aguas tanto naturales como residuales con un éxito indiscutible, en el presente trabajo se observó si el ozono también es un ayudante en la coagulación cuando se utilizan residuos peligrosos (sosas gastadas) junto con el reactivo Fenton; para ello se debe de evaluar la aplicación del mismo en el laboratorio con controles apropiados.

2.4 Fenoles

Los fenoles o derivados fenólicos son todas aquellas sustancias derivadas del fenol (hidroxibenceno o bencenol). Existe una amplia variedad de compuestos.

Los derivados fenólicos más importantes desde el punto de vista del control analítico de las aguas son:

- Fenol
- 2-Monoclorofenol
- 4-Monoclorofenol
- 2,4-Diclorofenol
- 2,6-Diclorofenol
- 2,4,6-Triclorofenol
- Tetraclorofenoles
- Pentaclorofenoles
- Cresoles
- Naftoles

En el ambiente natural los derivados del fenol son contaminantes tóxicos y refractarios, parcialmente biodegradables y por lo que tanto no son fácilmente removidos en las plantas biológicas de tratamiento de aguas residuales (Goi y Trapido, 2001); de ahí la necesidad de desarrollar métodos efectivos para la degradación de estos contaminantes o su mineralización completa. Los fenoles son uno de los contaminantes más abundantes en las aguas residuales industriales, como son la industria química, petroquímica, pintura y textil, principalmente (Alnaizy y Akgerman, 2000).

2.4.1 Información toxicológica

Puesto que existe una gran variedad de compuestos fenólicos, sus efectos en organismos vivos varían según la especie. De forma genérica, los fenoles son sustancias muy tóxicas (HR= 3) en estado puro. (HR= Hazard Rating. Fuente: SAX/LEWIS. Dangerous properties of industrial materials. Seventh edition. Van Nostrand Reinhold, 1989).

2.4.2 Fuentes

Se pueden encontrar en aguas residuales de industrias de coque, aceites usados de motores, restos de disolventes para refinados de aceites, residuos de productos decapantes de pinturas, y algunas aguas crudas (prepotables). Los tratamientos mecánicos o por coagulación no tienen efectos sobre los fenoles. La filtración lenta no los elimina totalmente.

El ozono destruye el fenol y los compuestos fenólicos siempre que las dosis que se empleen vayan en función de los tratamientos procedentes, del pH, de la naturaleza de dichos compuestos y de la concentración final deseada. En la zona de valores de pH que corresponden al funcionamiento normal de las instalaciones de tratamiento de agua potable (7 a 8.5), el consumo de ozono por gramo de fenol eliminado es máximo. La dosis de ozono varían según se trate de fenol puro (muy poco frecuente), de di- o trifenoles, de cresoles o de naftoles y dependiendo de que éstos cuerpos se encuentren unidos a otros, como los triocinatos, sulfuros, etc. La dosis correcta sólo puede fijarse mediante un ensayo. Generalmente es del orden de cuatro veces el valor del contenido en compuestos fenólicos presentes, expresado en fenol puro.

Para la oxidación de los fenoles, no se necesita un tiempo de contacto prolongado. Con el empleo de ozono puede combinarse su eliminación con la desinfección total del agua a tratar mientras la concentración de fenol se mantenga reducida.

Si existen fenoles en pequeñas concentraciones en las aguas sin tratar, se eliminan radicalmente mediante una ozonización aplicada en dosis bactericidas o virulicidas. El aumento del pH favorece la disminución de las concentraciones de fenol.

La combinación de Ozono-Carbón activado sólo se prevé en el caso de que se produzcan picos importantes del contenido en fenol. En este caso, el empleo sólo de ozono puede resultar insuficiente en los momentos de máxima concentración.

2.5 El proceso de coagulación-floculación

Las impurezas del agua varían en tamaño, desde unos pocos angstroms para sustancias solubles hasta unos cientos de micrones para materia en suspensión (Weber, 1979). La eliminación de una gran proporción de estas impurezas se lleva a cabo por sedimentación, sin embargo, debido a que muchas de las impurezas son demasiado pequeñas para obtener un proceso de eliminación eficiente por sedimentación basado sólo en gravedad, es preciso llevar a cabo la adición de estas partículas en agregados de mayor tamaño y más fácilmente decantables con el fin de obtener una separación satisfactoria por sedimentación.

Se llama coagulación-floculación al proceso en el cual las partículas se aglutinan en pequeñas masas, con peso específico mayor al del agua, estos aglutinamientos son llamados flocs (CEPIS, 1981).

La coagulación-floculación remueve sólidos orgánicos e inorgánicos y precipitan las sales metálicas. Pero, con la materia orgánica es poco eficiente debido a la amplia gama de componentes que la conforma. Se considera que las moléculas orgánicas con alto peso molecular (10^4) son removidos tanto con hierro o aluminio si se emplea el pH y dosis óptima; sin embargo, con pesos moleculares inferiores a 1000 ó 1500 según su naturaleza química prácticamente no son removidas (Tambo, 1990).

2.5.1 Coagulación

La palabra coagulación proviene del latín *coagulare* que significa conducir junto, es por definición, el fenómeno de desestabilización de las partículas coloidales, que se puede conseguir por medio de la neutralización de sus cargas eléctricas negativas, este proceso es producto de la adición de un reactivo químico llamado coagulante (Aldana, 1996).

Según LaMer (en Weber 1979), la coagulación se refiere a la desestabilización producida por compresión de las dobles capas eléctricas que rodean a todas las partículas coloidales.

Riddick (en Eckenfelder, 1991), describe cual es la secuencia ideal para que ocurra una coagulación efectiva como se cita a continuación:

- Adicionar las sales de aluminio o hierro para abrir el coloide con iones Al^{+3} y Fe^{3+} y formar microfloculos con carga positiva (desestabilización del coloide).
- Efectuar una mezcla rápida durante 1 a 3 minutos.
- Añadir los ayudantes de coagulación (sílica o polielectrólitos) para formar el floculo.
- Efectuar una mezcla lenta por 20 a 30 minutos.

2.5.2 Floculación

La floculación es un proceso físico (Odegaard, 1985), donde las partículas se aglutinan, el cual juega un papel importante en el tratamiento de aguas. De acuerdo con Odegaard (1995) los propósitos de la floculación son:

- Aglutinar partículas coaguladas en flocs separables que sean posible precipitar.
- Preparar las características de los flocs para que se puedan separar eficazmente como sea posible.

El coagulante introducido da lugar a la formación del floculo, pero es necesario aumentar su volumen, su peso y sobre todo su cohesión. Se favorecerá el engrosamiento del floculo a través de (Aldana, 1996):

- Una coagulación previa, tan perfecta como sea posible
- Una agitación homogénea y lenta con el fin de aumentar las posibilidades de que las partículas coloidales descargadas eléctricamente se encuentren entre sí.
- El empleo de ciertos productos, llamados floculantes.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se llevaron a cabo pruebas para encontrar las mejores condiciones de remoción de fenoles totales, sólidos suspendidos totales y DQO de las sosas gastadas, mediante el proceso de ozonación. En la Figura 3.1 se presenta la metodología general que se siguió para simular el pretratamiento de las sosas gastadas.

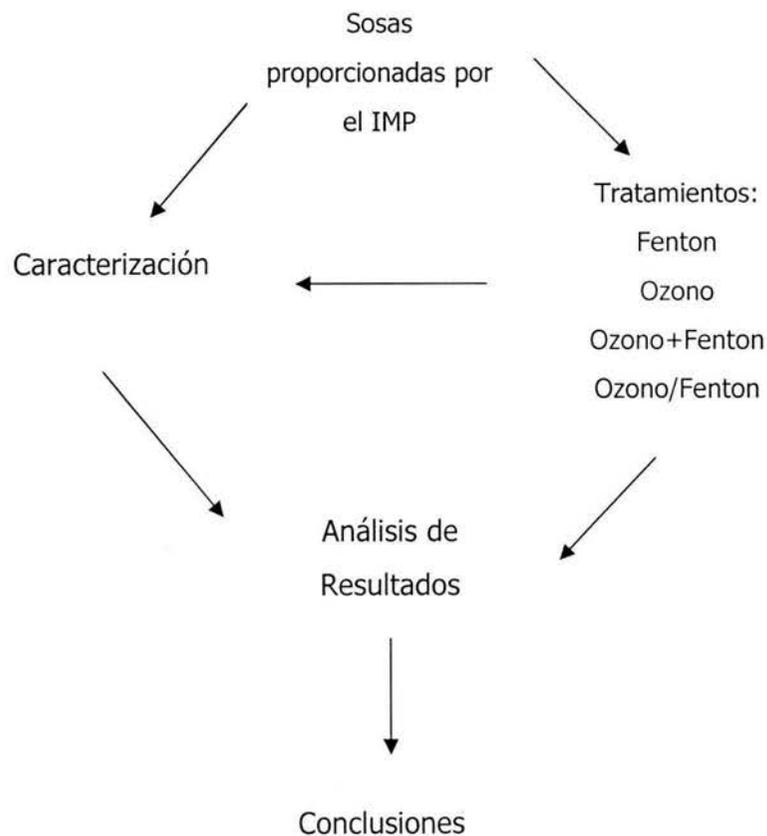


Figura 3.1 Diagrama de bloques de la metodología experimental

3.1 Muestreo

Las muestras fueron tomadas directamente en la Refinería Miguel Hidalgo en Tula, Hidalgo, del tanque de almacenamiento donde se combinan los efluentes de sosas gastadas provenientes de los procesos Oximer y Merox. Se colectaron y se almacenaron en refrigeración para la posterior caracterización en el laboratorio. Dichas muestras fueron proporcionadas por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

3.2 Diseño Experimental

El diseño experimental es un medio de importancia para el rendimiento de un proceso (Montgomery, 1991). La aplicación de técnicas de diseño experimental en una fase temprana del desarrollo de un proceso que puede dar como resultado:

- Mejor rendimiento del proceso
- Menor variabilidad y mayor apego a los requerimientos nominales u objetivos
- Menor tiempo de desarrollo
- Menor costo global

También los métodos de diseño experimental tienen una función en el diseño técnico (o diseño de ingeniería) en los cuales se mejoran técnicas ya existentes.

El objetivo que se persiguió con el diseño experimental, consistió en determinar el proceso de oxidación de las sosas gastadas, con base a ciertas variables de respuestas como fueron: DQO y Fenoles totales.

En este estudio se llevo acabo un diseño factorial involucrando dos factores: el tipo de tratamiento y el tiempo de ozonación. El primer factor tuvo tres niveles: el proceso de ozonación, la oxidación con ozono seguida de una oxidación con el reactivo Fenton y por último aplicando el ozono al mismo tiempo con el reactivo Fenton. Para el segundo factor (tiempo de ozonación) se consideraron cuatro niveles siendo estos de 15, 20, 25 y 30 min de ozono adicionado. Cada factor se realizo por triplicado teniendo un total de 24 pruebas. En la Tabla 3.1 se ejemplifica el diseño factorial.

Tabla 3.1 Diseño factorial de dos factores

Tratamiento	Tiempo de contacto de ozono (min)			
	15	20	25	30
<i>Ozono</i>	1,2,3	1,2,3	1,2,3	1,2,3
<i>Ozono+Fenton</i>	1,2,3	1,2,3	1,2,3	1,2,3
<i>Ozono-Fenton</i>	1,2,3	1,2,3	1,2,3	1,2,3

3.3 Procedimiento experimental

3.3.1 Acidificación

La primera etapa del desarrollo experimental fue la dilución y acidificación de la sosa gastada. La dilución se llevó a cabo al 10% de un litro de muestra, esto debido a que cuando se trabajó con la sosa gastada concentrada, ésta originó una emanación violenta de gases y proyección de líquido al exterior cuando se acidificó (Camargo, 2002 y Martínez, 2002).

La acidificación es un proceso confiable como pretratamiento de la sosa gastada. De acuerdo con Camargo (2002), a medida que se disminuye el pH la remoción de sulfuros y mercaptanos tiene lugar. Por esta razón en todos los tratamientos que se llevaron a cabo se acidificaron las sosas gastadas a un pH aproximado de 5.5 con ácido sulfúrico concentrado, ya que la precipitación metálica de sulfuros insolubles ocurre entre un intervalo de pH de 5.2 a 6.1; además de que el reactivo Fenton es efectivo en condiciones ácidas, en la Figura 3.2 se ilustra el procedimiento de acidificación. Una vez acidificada la sosa gastada se tomó un volumen de 500 mL para todos los tratamientos que se realizaron.

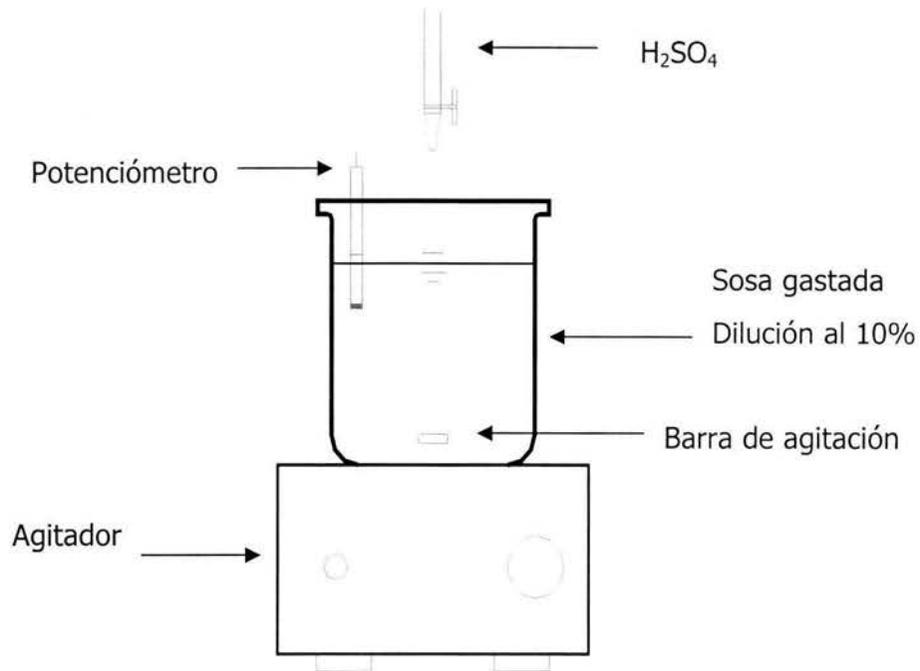


Figura 3.2 Acidificación de la sosa gastada

Para poder cuantificar la concentración del ácido sulfhídrico (H_2S) que se desprende en la etapa de acidificación se realizó por medio del sistema GASTEC SENSIDYNE[®] el cual consiste de tubos detectores y bomba de muestreo, el sistema se muestra en la Figura 3.3.

Figura 3.3 Sistema GASTEC SENSIDYNE[®] para la cuantificación de H_2S

El sistema GASTEC para la detección de gases permite medir en forma rápida y sencilla la concentración, aún a niveles muy bajos, de una gran diversidad de gases y vapores, incluyendo bióxido y monóxido de carbono, bromo, cloro, sulfuro de hidrógeno, etileno, flúor y muchos más. El principio de operación del sistema GASTEC SENSIDYNE® consiste en que cada tubo detector contiene una cantidad precisa de los reactivos apropiados, contenidos en un tubo de vidrio de diámetro interior constante, sellado herméticamente por ambos extremos.

Para realizar la medición, se rompió los extremos del tubo detector y se conectó a la bomba muestreadora. Se procedió entonces a jalar la manija de la bomba para tomar un volumen predeterminado de la muestra de gas. El sistema de reactivos dentro del tubo detector reaccionó de inmediato con el gas al medir la muestra, desarrollando una coloración café dentro del tubo detector, a partir del extremo donde entró la muestra. La concentración de gas se muestra en el punto de cambio de color en el reactivo (Figura 3.3). En la Figura 3.4 se muestra la manera de cómo fue adaptado el sistema GASTEC en la etapa de acidificación.

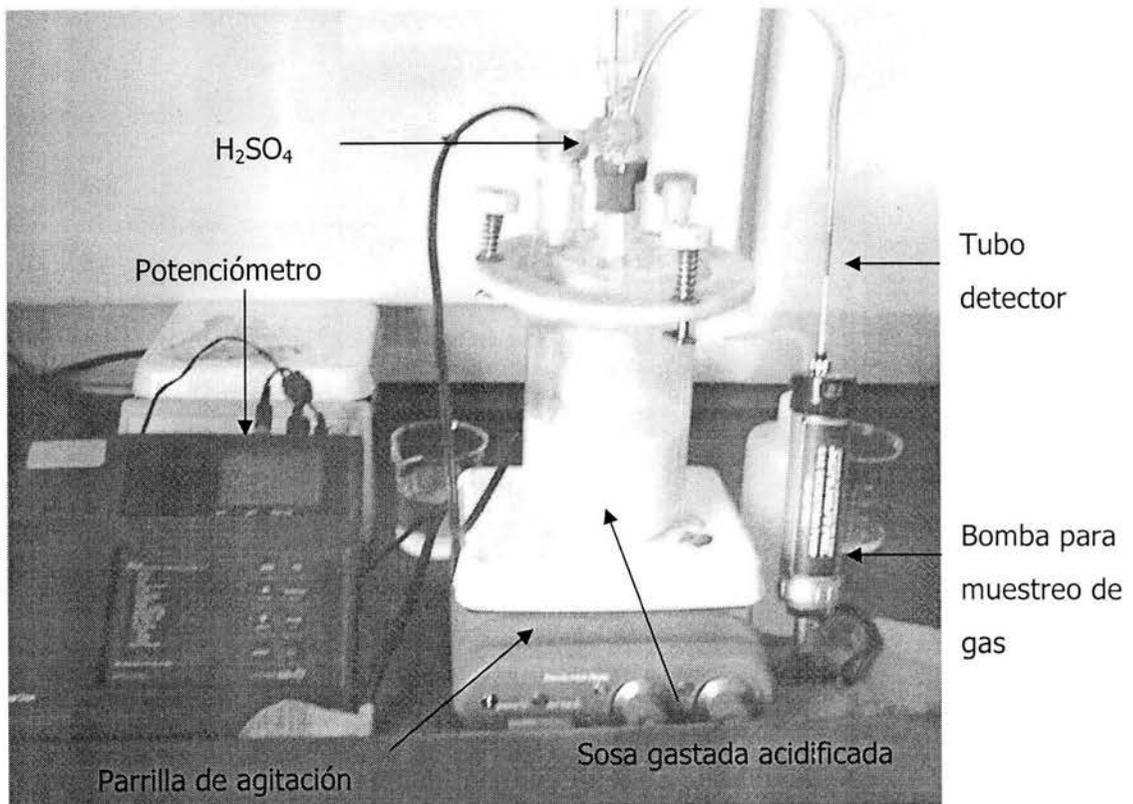


Figura 3.4 Sistema GASTEC SENSIDYNE® adaptado en la acidificación de la sosa gastada

3.3.2 Ozonación

Una vez acidificada la muestra se ozonizó con tiempos de contacto de 15, 20, 25 y 30 min respectivamente, dependiendo del diseño experimental. Para la producción del ozono se utilizó aire enriquecido con oxígeno como gas de alimentación para el generador de ozono, suministrado por medio de un separador AIRSEP con las siguientes especificaciones: presión de 62.1 kPa, punto de rocío de -73 °C y pureza de oxígeno de $90 \pm 5 \%$.

El ozono que se generó por medio de un generador EMERY TRAILIGAZ LABO 76 con una capacidad de producción de 19 gO₃/h. Este generador se operó a un gasto de salida de 1 L/min y 28 % del máximo voltaje de salida (0.5 amperes); de acuerdo con el fabricante el generador se debe de operar a no mas de 1 ampere de intensidad de corriente, esto con el fin de prolongar la vida útil del equipo.

Para poder realizar el proceso de ozonización, se construyó un reactor (cámara de contacto) que se adaptó a una prueba de jarras. El reactor consistió en un vaso precipitado (1000 mL) cerrado herméticamente con cuatro entradas en las cuales se colocaron tapones de teflón. La entrada central permitió la entrada del agitador y las tres restantes se utilizaron para la entrada de reactivos, el potenciómetro y salida del ozono. El ozono aplicado se introdujo al reactor por medio de un difusor de vidrio poroso ubicado en la parte inferior del mismo.

3.3.3 Reactivo Fenton

Para tener un mejor criterio de los tratamientos de las sosas gastadas se realizó el reactivo Fenton sin el acompañamiento del ozono, éste se llevó acabo en un equipo de jarras, en el cual se utilizó el reactor anteriormente mencionado. El equipo de jarras empleado fue un PHIPPS & BIRD STIRRER, modelo 7790-400.

El procedimiento de la prueba de jarras para la dosificación del agente Fenton fue el siguiente:

- Se instaló el reactor utilizado en el proceso de ozonización en el equipo de jarras

- Se ajustó la velocidad de agitación a 100 r.p.m. (mezcla rápida) por 3 min
- Se agregó el reactivo Fenton en relación 1:10
- Se disminuyó la velocidad de agitación a 30 r.p.m. continuando la agitación por 40 minutos (mezcla lenta)

El sistema experimental para la aplicación conjunta de ozono y el reactivo Fenton se muestra en la Figura 3.5, previamente diluida y neutralizada la sosa gastada.

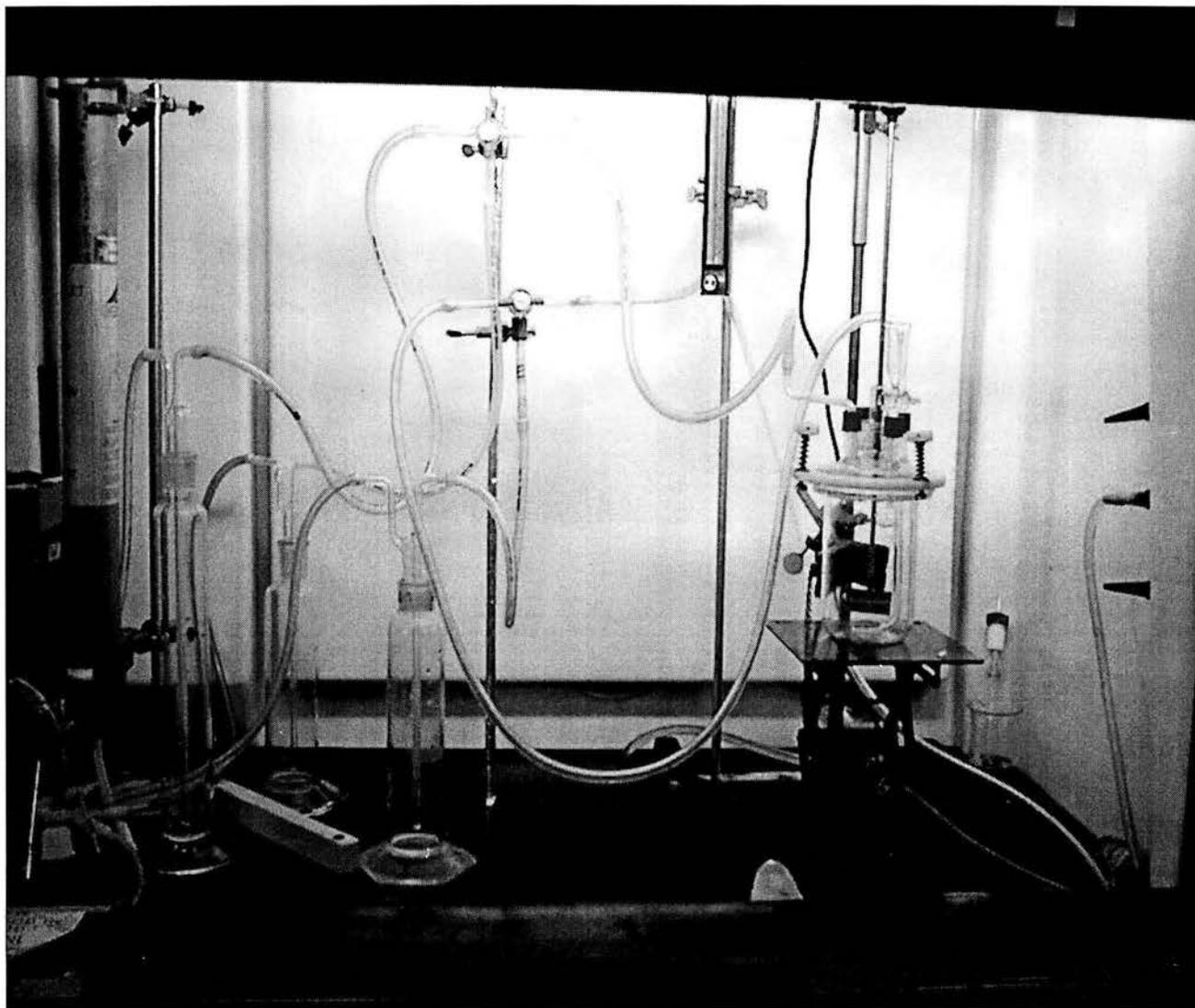


Figura 3.5 Sistema experimental para la aplicación conjunta de ozono y el reactivo Fenton

3.4 Técnicas analíticas y equipos empleados

Para determinar los tratamientos más viables se llevó a cabo una caracterización de la sosa. Los parámetros que se midieron, así como el equipo analítico empleado se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Parámetros y técnicas analíticas empleadas

Parámetro	Método	Equipo
DQO	Oxidación-Digestión Método 8000	Digestor HACH modelo 45600-00 y espectrofómetro HACH DR-2000
Fenoles totales	Espectrofotométrico	Espectrofómetro Perkin Elmer, Modelo Lambda EZ210
pH	Potenciométrico	Potenciómetro HACH modelo 438000
H ₂ S (fase gas)	Colorimétrico	Sistema de detención de gas GASTEC SENSIDYNE®

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Caracterización

Las concentraciones de la sosa gastada cruda fueron altas como ya se esperaban: 481,000 mg/L y 2,400 mg/L de DQO y fenoles totales respectivamente. Existe variación entre la determinación de estos parámetros durante la realización de este trabajo, y la caracterización que realizada en 1998 por el IMP (Tabla 2.1). Esto se debe a que las muestras analizadas provenían de diferentes lotes de sosas muestreadas en diferentes periodos del año en la refinería Miguel Hidalgo; sin embargo, para el pH fueron similares (12-13). En la Tabla 4.1 se muestra una caracterización comparativa de sosas gastadas de diferentes refinерías en Europa, China y México.

Tabla 4.1 Características de las sosas gastadas.

Parámetro	Refinería		
	México (Tula Hgo) (Camargo, 2002)	Europa (Berné and Cordonnier, 1995)	China (Shih-Hsiung and Hung-Shan, 2001)
Flujo (m ³ /h)	0.6	0.7 - 8	---
pH	12-14	> 13	13.5 – 13.7
Sulfuros (mg/L)	11,450 – 52,100	3,149	12,727-19,090
Mercapturos (mg/L)	823 – 958	9,448	---
Fenoles (mg/L)	2,400 – 7,387	275	272
DQO (mg/L)	319,642–618,018	---	27,272-40,909

En la tabla se observa que los efluentes poseen un pH similar, sin embargo, para los sulfuros y DQO los valores son superiores para las sosas gastadas generadas en la refinería Miguel Hidalgo; esto se atribuye a la forma de operación y tipo de proceso que se utiliza para el endulzamiento, pero principalmente al tipo de crudo que procesa la refinería (crudo maya). Las sosas gastadas estudiadas presentan un color amarillo a negro como se muestra en la Figura 4.1.



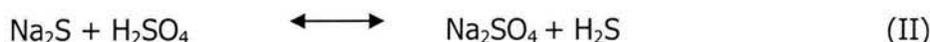
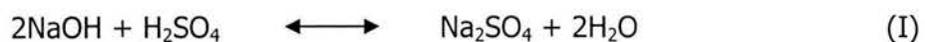
Figura 4.1 Sosa gastada cruda

4.2 Acidificación

La acidificación de las sosas gastadas para su ajuste de pH juega un papel importantísimo en el proceso de oxidación vía Fenton, ya que se ha demostrado en estudios previos (Durán *et al.*, 2003), que las condiciones óptimas de pH para llevar a cabo la reacción de oxidación se encuentran entre 3 y 5. En esta etapa la sosa gastada presentó un poder de amortiguamiento enorme, ya que durante la adición de ácido para la reducción del pH, éste regresaba rápidamente a su valor original. Este comportamiento se debe probablemente a que la sosa gastada contiene en su composición, una cantidad significativa de sosa libre que debe ser neutralizada por el ácido, antes de poder registrar una disminución en el pH de la solución. Para poder llevar la sosa a un pH aproximado de 5 se gastaron alrededor de 12 mL de ácido sulfúrico, obteniéndose aproximadamente una concentración de la sosa gastada de 0.432N.

Adicionalmente, se produjo un fuerte olor ofensivo debido principalmente a la presencia de los mercaptanos y a la producción de $H_2S_{(g)}$ (fase gas) el cual tuvo una concentración de 19360.4 mg/L. La cantidad de sulfuro presente en la sosa gastada no se midió

experimentalmente, por lo que se realizó un cálculo teórico con base a la reacción de neutralización de sulfuro (Ec. II y Anexo I) dando una concentración de 44415 mg/L como sulfuro de sodio (Na_2S). El $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ producido en la etapa de neutralización puede ser enviado a una planta de recuperación de azufre (proceso Claus) para disponer del H_2S de una manera segura, convirtiéndolo en azufre elemental para su posterior reuso. De acuerdo con Grover y Gomaa (1993) la formación de H_2S que se produce en la etapa de neutralización es de la siguiente forma:



En la Figura 4.2 se muestra el estado físico de la sosa gastada después de llevar a cabo la neutralización, donde se puede apreciar un color blanco con aspecto a leche, esto se debe a que especies químicas orgánicas de tipo aromático como los fenoles y derivados, a valores de pH ácidos se tornan insolubles quedando dispersos en la solución, provocando la difracción de la luz y que proporciona el aspecto lechoso observado (Berné and Cordonnier, 1995). Al realizar la neutralización se logró reducir la demanda química hasta en un 96%, obteniendo una DQO residual de 18,400 mg/L, lo cual indica que la materia orgánica susceptible a la oxidación es todavía alta; por otro lado, la reducción de los fenoles totales es sólo del 32% obteniendo una concentración residual de 1,623 mg/L, concentración aún elevada para una planta de tratamiento biológico vía lodos activados (puede inhibir el tratamiento {Barrios, 2002}).

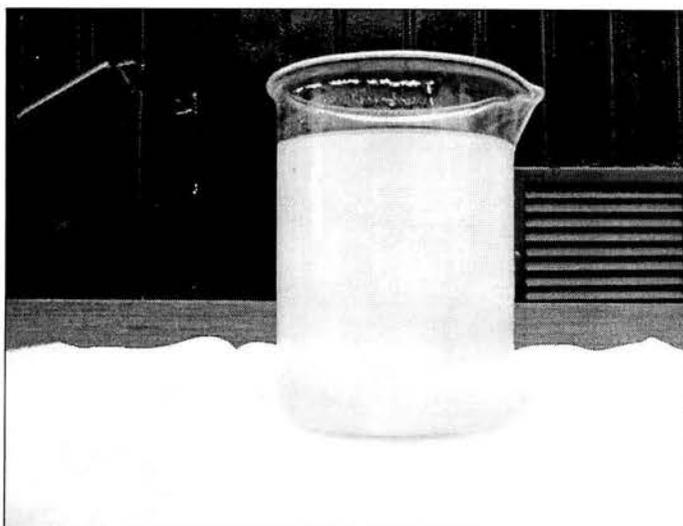


Figura 4.2 Sosa gastada después de la neutralización

4.3 Reactivo Fenton

Con la finalidad de comparar los tratamientos con el reactivo Fenton, ozono, ozono más el reactivo Fenton y Ozono-Fenton (al mismo tiempo), se llevó acabo la dilución de la sosa gastada 1:10 (v/v) y el ajuste del pH entre 5 y 5.5 con H_2SO_4 concentrado, para después ser tratada. Las condiciones que se utilizaron para el reactivo Fenton se muestran en la Tabla 4.2

Tabla 4.2 Condiciones del experimento con la aplicación del reactivo Fenton para el tratamiento de las sosas gastadas

Relación Fe^{3+}/H_2O_2	1:10
Dosis Fe^{3+}	169 mg/L
Dosis H_2O_2	1692 mg/L
pH	5 – 5.5
Tiempo de agitación	3 min (mezcla rápida)
	40 min (mezcla lenta)
Dilución de la sosa	10%
Velocidad de agitación	100 rpm (mezcla rápida)
	30 rpm (mezcla lenta)

La eficiencia de remoción para la DQO fue del 98% obteniéndose una concentración residual de 12,000 mg/L. Se observó un aumento considerable en la temperatura, de 22 a 45°C debido a que la reacción es altamente exotérmica, esto debido a la rápida oxidación de los compuestos presentes en las sosas gastadas (San Sebastián *et. al.*, 2003). En cuanto a la remoción de fenoles totales esta fue del 99% lo que equivale a una concentración residual de 23 mg/L; cabe destacar que los análisis de la DQO se efectuaron al finalizar la reacción de oxidación vía Fenton, en cambio el análisis de los fenoles totales se realizaron dos horas después, esto debido a la preparación de la técnica analítica (ver Anexo II). Los porcentajes de remoción de DQO de las sosas gastadas en comparación con los que obtuvieron Sheu y Weng (2001) en un estudio de una planta de olefinas fueron similares, ya que ellos obtuvieron remociones del 99.5 % de DQO. Es importante destacar que la concentración inicial de la sosa gastada sin diluir fue de 41,000 mg/L, 11 veces menor que la concentración con que se trabajó, lo cual refleja la complejidad del residuo que se trató.

En la Figura 4.3 se muestra la sosa gastada después del proceso de oxidación vía Fenton. En esta imagen se observa que la formación de flóculos es muy limitada ya que estos fueron muy pequeños y finos, lo que dificultó su precipitación, quedando dispersos en la solución. De acuerdo con Neyens (2003) la reacción de Fenton es un proceso de coagulación-floculación en el cual los flóculos formados toman un cierto tiempo para poder sedimentar e incluso pueden llegar a demorar hasta 12 horas para una precipitación completa, como fue en este caso, donde después de 24 hrs aproximadamente se empezó a observar un precipitado (Figura 4.6). Como se puede ver en la Figura 4.3 la sosa presenta un color café que se le atribuye a la descomposición de algunos los compuestos orgánicos, así como a la adición de la sal de hierro que en este caso fue el coagulante Ferrix-3.

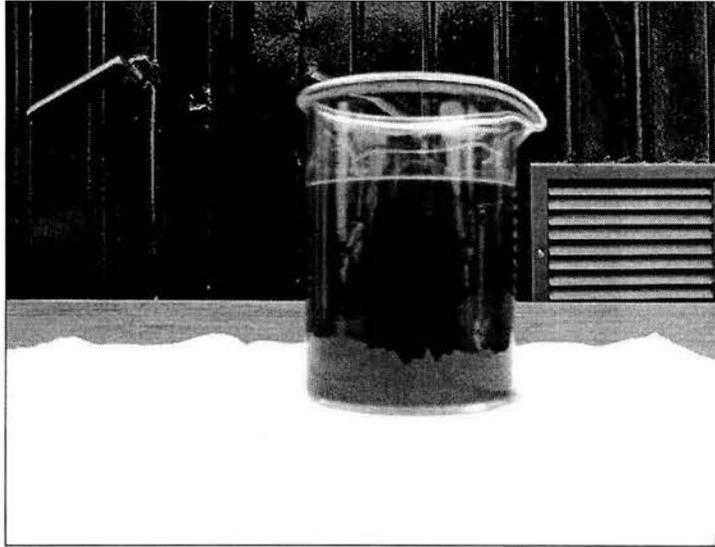


Figura 4.3 Sosa gastada tratada con el reactivo Fenton

En la Figura 4.4 se presentan los resultados obtenidos de la remoción de DQO y fenoles totales a diferentes tiempos de reacción. Se consideró el tiempo cero una vez concluida la etapa de neutralización, 43 minutos después, concluido el proceso de oxidación vía Fenton se tomaron muestras a los 15, 60, 90 y 120 min. Se puede observar que entre los tiempos de reacción no hubo diferencia de DQO y fenoles totales, con lo que se presume que la reacción de la sosa gastada es casi inmediata ya que no presenta evolución en el tiempo. De acuerdo con Turan-Ertas y Gurol (2002), el radical OH^{\bullet} es el responsable de la reacción de oxidación con los compuestos orgánicos con una importante constante de velocidad, por ejemplo para el fenol es de aproximadamente $1.4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$, principal responsable en la oxidación de compuestos orgánicos.

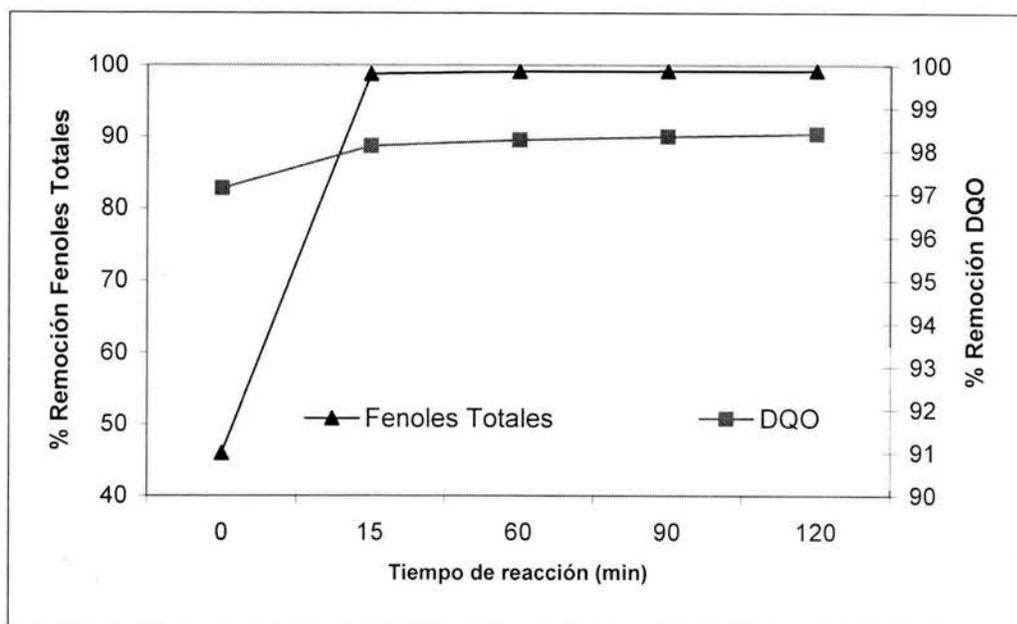


Figura 4.4 Remoción de DQO y fenoles totales a diferentes tiempos de reacción

4.4 Ozono

Las condiciones que se utilizaron para la ozonización de la sosa gastada fueron las siguientes: Se manejó un flujo de 1 L/min con una concentración de ozono en la fase gas de 37 mg/L (ver anexo II). Dependiendo del tiempo de contacto la dosis de ozono varió, en la Tabla 4.3 se muestran las dosis que se emplearon, así como los tiempos de contacto.

Tabla 4.3 Tiempos de contacto y dosis de ozono empleadas en el tratamiento de las sosas gastadas.

Tiempo de contacto (min)	Dosis (mg/L)
15	1118
20	1510
25	1816
30	2212

Al ser tratadas las sosas gastadas con ozono se logró reducir la DQO hasta un 98%, esto cuando se utilizó un tiempo de contacto de 30 minutos y una concentración residual de 9600 mg/L (Figura 4.5). En cambio, para los fenoles totales la máxima remoción fue de

51% lo que equivale a una concentración de 1,173 mg/L, concentración alta para los procesos biológicos. Los resultados del experimento se presentan en el anexo IV.

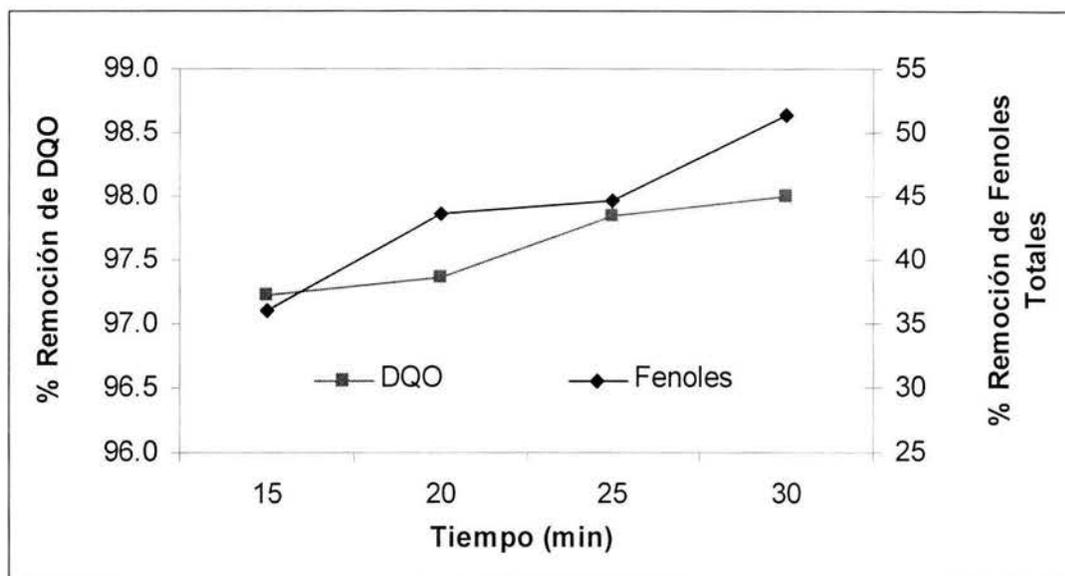


Figura 4.5 Remoción de DQO y fenoles totales con ozono a diferentes tiempos de contacto (condiciones de operación: muestra diluida (10%) y neutralizada, pH inicial = $12.5 \pm .5$, temperatura = 22°C , 15 min – 1118 mg/L, 20 min – 1510 mg/L, 25min – 1816 mg/L, 30 min – 2212 mg/L, tiempo de contacto - dosis O_3 respectivamente).

De acuerdo con Langlais *et al.* (1991) los compuestos fenólicos son oxidados fácil y rápidamente por medio de ozono, esto siempre y cuando se utilicen las dosis adecuadas y el suficiente tiempo de contacto. En España se ha trabajado con ozono para la oxidación de fenoles de las aguas residuales, utilizando un tiempo de contacto de 10 a 15 min con dosis de 2.5 a 6 mg/L para concentraciones de fenoles de 5 mg/L (Centro Canario del agua), concentraciones muy bajas en comparación con las registradas en las sosas gastadas. A pH ácido la constante de reacción con ozono para los fenoles es de $0.09 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ (Langlais *et al.*, 1991) el ozono reacciona con los compuestos aromáticos y los dobles enlaces, destruyéndolos; sin embargo, se presume que el ozono ataca primeramente a otras especies químicas, ya que no se observó una alta remoción de fenoles totales. Esto se confirma de acuerdo con Beltrán *et al.*, (1999), donde trabajaron con aguas residuales provenientes de una industria de olefinas, donde dichas aguas contenían una alta cantidad de fenoles (22 g/L) y sólo se logró remover el 23% de estos en un tiempo de contacto de 5 h.

4.5 Ozono + Fenton

El ozono tiene muchas aplicaciones en el tratamiento de agua, una de estas aplicaciones es la de actuar como ayudante en el proceso de coagulación (Reckhow *et al.*, 1993). En este tratamiento se aplicaron las mismas dosis de ozono y reactivo Fenton que en los tratamientos anteriores (Tabla 4.2 y Tabla 4.3).

En esta etapa de tratamiento se logró que las partículas que se encontraban en suspensión sedimentaran con una mayor rapidez, después de 60 min de reacción, se observó un precipitado sin importar el tiempo de contacto con ozono. En la Figura 4.6 se muestra la sosa gastada tratada con el reactivo Fenton y el ozono (lado izquierdo), en comparación con los resultados de la oxidación vía Fenton solo. Una vez que terminada la reacción con el reactivo Fenton (43 min), se dejó sedimentar por 60 min y en este tiempo se observó un precipitado café muy fino. En cambio en la imagen de la derecha que solo se trató con el reactivo Fenton no se observó el precipitado.

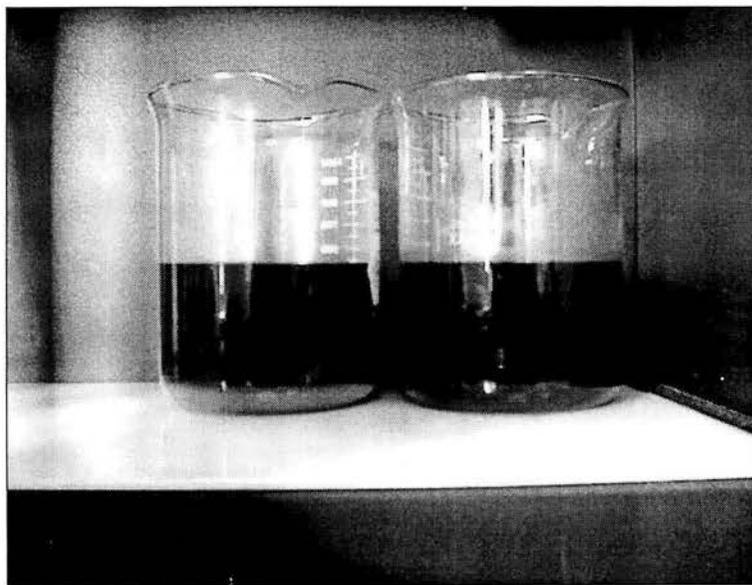


Figura 4.6 Sosa gastada con ozono y Fenton (izquierda) y Fenton solo (derecha)

En cuanto a la DQO la remoción para todos los tiempos de contacto fue del 98%. Por otra parte los fenoles totales la remoción fue del 98% cuando se aplicó un tiempo de contacto de 15 min y del 99% para los demás tiempos (Figura 4.7).

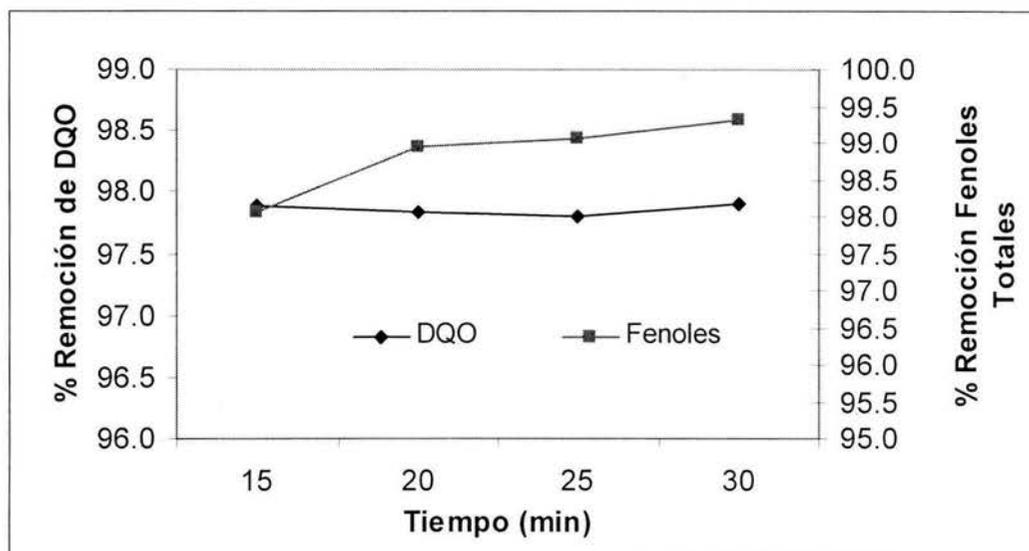


Figura 4.7 Porcentajes de remoción de DQO y fenoles totales tratados con ozono y el reactivo Fenton (condiciones de operación: pH inicial = 12.5 ± 0.5 , muestra diluida (10%) y neutralizada, temperatura = 22°C , Tiempo de agitación = 100 rpm – 3 min y 100 rpm – 30min, relación 1:10 de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, tiempo de contacto y dosis de ozono = 15 min – 1118 mg/L, 20 min – 1510 mg/L, 25min – 1816 mg/L, 30 min – 2212 mg/L)

En esta etapa de tratamiento se mejoró las remociones de los fenoles totales en comparación cuando sólo se aplicó el ozono. En la Figura 4.8 se muestran los tratamientos de la sosa gastada, cuando se aplicó el ozono solo y el ozono más el reactivo Fenton. Como se puede observar, a medida que se fue aumentando el tiempo de contacto las concentraciones residuales fueron disminuyendo, logrando una concentración residual de hasta 17 mg/L cuando se aplicó un tiempo de 30 min. En cambio para la remoción de la DQO fue muy similar cuando se aplicó el ozono solo. De acuerdo con un estudio que realizaron Beltrán *et al.* (1997) con aguas de destilerías con DQO de 3040 mg/L donde utilizaron el ozono y el peróxido de hidrógeno para el tratamiento de este tipo de agua, se obtuvieron remociones similares de DQO (90%).

En esta etapa se esperaban mejores resultados en comparación con el reactivo Fenton ya que la sosa gastada fue tratada por medio de dos oxidantes (el reactivo Fenton y el ozono), sin embargo sólo hubo mejoría en cuanto a la sedimentación de las partículas, ya

que la remoción tanto de DQO como de fenoles totales fueron muy similares comparada con los resultados cuando sólo se trató con el reactivo Fenton

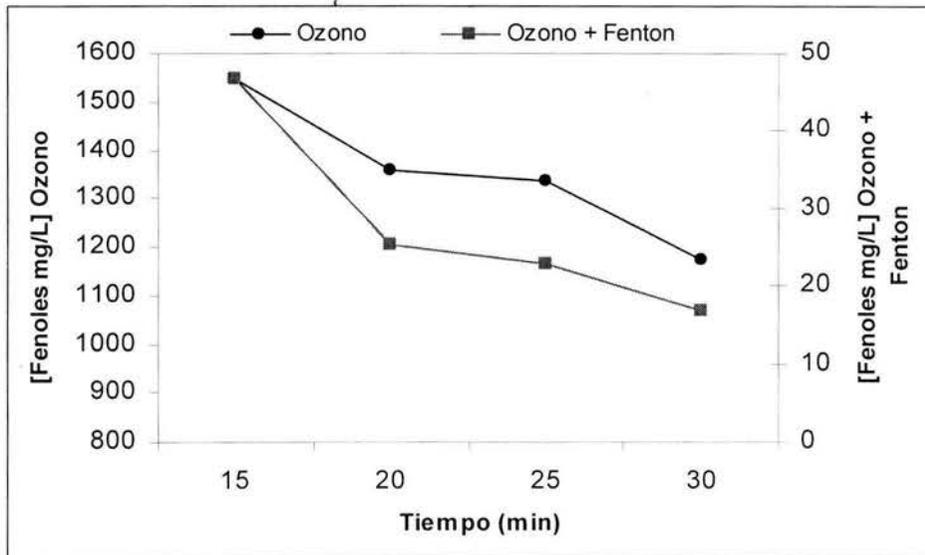


Figura 4.8 Concentración residual de fenoles totales tratados con ozono más el reactivo Fenton y ozono solo.

4.6 Ozono / Fenton

Cuando se utilizó en conjunto el ozono y el reactivo Fenton los porcentajes de remoción de la DQO fueron similares comparados con los dos de la etapa anterior sin importar el tiempo de contacto (Figura 4.9). En cambio para los fenoles totales, en esta etapa se encontraron las máximas remociones ya que cuando se aplicó un tiempo de contacto de 30 min se alcanzó una remoción del 99.9% lo que equivale a una concentración residual de 3 mg/L.

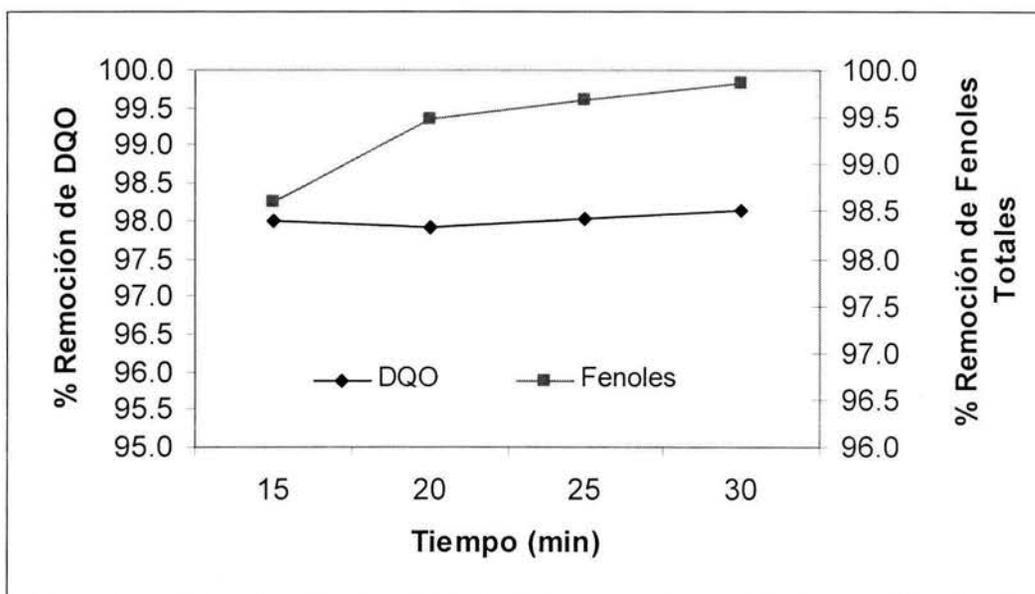


Figura 4.9 Porcentajes de remoción de DQO y fenoles totales tratados con el reactivo Fenton en conjunto con el ozono (condiciones de operación: pH inicial = 12.5 ± 0.5 , muestra diluida (10%) y neutralizada, temperatura = 22°C , Tiempo de agitación = 100 rpm – 3 min y 100 rpm – 30min, relación 1:10 de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, tiempo de contacto y dosis de ozono = 15 min – 1118 mg/L, 20 min – 1510 mg/L, 25min – 1816 mg/L, 30 min – 2212 mg/L)

A pesar que en esta etapa se encontraron las mejores remociones en cuanto a fenoles totales también se presentaron problemas de operación después de adicionar el reactivo Fenton y la presencia del ozono que salía del difusor localizado en la parte inferior del reactor, ocasionando una reducción en la tensión superficial de la sosa gastada y en consecuencia la generación de espuma (Figura 4.10), que esta a su vez se escapaba por el conducto de la salida del ozono llegando así hasta los lavadores. La pérdida de sosa gastada debido a la espuma fue cerca de la mitad del volumen inicial, considerándose un proceso poco práctico para su aplicación industrial. De acuerdo con Brown (1965) la presencia de ácido crésílico produce una espuma poco estable, pero con una pequeña cantidad de petróleo se vuelve estable, por lo que se presume que debido a la presencia de fenoles estos actúan como agentes espumantes y son los que mantienen una espuma persistente.



Figura 4.10 Sosa gastada tratada con ozono y el reactivo Fenton

4.7 Sólidos suspendidos totales

La determinación de los sólidos suspendidos totales (SST), se hizo a los 60 min después de haber concluido el tratamiento con el reactivo Fenton, esto para todos los tratamientos excepto cuando sólo se trabajó con ozono, ya que al ozonizar la sosa gastada ésta no presenta sólidos en suspensión. La Figura 4.11 muestra la concentración residual de SST para todos los tratamientos y donde se puede observar en el tratamiento de ozono más el reactivo Fenton que a medida que incrementa el tiempo de contacto las concentraciones disminuyen, siendo el tiempo de contacto de 30 min el mejor tratamiento con una concentración residual de SST de 30 mg/L. En cambio para el tratamiento con ozono y el reactivo Fenton que se llevaron al mismo tiempo, las concentraciones residuales de SST fueron aumentando a medida que se incrementó el tiempo de contacto, estas concentraciones fueron elevadas debido a que a mayor tiempo de contacto la formación de espuma fue mayor.

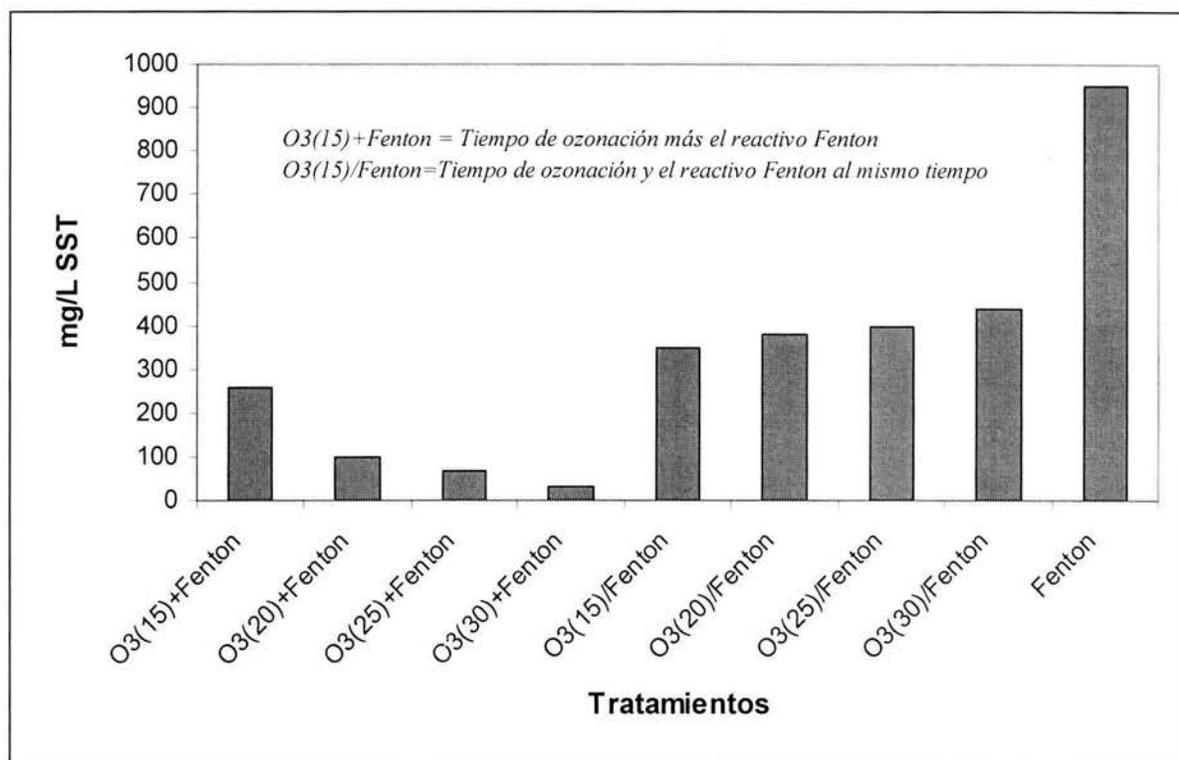


Figura 4.11 Concentración de SST después de diferentes tratamientos

4.8 Análisis estadístico de los resultados

4.8.1 Fenoles totales

El objetivo del diseño experimental consiste observar y relacionar el efecto entre diferentes factores: tratamiento y tiempo de contacto. Entre los diseños experimentales se encuentra el diseño factorial; empleado en el estudio por ser uno de los más eficientes para este tipo de experimentos. Con el diseño factorial se pueden observar todas las posibles combinaciones de los niveles y de los factores en cada ensayo completo o replica del experimento, cuando alguna interacción pueda estar presente para evitar hacer conclusiones erróneas.

Los diseños factoriales permiten estimar los efectos de un factor en diversos niveles de los otros factores, produciendo conclusiones que son válidas sobre toda la extensión de las condiciones experimentales. Para este experimento se utilizó el programa STATGRAPHICS® Plus versión 5.1 como herramienta para realizar el análisis estadístico. En la Figura 4.12 se resume el diseño factorial que consistió en la combinación de todos los niveles de los factores, dando como resultado un total de 36 corridas en el diseño.

Design Summary		
Design class: Multi-factor Categorical		
File name: <Untitled>		
Base Design		
Number of experimental factors: 2		
Number of responses: 3		
Number of runs: 36		Error degrees of freedom: 24
Randomized: No		
Factors	Levels	Units
Tratamiento	3	
Tiempo	4	min
Responses	Units	
Fenoles Totales	mg/L	
DQO	mg/L	
pH		

Figura 4.12 Resumen del diseño factorial de dos factores

Las corridas realizadas de las variables de respuesta en el diseño experimental se muestran en el Anexo IV y en la Figura 4.13 se muestra el análisis de varianza con respecto a los fenoles totales; de acuerdo con el programa la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de todos los otros factores. La prueba "P" evalúa el significado estadístico de cada uno de los factores. Si "P" es menor a 0.05, este factor tiene un efecto estadísticamente significativo sobre los fenoles totales.

Analysis of Variance for Fenoles - Type III Sums of Squares					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
MAIN EFFECTS					
A:Tiempo	116172.0	3	38724.1	2.00	0.1351
B:Tratamientos	1.45686E7	2	7.28428E6	376.37	0.0000
RESIDUAL	580619.0	30	19354.0		
TOTAL (CORRECTED)	1.52653E7	35			

All F-ratios are based on the residual mean square error.

Figura 4.13 Análisis de varianza para los fenoles totales

De acuerdo con el análisis de varianza para los fenoles, los tratamientos tienen efecto sobre la concentración residual de fenoles totales, esto con un 95% de nivel de confianza. En la Figura 4.14 se muestran las medias de los fenoles para cada nivel de cada uno de los factores, adicionalmente también se muestra la desviación estándar de cada media con un nivel de confianza de 95%.

Table of Least Squares Means for Fenoles with 95.0 Percent Confidence Intervals					
Level	Count	Mean	Std. Error	Lower Limit	Upper Limit
GRAND MEAN	36	470.834			
Tiempo					
15	9	541.979	46.3729	447.273	636.685
20	9	436.622	46.3729	341.916	531.328
25	9	507.111	46.3729	412.405	601.817
30	9	397.622	46.3729	302.916	492.328
Tratamientos					
Ozono	12	1370.45	40.1601	1288.43	1452.46
Ozono+Fenton	12	27.8367	40.1601	-54.1813	109.855
Ozono/Fenton	12	14.2183	40.1601	-67.7996	96.2363

Figura 4.14 Media de cuadrados y desviación estándar de los fenoles totales

Con el fin de saber el efecto entre los niveles de cada factor, se realizó una prueba de rangos múltiples, donde el tiempo de 15 y 30 min refleja una diferencia estadísticamente

significativa (Figura 4.15). En cuanto a los tratamientos la diferencia fue cuando se utilizó el ozono solo y la combinación de este con el reactivo Fenton (por separado y en conjunto).

Multiple Range Tests for Fenoles by Tiempo				
Method: 95.0 percent LSD				
Tiempo	Count	LS Mean	LS Sigma	Homogeneous Groups
30	9	397.622	46.3729	X
20	9	436.622	46.3729	XX
25	9	507.111	46.3729	XX
15	9	541.979	46.3729	X
Contrast		Difference	+/- Limits	
15 - 20		105.357	133.935	
15 - 25		34.8678	133.935	
15 - 30		*144.357	133.935	
20 - 25		-70.4889	133.935	
20 - 30		39.0	133.935	
25 - 30		109.489	133.935	
* denotes a statistically significant difference.				
Multiple Range Tests for Fenoles by Tratamientos				
Method: 95.0 percent LSD				
Tratamientos	Count	LS Mean	LS Sigma	Homogeneous Groups
Ozono/Fenton	12	14.2183	40.1601	X
Ozono+Fenton	12	27.8367	40.1601	X
Ozono	12	1370.45	40.1601	X
Contrast		Difference	+/- Limits	
Ozono - Ozono+Fenton		*1342.61	115.991	
Ozono - Ozono/Fenton		*1356.23	115.991	
Ozono+Fenton - Ozono/Fenton		13.6183	115.991	
* denotes a statistically significant difference.				

Figura 4.15 Prueba de rangos múltiples para los fenoles totales

En la Figura 4.16 se muestran las medias para los fenoles totales en cuanto al tiempo y el tipo de tratamiento, así como el intervalo alrededor de cada media. Para los intervalos mostrados el programa los realiza con base a la diferencia significativa mínima (LSD) de

Fisher. Si cualquier par de intervalo no se sobrepone verticalmente significa que tiene una diferencia estadísticamente significativa, para realizar una comparación más detallada de las medias se realiza una prueba de rangos múltiples.

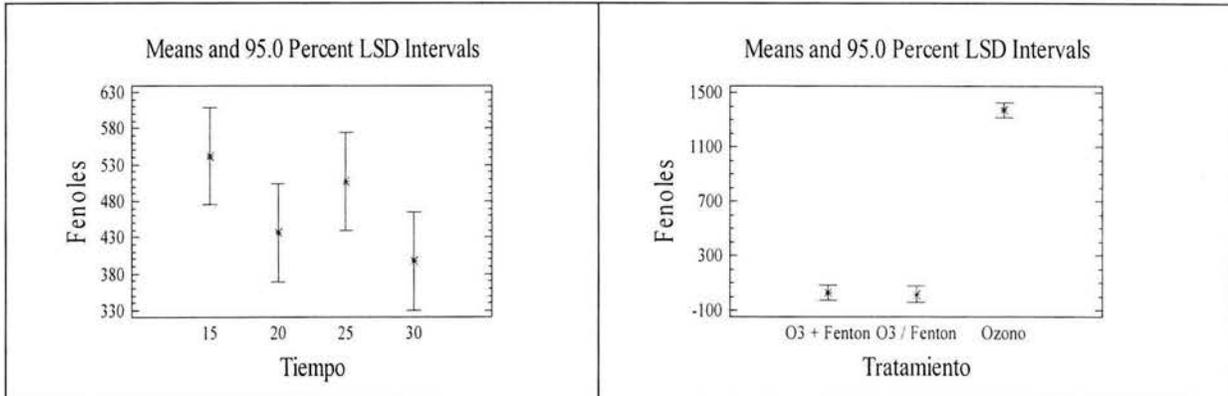


Figura 4.16 Intervalo de medias de los fenoles totales para los factores tiempo y tratamiento

Como se mencionó anteriormente la LSD de Fisher sirve para determinar dónde se encuentran las diferencias de las medias poblacionales, esto una vez que se ha rechazado la hipótesis nula ($H_0 = \mu_1 = \mu_2 = \mu_3$; a causa de que $P < \alpha$). Debido a que en el diseño experimental no se incluyó el reactivo Fenton (cuando se trabajó solo), no se pudo realizar el análisis de varianza y por lo tanto la LSD de Fisher para todos los tratamientos y así ver su comportamiento de todos ellos. En la Figura 4.17 se graficó las medias poblacionales de todos los tratamientos incluyendo el reactivo Fenton, dándonos una estimación de que si hay diferencia significativa entre este tratamiento y el ozono. En cambio con los tratamientos de ozono más Fenton y ozono junto con el Fenton las medias fueron muy similares y por lo tanto no hubo diferencias.

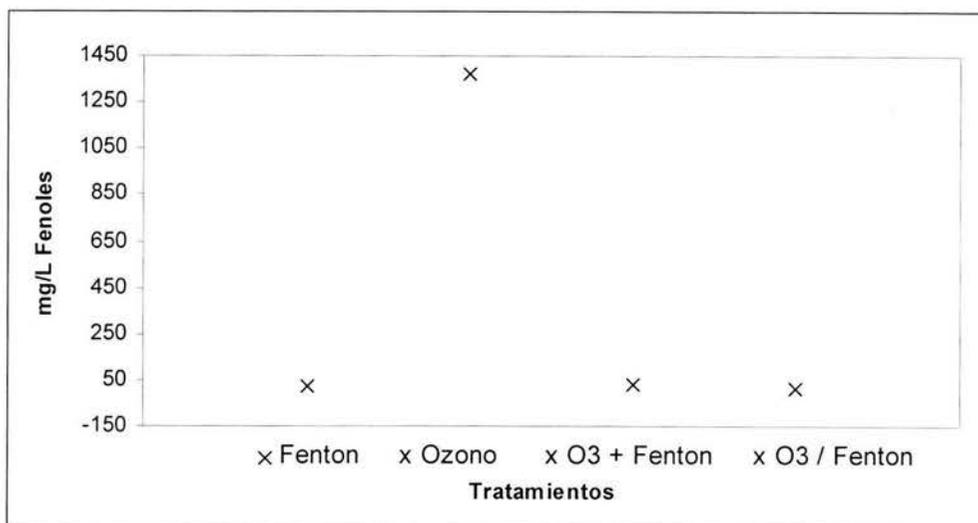


Figura 4.17 Medias poblacionales de los tratamientos

4.8.2 DQO

De acuerdo con el análisis de varianza para la DQO (Figura 4.18) se muestra que hay efecto significativo tanto para el tiempo de contacto como para los tratamientos, ya que el valor de P es menor de 0.05 con un nivel de confianza de 95%.

Analysis of Variance for DQO - Type III Sums of Squares					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
MAIN EFFECTS					
A:Tiempo	1.52072E7	3	5.06906E6	3.95	0.0173
B:Tratamientos	2.3001E7	2	1.15005E7	8.96	0.0009
RESIDUAL	3.84911E7	30	1.28304E6		
TOTAL (CORRECTED)	7.66992E7	35			

All F-ratios are based on the residual mean square error.

Figura 4.18 Análisis de varianza de la DQO

Las medias de la DQO para cada nivel de los factores se muestran en la Figura 4.19, donde también se observan las desviaciones estándar con un intervalo de confianza de 95% para cada una de las medias.

Table of Least Squares Means for DQO with 95.0 Percent Confidence Intervals					
Level	Count	Mean	Std. Error	Lower Limit	Upper Limit
GRAND MEAN		36	10459.4		
Tiempo					
15	9	11074.4	377.57	10303.3	11845.5
20	9	11075.6	377.57	10304.5	11846.7
25	9	10138.9	377.57	9367.79	10910.0
30	9	9548.89	377.57	8777.79	10320.0
Tratamientos					
Ozono	12	11500.0	326.986	10832.2	12167.8
Ozono+Fenton	12	10321.7	326.986	9653.87	10989.5
Ozono/Fenton	12	9556.67	326.986	8888.87	10224.5

Figura 4.19 Media de cuadrados y desviación estándar de la DQO

Al igual que los fenoles, para saber si existe diferencia significativa se grafican las medias para el tiempo y los tratamientos (Figura 4.20). En estas gráficas se muestran que si hay efecto (interacción) entre los niveles, ya que si los intervalos se superponen verticalmente significa que hay diferencias estadísticamente significativas.

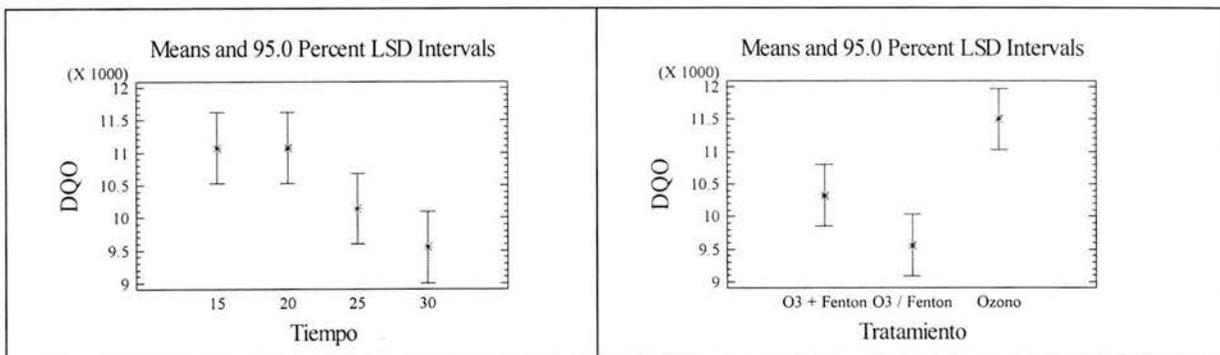


Figura 4.20 Intervalo de medias de la DQO para los factores tiempo y tratamiento

En la Figura 4.21 se muestra la diferencia estadísticamente significativa entre los tiempos de 15 a 30 min y de 20 a 30 min, en cambio para el resto de las combinaciones no hubo

efecto alguno. Para las combinaciones de todos los tratamientos, al igual que los fenoles totales hay diferencias estadísticamente significativas entre:

- El ozono solo y el ozono más el reactivo Fenton.
- El ozono solo y en conjunto con el reactivo Fenton.

Multiple Range Tests for DQO by Tiempo				
Method: 95.0 percent LSD				
Tiempo	Count	LS Mean	LS Sigma	Homogeneous Groups
30	9	9548.89	377.57	X
25	9	10138.9	377.57	XX
15	9	11074.4	377.57	X
20	9	11075.6	377.57	X
Contrast		Difference		+/- Limits
15 - 20		-1.11111		1090.5
15 - 25		935.556		1090.5
15 - 30		*1525.56		1090.5
20 - 25		936.667		1090.5
20 - 30		*1526.67		1090.5
25 - 30		590.0		1090.5
* denotes a statistically significant difference.				
Multiple Range Tests for DQO by Tratamientos				
Method: 95.0 percent LSD				
Tratamientos	Count	LS Mean	LS Sigma	Homogeneous Groups
Ozono/Fenton	12	9556.67	326.986	X
Ozono+Fenton	12	10321.7	326.986	X
Ozono	12	11500.0	326.986	X
Contrast		Difference		+/- Limits
Ozono - Ozono+Fenton		*1178.33		944.405
Ozono - Ozono/Fenton		*1943.33		944.405
Ozono+Fenton - Ozono/Fenton		765.0		944.405
* denotes a statistically significant difference.				

Figura 4.21 Prueba de rangos múltiples para la DQO

4.8.3 pH

A diferencia de los otros parámetros de respuesta en éste no hubo diferencias en los factores (tiempo y tratamiento), como se puede observar en la Figura 4.22. En este caso todos los valores de P son mayores a 0.05 lo cual representa que no hay diferencias entre los factores. El ANOVA se realizó con un 95% de nivel de confianza.

Analysis of Variance for pH - Type III Sums of Squares					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
MAIN EFFECTS					
A:Tiempo	0.00883333	3	0.00294444	0.21	0.8883
B:Tratamientos	0.0162167	2	0.00810833	0.58	0.5662
RESIDUAL	0.41965	30	0.0139883		
TOTAL (CORRECTED)	0.4447	35			

All F-ratios are based on the residual mean square error.

Figura 4.22 Análisis de varianza del pH

En la Figura 4.23 se muestran los intervalos de medias tanto para los tiempos como para los tratamientos. Aquí se puede destacar que no hay diferencia entre los niveles de cada factor, ya que los intervalos de las medias se superponen verticalmente.

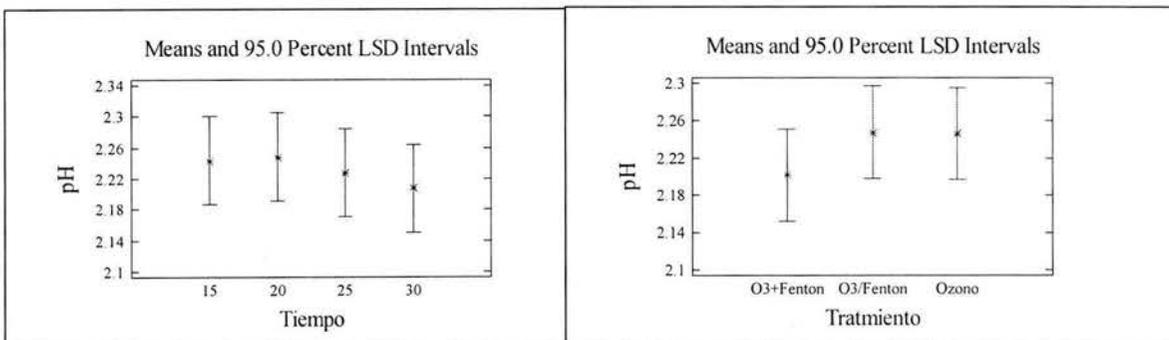


Figura 4.23 Intervalo de medias del pH para los factores tiempo y tratamiento

4.9 Costos

Los costos de tratamiento de un efluente de la complejidad de las sosas gastadas, incluye diversos factores los cuales deben de ser considerados. Entre ellos se encuentran:

- Costos de almacenamiento
- Inversión en equipo
- Costos de análisis
- Gastos en reactivos

Para efectos prácticos, en este estudio solo se considerarán los costos relativos a reactivos.

Producción de sosa gastada: 0.6 m³/h

Al día se producen en promedio 7.2 m³, dependiendo de la cantidad de crudo a refinar durante la jornada laboral. En la Tabla 4.4 se presentan los reactivos a utilizar así como el costo y las cantidades requeridas para esta sosa en particular que se emplearían en el tratamiento.

Tabla 4.4 Costo de reactivos empleados en el reactivo Fenton

Reactivo	\$/L	Dosis (mL reactivo/L de sosa)	Dosis (L reactivo/L sosa)	Monto
Sulfato Férrico	1.81	1.7375	0.0017375	\$ 0.0031
Peróxido de hidrógeno al 50%	10.5	25.6	0.0256	\$ 0.1613*
Ácido sulfúrico concentrado	0.535	13	0.013	\$ 0.007

* H₂O₂ al 30 %

\$ 0.171/L

$$\left(\frac{\$0.171}{L}\right)\left(\frac{1000L}{m^3}\right) = \$171.4/m^3$$

El costo por día para tratar las sosas gastadas es de \$1,234

De acuerdo con el área de ingeniería de procesos el costo actual de tratar este tipo de residuo por medio de la oxidación vía húmeda es de \$645/m³ lo que al día equivale a \$4,644, 3.8 veces más que del costo de la oxidación vía reactivo Fenton haciendo este último proceso económicamente más atractivo. Ambos tratamientos tienen una remoción del 99% de fenoles y el efluente que se genera debe ser enviado a un tratamiento biológico (Informe Técnico II-UNAM – IMP, 2003).

En la Tabla 4.5 se muestra un comparativo de los costos estimados para las tecnologías empleadas en el tratamiento de las sosas gastadas generadas en las refinerías de los Estados Unidos (Chen y Burgess, 1988). Los costos están estimados para una producción de 54.432 m³/d, al igual que el reactivo Fenton sólo se considera el costo de los reactivos. Los costos fueron actualizados de acuerdo a la inflación de los Estados Unidos desde 1988 al 2003 (ver anexo V) y considerando el tipo de cambio del dólar a \$11.10.

Tabla 4.5 Costos estimados en el tratamiento de las sosas gastadas

Tratamiento	Costo (\$/m ³)
Precipitación con sulfato ferroso *	137,162.13
Oxidación con peróxido de hidrógeno **	439,542.29
Oxidación con aire a baja presión	65,463.74
Stripping	73,257.04
Oxidación vía húmeda	35,108.64
Fenton	17,962.56

* Sulfato ferroso más ácido sulfúrico

** Peróxido de hidrógeno más ácido sulfúrico

Como se puede observar, el reactivo Fenton sigue siendo el tratamiento más económico, a pesar de que la producción de sosa gastada al día es mucho menor en la refinería Miguel Hidalgo el residuo generado es de mayor complejidad (DQO = 481,000 mg/L y Fenoles totales = 2,400 mg/L) en comparación con la sosa gastada que se genera en las refinerías de los Estados Unidos, ya que la DQO está por los 20,000 mg/L (24 veces menor) y en fenoles totales solo unas trazas de éstos. Como ya se había mencionado con anterioridad, esto se debe principalmente al tipo de crudo que se procesa en México.

Debido a que el ozono no tuvo buenos resultados en el tratamiento de la sosa gastada no se considero un análisis de costos, ya que cuando se combinó con el reactivo Fenton los resultados obtenidos fueron similares a los del reactivo Fenton solo.

5. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

- El proceso de ozonación no fue el mejor para el tratamiento de efluentes complejos como fue el caso de las sosas gastadas, ya que las remociones de fenoles estuvieron por debajo del reactivo Fenton y de la combinación de éste con el ozono.
- El tiempo de reacción no tuvo influencia sobre la remoción de fenoles totales y DQO cuando se trató con el reactivo Fenton, ya que para todos los tiempos (15, 60, 90 y 120 min) las remociones alcanzaron el 99 % de fenoles totales.
- Con un tiempo de contacto de 15 min en el tratamiento con ozono fue suficiente para remover mas del 97 % de DQO; se presume que hay otras especies químicas que se oxidan antes que los compuestos fenólicos, ya que para un tiempo de contacto de 30 min (tiempo mayor) sólo se remueve el 50 % de éstos, quedando una concentración residual elevada (1,321 mg/L).
- Con la ayuda del ozono se logró que los flóculos precipitaran con una mayor rapidez (60 min contra casi 24 hrs cuando se realizó el reactivo Fenton solo) después de realizar el tratamiento con el reactivo Fenton, esto sin importar el tiempo de contacto; obteniendo remociones del 98% de DQO y una remoción del 99% de fenoles totales.
- Los mejores resultados se lograron cuando se aplicó ozono (30 min) más el reactivo Fenton obteniendo una remoción de 99% (17 mg/L) y una concentración residual de 30mg/L SST.
- Las mejores remociones que se obtuvieron con respecto a los fenoles totales fueron cuando se realizó en conjunto el reactivo Fenton y el ozono. Con un tiempo de contacto de 30 min se logró remover el 99.9% de fenoles totales dando como resultado una concentración final de 3 mg/L. Sin embargo este tratamiento

presentó problemas de operación, ya que hubo una pérdida del 50% de sosa ocasionada por la formación de espuma.

- De acuerdo con el análisis estadístico no hubo diferencia entre los tratamientos y el tiempo de contacto sobre el pH final de la sosa gastada, lo que indica que las medias poblacionales son iguales (se acepta H_0). En cambio para la concentración residual de los fenoles totales sólo hubo diferencia entre los tratamientos, por medio de la LSD de Fisher se encontró que las diferencias que hubo entre los tratamientos fueron cuando se aplicó: ozono – ozono + Fenton; ozono – ozono/Fenton. Por lo que los tratamientos de ozono con el reactivo Fenton (en secuencia y al mismo tiempo) tienen medias poblacionales similares e independientemente del tratamiento que se utilice, se obtendrán concentraciones residuales similares de fenoles. En cuanto a la concentración residual de la DQO se encontraron diferencias entre los tiempos de contacto y los tratamientos. Lo que indica que las medias poblacionales son diferentes.
- El reactivo Fenton es un proceso de oxidación avanzada recomendable para el tratamiento de efluentes complejos como lo son las sosas gastadas, ya que las remociones de fenoles totales son altas (99%), sin embargo presenta un problema en cuanto al tiempo de sedimentación ya que las partículas suspendidas tardan mucho en precipitar. Para disminuir el tiempo de sedimentación se puede utilizar ozono, ya que éste actúa como un ayudante de coagulación y las partículas precipitan con mayor rapidez; sin embargo las remociones que se alcanzan con estos dos tratamientos (ozono mas el reactivo Fenton) son similares a los del reactivo Fenton. Por tal motivo es más recomendable utilizar el reactivo Fenton para el tratamiento de este tipo de residuos. Adicionalmente, la oxidación vía Fenton es una tecnología más económica en comparación con la que actualmente se emplea en las refinerías mexicanas (oxidación vía húmeda); el implementar el ozono incrementaría los costos de capital. Un punto de ahorro para la implementación de la oxidación vía Fenton consistiría en utilizar además aguas ácidas generadas dentro de la misma refinería, reduciendo costos en la etapa de acidificación.

- Durante la etapa de neutralización se liberó una alta concentración de ácido sulfhídrico (19360.4 mg/L) siendo esta una cantidad tóxica para el ser humano, por lo que se recomienda utilizar equipo de seguridad como son: mascarillas y campanas de extracción. Debido a la presencia de sosa libre en la sosa gastada, durante la neutralización la sosa gastada presentó una capacidad de amortiguadora al ajuste del pH.
- Al realizar la neutralización se obtuvo una normalidad de la sosa gastada de 0.432 con una remoción de DQO del 96 % y del 98 % para los tratamientos subsecuentes después de esta etapa. Con esto se comprueba que la mayor parte de materia susceptible a la oxidación se oxida en la etapa de neutralización.

6. REFERENCIAS

6. REFERENCIAS

- 📖 Aldana J. (1996). Evaluación de la Cal como Coagulante y Estudio de Mezclado para Tratar Agua Residual del Valle de México. Instituto de Ingeniería, UNAM, México.
- 📖 Altamirano J. (1997) Mejoramiento Mediante Ozono del Proceso de Coagulación-Floculación en un Tratamiento Físicoquímico para Aguas Residuales. Tesis DEPI, UNAM, México
- 📖 Amarante D., (2000) Applying in situ chemical oxidation. *Pollution Engineering*, **32** (2).
- 📖 Annaizy y Argerman (2000). Advanced Oxidation of Phenolic Compounds. *Advances in Environmental Research*. **4**, pp. 233-244.
- 📖 Aplin R. and Waite D. (1999) Comparison of three advanced oxidation processes for degradation of textile dyes. *Proceedings of IAWQ International Specialized Conference of the Chemical Industry Group*. Mérida Yucatán, México.
- 📖 Barrios A. (2002) Estudio del proceso de oxidación con ozono y fenton como pretratamiento de sosas gastadas. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental, UNAM, México.+
- 📖 Beltrán F., García-Araya J., Frades J., Alvarez P. y Gimeno O. (1999). Effects of Single and Combined Ozonation with Hydrogen Peroxide or Uv Radiation on the Chemical Degradation and Biodegradability of Debittering Table Olive Industrial Wastewaters. *Wat. Res.* Vol 33 No. 3 pp. 723-732.
- 📖 Beltrán F., Encinar J. y González J. (1997). Industrial Wastewater Advanced Oxidation. Part 2. Ozone Combined with Hydrogen Peroxide or Uv Radiation. *Wat. Res.* Vol. 31 No. 10 pp. 2415-2428.
- 📖 Benefield L., Judieins J. and Weand B. (1982). *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*. Ed Prentice Hall, New York, USA.
- 📖 Bermúdez H. (1998) Caracterización con el fin de revalorizar y reutilizar las corrientes de sosas gastadas de las refinerías, Tesis UNAM, México.
- 📖 Berné and Cordonnier (1995) *Refining Petrochemical and Gas Processing Techniques*, Industrial Water Treatment, Gulf Publishing Company pp. 124-153.
- 📖 Brown George G. (1965). *Operaciones Básicas de la Ingeniería Química*. Editorial Marín, España, pp. 629.

- 📖 Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria Ciencias del Ambiente "CEPIS" (1981). Teoría, Diseño y Control de los Procesos de Clarificación del Agua. Organización Panamericana de la Salud.
- 📖 Camargo (2002) Neutralización de Sulfuros y Mercapturos en la Corriente de Sosas Gastadas Provenientes de la Refinería de Tula Miguel Hidalgo. Tesis, DEPMI, UNAM, México.
- 📖 Centro Canario del agua. <http://www.fcca.es/>
- 📖 Chamarro E., Marco A. and Esplugas S. (2001) Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, **35** (4).
- 📖 Chen and Burgess (1988) Spent Caustic Treatment and Disposal. Proceedings of the 42th Industrial waste Conference, Perdue University, West Lafayette, Indiana, May 12-14, Lewis Publishers, Inc.
- 📖 Durán A., González E., Durán C., Malpica J. and Ramírez R. (2003) Fenton's Reagent and Coagulation-Flocculation as Pretreatments of Combined Wastewater for Reuse. *Wat. Sci. and Techn.* 47 (11), pp.145-151.
- 📖 Eckenfelder W. (1991). Principles of Water Quality Management. Krieger Publishing Company, ISBN: 0-89464-517-X, USA.
- 📖 Escalante D. (2000) Disminución de la concentración de fenoles y tiofenoles contenidos en la fase acuosa resultante de la reacción de neutralización de las sosas gastadas con CO₂. Tesis UNAM, México.
- 📖 Goi y Trapido (2001). Comparasion of Avanced Oxidation Processes for the Destruction of 2,4-Dinitrophenol. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* **50**(1), pp. 5-17.
- 📖 Grover R. and Gomma A. (1993) Proven technologies manage olefin plants spent caustic. *Hydrocarbon Processing* **30** (9).
- 📖 Informe Técnico II-UNAM-IMP (2003). PROYECTO 1314 "Pretratamiento de Efluentes Complejos" Tratamiento Físicoquímico de Sosas Gastadas de Refinería. Informe Técnico Final.
- 📖 Jekel M. (1994) Flocculation Effects of Ozone. *Ozone Science & Engineering*.
- 📖 Kalichevsky K. (1956) Petroleum refining with chemicals. Elsevier Publishing Company, New York.
- 📖 Kim and Vogelpohl (1998) Degradation of Organic Pollutants by the Photo-Process. *Chem. Eng. Technol.* 21(2) pp. 187-2021.

-
- 📖 Kirk-Othmer (1985) Encyclopedia of chemical technology, 4th edition, John Wiley & Son.
 - 📖 Langlais B., Recknow D. and Brink D. (1991) Ozone in water treatment , application and engineering. American Water Works Association, Lewis Publishers, ISBN: 0-87371-474-1, USA.
 - 📖 Long R.(1991) Merox caustic effluent handling. Tchnnical Service Department, Merox Symposium.
 - 📖 Martínez, A. (2002) Pretratamiento fenton para la remoción de fenoles y DQO de sosas gastadas de refinerías. Tesis de Maestría, UNAM, México.
 - 📖 Montgomery C. (1991). Diseño y Análisis de Experimentos. Grupo Editorial Iberoamericana, ISBN: 0-471-52000-4, México.
 - 📖 Montante, O. (1996) Proceso Oximer: opción de tecnología para el mejorameinto del medio ambiente. Tesis UNAM, México.
 - 📖 Neyens E. and Baeyens J. (2003) A review of classic Fenton´s peroxidation as an advanced oxidation technique. Journal of Hazardous Materials, vol. 98 pp. 33-50
 - 📖 Odegaard H. (1995). Optimization of Flocculation/Flotation in Chemical Wastewater Treatment. *Wat. Sci. Tech.* 31(3-4).
 - 📖 Odegaard H. (1985).Engineering Aspects of Flocculation Chemical Water and Wastewater Treatment, vol 62, New York.
 - 📖 Orta Ledesma y Ramírez Zamora. Apuntes de la materia "Procesos Físicoquímicos Avanzados para el Tratamiento de Agua", 2003. DEPMI-UNAM.
 - 📖 Orta M., Altamirano J., Monje I. and Manero O. (1998) Improvement of Wastewater Coagulation Using Ozone. *Ozone Science & Engineering*, vol. 20 pp. 151-162.
 - 📖 Reckhow D., Edzwald J. and Tobiason (1993) Ozone as an Aid to Coagulation and Filtration. AWWA Research Foundation, 127 p.
 - 📖 San Sebastián N., Fíguls J., Font X. y Sánchez A. (2003). Pre-Oxidation of an Extremely Polluted Industrial Wastewater by Fenton´s Reagent. *Journal Hazardous Materials*. B101, pp. 315-322.
 - 📖 Sax and Lewis. (1989) Dangerous properties of industrial materials. Seventh Edition, Van Nostrand Reinhold.
 - 📖 Seng H. and Lin L. (1993) Looking ti treat wastewater?: Try Ozone. *Chemical Engineering*, May, **100** (5).

- 📖 Sheu S. and Weng H. (2001) Treatment of olefin plant spent caustic by combination of neutralization and fenton reaction. *Water Research*, Elsevier Science, **35** (8).
- 📖 Singer P. (1990) Assessing Ozonation Research Needs in Water Treatment. *Water Works Associatie*.
- 📖 Tambo N. (1990). Basic Concepts and Innovative Turn of Coagulation/Flocculation. *Water Suplí*, vol. 8, Jonkoping, pp 1-10.
- 📖 Turan-Ertas Tuba y Gurol Mirat. (2002). Oxidation of Diethylene Glycol with Ozone and Modified Fenton Processes. *Chemosphere*, no. 47, pp. 293-301.
- 📖 Verschueren, K.(1983) Handbook of environmental data on organic Chemicals. Second Edition, Van Nostrand Reinhold.
- 📖 Whan K. and Kyung-Yub H. (2000). Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process. *Wat. Res.*, 34(10), pp. 2786-2790.
- 📖 Weber W. (1979) Control de la calidad del agua, procesos fisicoquímicos. Editorial Reverté, ISBN: 84-291-72522-9, España.
- 📖 <http://www.lenntech.com>
- 📖 <http://www.cfe.gob.mx>

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

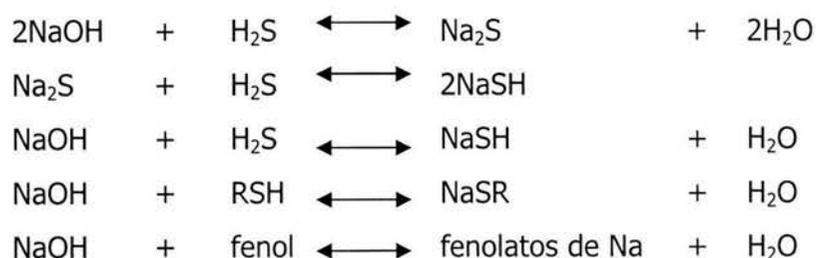
7. ANEXOS

7. ANEXOS

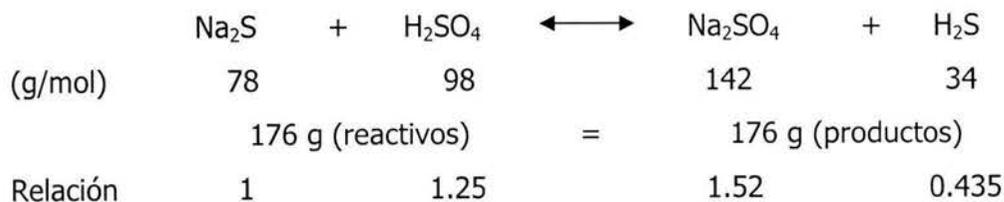
7.1 Anexo I

Calculo teórico de sulfuro

Las sosas gastadas que se producen en los centros de refinación presentan característica 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 gastadas provenientes del tratamiento y/o lavado cáustico de gasolina, turbosina y gas licuado de petróleo (GLP) primario contiene 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. Cuando la sosa se usa en el lavado de hidrocarburos para remover azufre y compuestos fenólicos, algunas de las reacciones involucradas son (Informe Técnico II-UNAM-IMP, 2003):



Donde los sulfuros de hidrógeno son altamente solubles y se encuentran presentes en las sosas gastadas como Na_2S , cuando se realiza la neutralización del sulfuro se produce H_2S como se muestra en la siguiente reacción; donde se genera 0.435 gr de H_2S por cada gr de Na_2S .



$$19360.4\text{mgH}_2\text{S} \left(\frac{78\text{mgNa}_2\text{S}}{34\text{mgH}_2\text{S}} \right) = 44415\text{mgNa}_2\text{S}$$

7.2 Anexo II

MÉTODO COLORIMÉTRICO DE LA 4-AMINOANTIPIRINA PARA DETERMINAR FENOL

Curva de calibración

- ✓ Preparar al menos cinco patrones cuyas concentraciones oscilen entre 2 y 10 mg/L de fenol.

1. Solución madre de fenol.

Disolver 1 g de fenol y aforar a 1000 mL con agua destilada [1000mg/L].

- ✓ *Solución intermedia de fenol.*

Diluir 10 mL de la solución madre en 100 mL de agua destilada [100mg/L].

- ✓ Preparar la curva, aforando a 100 mL los volúmenes indicados en la tabla.

Volumen de la solución intermedia	[] de fenol [mg/L]
2 mL	2
4 mL	4
6 mL	6
8 mL	8
10mL	10

- ✓ Verter en un matraz Erlenmeyer

Muestra problema.

- ✓ Destilar 500 mL de la muestra original
- ✓ Tomar 100 mL y a partir de este volumen realizar las diluciones: 1:10, 1:100, 1:1000 etc.
- ✓ Verter en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.

Determinación

Tanto a la muestra problema como a la curva patrón:

- ✓ Agregar 2.5 mL de hidróxido de amonio 0.5 N
- ✓ Agregar 2.5 de solución Buffer de fosfatos pH 7

- ✓ Ajustar el pH de la muestra con esta solución hasta pH 8
- ✓ Agregar 1 mL de 4 aminoantipirina al 2% (en agua)
- ✓ Agregar 1 mL de ferricianuro de potasio al 8% (en agua)
- ✓ Esperar 10 minutos para el desarrollo de color
- ✓ Leer al espectrofotómetro a 500 nm
- ✓ Determinar la concentración usando la curva patrón.

Preparación de soluciones

Hidróxido de amonio 0.5N

Diluir 35 mL de NH_4OH concentrado en 1000 mL de agua destilada.

4-aminoantipirina

Disolver 2 g de 4-aminoantipirina en 100 mL de agua destilada.

Ferricianuro de potasio

Disolver 8 g de ferricianuro de potasio en agua destilada y diluir en 100 mL de agua

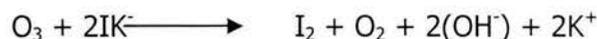
Buffer de fosfatos

Disolver 104.5 g de K_2HPO_4 y 72.3 g de KH_2PO_4 en agua y diluir en 1000 mL de agua destilada. Ajustar pH a 6.8

7.3 Anexo III

DETERMINACIÓN DE OZONO EN FASE GAS

Existen muchos métodos para la determinación del ozono en la fase gas, todos se basan en el poder de desplazar el yodo a diferente pH de una solución de yodo alcalina. La reacción involucrada es:



El yodo liberado es titulado con una solución reductora, la cual puede ser arsenito de sodio o tiosulfato de sodio, utilizando almidón como indicador para acentuar el punto final.

Método yodométrico

- Llenar un matraz Erlenmeyer con 200 mL de solución de yoduro de potasio al 2 %.
- Conectar la manguera al punto de muestreo del generador e introducir el extremo en el matraz que contiene la solución de KI.
- Ajustar el flujo de aire ozonado a aproximadamente 1 L/min. Desconectar la manguera del matraz de la solución de KI (este matraz se llama lavador) y conectarla a la botella de medición (es otro matraz que contiene también KI). Esto se hace para ajustar el flujo de ozono y no se escape el ozono al aire.
- Burbujear un volumen aproximadamente de 2 a 3 litros, este volumen se mide con el gasómetro a su vez que se registra la presión y la temperatura del gas.
- Acidificar esta solución con 10 mL de ácido sulfúrico 1 N.
- Titular esta solución con tiosulfato de sodio.
- Añadir 2 mL de solución indicadora de almidón y continuar la titulación.
- Registrar el volumen gastado de tiosulfato de sodio.

Material:

- Medidor de flujo (gas)
- Pipetas de 5 y 10 mL
- Manguera de teflón o PVC
- Matraces aforados de 1 L
- Espátula
- Balanza analítica

- Piseta
- Lavadores de gases
- Bureta de 25 mL
- Soporte universal con pinzas
- Matraces Erlenmeyer de 250 mL

Reactivos

- Solución 0.1 N de tiosulfato de sodio.
- Solución 1 N de ácido sulfúrico.
- Solución de yoduro de potasio.

Cálculos:

$$[O_3]_{sgE} = (T \cdot N \cdot 24) / 2$$

$$[O_3]_{sgS} = (T \cdot N \cdot 24) / V_t$$

Donde:

$[O_3]_{sgE}$: Ozono que sale del generador en fase gas, medido a la entrada del tratamiento (mg/L).

$[O_3]_{sgS}$: Ozono que sale del generador en fase gas, medido a la salida del tratamiento (mg/L).

T : mL de tiosulfato de sodio consumidos.

N : Normalidad de tiosulfato de sodio

24 : Factor, 1 mL de tiosulfato de sodio corresponde a 245 mg de ozono.

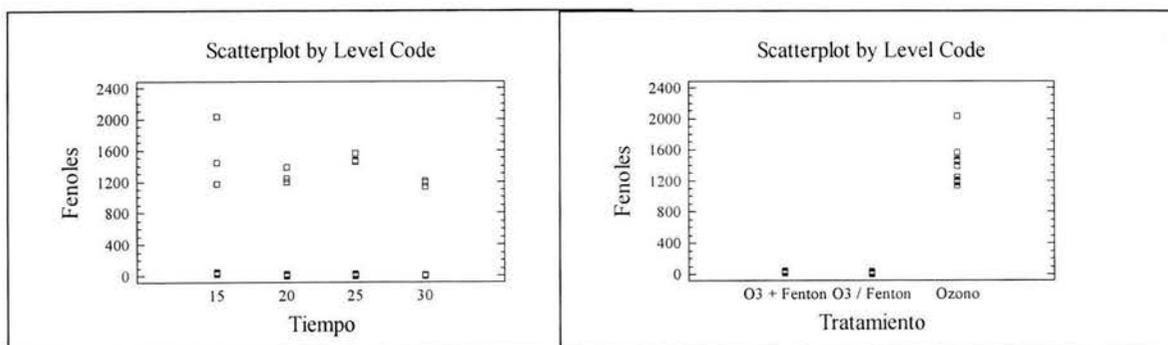
V_t : Volumen de gas que pasa a través del medidor de flujo en un tiempo de contacto dado a la salida del reacto

7.4 Anexo IV

CORRIDAS DE CADA UNA DE LAS VARIABLES DE RESPUESTA EN EL DISEÑO EXPERIMENTAL

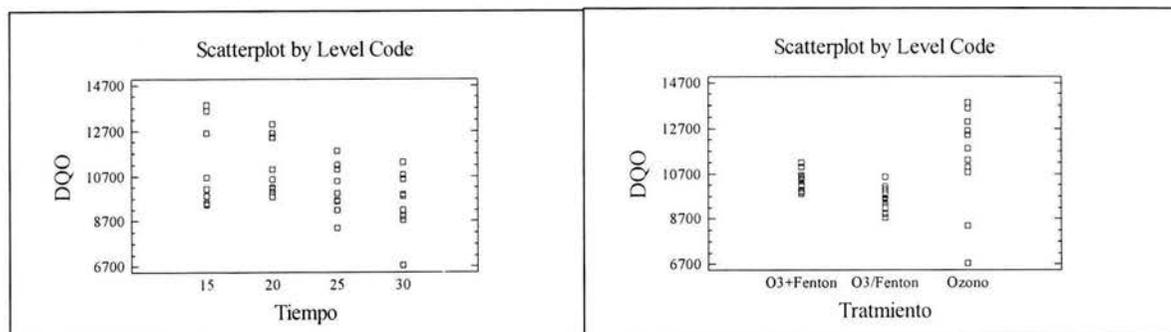
Concentración residual de fenoles totales

Tratamiento	Tiempo de contacto de ozono (min)			
	15	20	25	30
<i>Ozono</i>	1167.803	1240.569	1453.575	1211.462
	2025.120	1382.132	1372.871	1129.435
	1442.991	1396.685	1462.836	1178.387
<i>Ozono+Fenton</i>	45.881	23.389	22.066	16.774
	52.496	30.005	26.035	18.097
	41.587	22.337	20.353	14.995
<i>Ozono-Fenton</i>	31.328	10.159	3.544	2.221
	36.620	14.128	12.805	3.544
	33.980	12.613	5.998	3.683



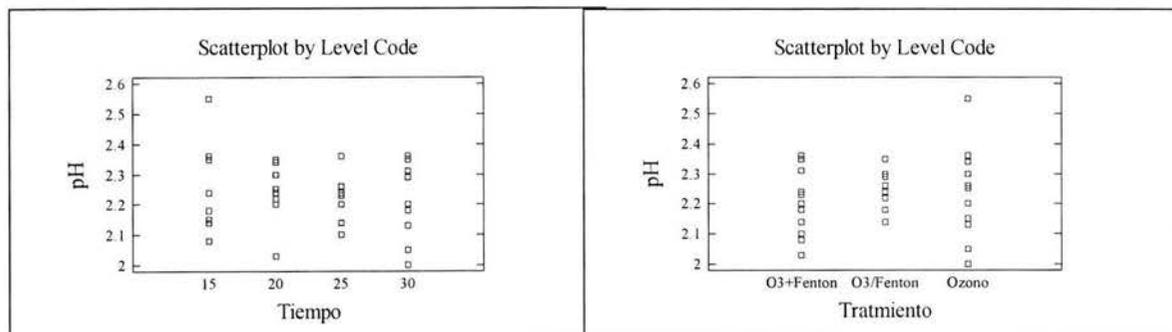
Concentración residual de DQO

Tratamiento	Tiempo de contacto de ozono (min)			
	15	20	25	30
<i>Ozono</i>	12600	12600	8400	6740
	13600	13000	11000	10744
	13800	12400	11800	11316
<i>Ozono+Fenton</i>	10650	10200	11200	9820
	9800	10150	10500	9880
	10130	11000	9950	10580
<i>Ozono-Fenton</i>	10140	10560	9190	8750
	9510	9770	9610	9180
	9440	10000	9600	8930



pH finales

Tratamiento	Tiempo de contacto de ozono (min)			
	15	20	25	30
<i>Ozono</i>	2.15	2.3	2.36	2.13
	2.55	2.34	2.2	2
	2.36	2.25	2.26	2.05
<i>Ozono+Fenton</i>	2.14	2.03	2.24	2.31
	2.08	2.35	2.1	2.36
	2.18	2	2.23	2
<i>Ozono-Fenton</i>	2.24	2.3	2.26	2.35
	2.35	2.24	2.26	2.18
	2.14	2.22	2.14	2.29



7.5 Anexo V

ACTUALIZACIONES DE COSTOS DE ACUERDO A LA INFLACIÓN DE LOS E.U.

Índice de inflación de los EU	
1989	0.0450
1990	0.0611
1991	0.0306
1992	0.0290
1993	0.0275
1994	0.0267
1995	0.0254
1996	0.0332
1997	0.0170
1998	0.0161
1999	0.0268
2000	0.0340
2001	0.0160
2002	0.0240
2003	0.0190

Tratamientos	Costo (1988)
Precipitación con sulfato ferroso*	\$440,000
Oxidación con peróxido de hidrógeno**	\$1,410,000
Oxidación con aire a baja presión	\$210,000
Stripping	\$235,000

$$C = (c \times i) + c$$

C = Actualización del costo

c = Costo del tratamiento del año anterior

i = Índice de inflación del respectivo año

La actualización de costos se realizó considerando el índice de inflación de los E.U. de cada año, por medio de un incremento acumulado como se muestra en la siguiente tabla y utilizando la ecuación que se encuentra en la parte superior.

Año	Tratamientos			
	Precipitación con sulfato ferroso*	Oxidación con peróxido de hidrógeno**	Oxidación con aire a baja presión	Stripping
1988	440,000.00	1,410,000	210,000	235,000
1989	459,800.00	1,473,450	219,450	245,575
1990	487,893.78	1,563,477.80	232,858.40	260,579.63
1991	502,405.21	1,611,320.22	239,983.86	268,553.37
1992	517,405.21	1,658,048.50	246,943.39	276,341.42
1993	531,633.85	1,703,644.84	253,734.34	283,940.81
1994	545,828.47	1,749,132.15	260,509.04	291,522.03

1995	559,692.52	1,793,560.11	267,125.97	298,926.68
1996	578,274.31	1,853,106.30	275,994.56	308,851.05
1997	588,104.97	1,884,609.11	280,686.46	314,101.52
1998	597,573.46	1,914,951.32	285,205.52	319,158.55
1999	613,588.43	1,966,272.01	292,849.02	327,712.00
2000	634,450.44	2,033,125.26	302,805.89	338,854.21
2001	644,601.64	2,065,655.27	307,650.78	344,275.50
2002	660,072.08	2,115,230.99	315,034.40	352,538.50
2003	672,613.45	2,155,420.38	321,020.06	359,236.73

En la siguiente tabla se muestra el costo por m³ y el cambio de dólares a pesos, tomando a \$11.10 el tipo de cambio.

Tratamiento	Costo \$/m ³
Precipitación con sulfato ferroso*	137,162.13
Oxidación con peróxido de hidrógeno**	439,542.29
Oxidación con aire a baja presión	65,463.74
Stripping	73,257.04