

35
29



**Universidad Nacional Autónoma
de México**

Facultad de Química

**“Tratamiento de Efluentes Industriales
mediante Peróxido de Hidrógeno”**

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a

EDUARDO GOMEZ GERARDO

México, D. F.

1989

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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 está 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.

I N D I C E

1. INTRODUCCION	6
2. OBJETIVOS Y ALCANCE	9
3. TECNICAS DE OXIDACION QUIMICA PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES	11
3.1. La oxidación química	13
3.2. Termodinámica de las reacciones de oxidación	17
3.3. Cinética de las reacciones de oxidación	21
3.4. Efecto de los catalizadores	22
3.5. Papel del pH	22
3.6. Naturaleza de los reactivos	23
3.7. Criterios de calidad en aguas	32
4. PROPIEDADES Y USOS DEL PEROXIDO DE HIDROGENO	34
4.1. Propiedades físicas	35
4.2. Propiedades químicas	35
4.3. Manufactura	39
4.4. Especificaciones y estándares	41

4.5. Análisis y métodos de prueba	42
4.6. Factores de seguridad	42
4.7. Areas de aplicación	45
4.8. Volúmenes de producción y consumo	52
5. CAMPOS DE APLICACION DEL PEROXIDO DE HIDROGENO EN EL TRATAMIENTO DE AGENTES CONTAMINANTES	61
5.1. Aldehidos (Eliminación en efluentes)	63
5.2. Cianuros (Eliminación en efluentes)	64
5.3. Cloro y compuestos clorados (Eliminación en efluentes)	66
5.4. Compuestos de azufre (Eliminación en efluentes)	67
5.5. Compuestos nitrogenados (Eliminación en efluentes)	75
5.6. Hidroquinona (Eliminación en efluentes)	76
5.7. Plata (Eliminación en efluentes)	76
5.8. Químicos fotográficos (Eliminación en efluentes)	76
5.9. Soluciones félicas (Eliminación en efluentes)	77
6. CONSIDERACIONES BASICAS EN EL USO DE PEROXIDO DE HIDROGENO PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES INDUSTRIALES	78
6.1. Experimentación	78
6.2. Selección de materiales y manejo de peróxido de hidrógeno	81
7. PROYECTO "MERLIN", UN EJEMPLO PRACTICO	85
7.1. Descripción del problema	85
7.2. Análisis preliminar	86
7.3. Evaluación de alternativas	87
7.4. Experimentación	96
7.5. Desarrollo	114

8. CONCLUSIONES	128
9. BIBLIOGRAFIA	131

1

I N T R O D U C C I O N

Anualmente, en las más diversas industrias alrededor del mundo, se producen una gran cantidad de bienes y servicios útiles a la humanidad, sin embargo, junto con éstos también se genera un "subproducto" no deseable, que constituye uno de los mayores problemas contemporáneos y que incluso podría determinar la sobrevivencia del hombre y las demás especies animales y vegetales en la Tierra: la contaminación ambiental.

Para solucionar este problema se han ideado numerosos métodos y desarrollado diversas tecnologías para aplicaciones específicas, quedando no obstante todavía mucho por hacer.

En el caso específico de un país como México, la búsqueda y encuentro de -- nuevos modos, procesos y formas de colaboración para enfrentar la continua degradación del ambiente, debe ir en línea con las condiciones económicas, legales y tecnológicas de nuestro medio, las que requieren de desarrollos propios para afrontar las cada vez más exigentes, pero necesarias, obligaciones en materia de prevención y control de la contaminación, lo cual no significa por supuesto, omitir la experiencia desarrollada por otros países y cuya utilidad es evidente. Del progreso de lo anterior depende nuestro de

sarrollo y quizás nuestra supervivencia, lo que convierte a este problema cotidiano en un gran desafío.

En el aspecto particular de contaminación en aguas, la legislación ambiental de México, a través del Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación de Aguas, requiere que todas las descargas de agua residual cumplan con un mínimo de calidad especificada por valores máximos tolerables en: Sólidos Sedimentables, Grasas y Aceites, Materia Flotante, Temperatura y pH. Se establece en este mismo reglamento que la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología, fijará condiciones particulares a cada descarga de aguas residuales dependiendo de la capacidad de asimilación y del uso del cuerpo receptor donde se descarga. Estas condiciones particulares generalmente especifican los valores promedio y máximos permitidos en los siguientes parámetros: Demanda Bioquímica de Oxígeno, Sólidos Suspendidos Totales, Grasas y Aceites, pH, Temperatura, Metales Pesados, Radicales Tóxicos y Coliformes.

En la industria química, para cumplir con los parámetros de calidad mínima en aguas residuales, generalmente se requiere de un Pretratamiento seguido por un Tratamiento Primario. La reducción de carga y caudal, homogeneización, igualación y en general todos aquellos tratamientos que se hagan dentro del proceso mismo, se consideran procesos de Pretratamiento. Las técnicas de Tratamiento Primario consisten en Separación de Grasas y Aceites, Sedimentación y Control de pH. Para el cumplimiento de condiciones particulares se necesita emplear un Tratamiento Secundario, el cual tiene como principal objetivo reducir la concentración de la materia orgánica que ejerce una Demanda Bioquímica de Oxígeno sobre el cuerpo receptor.

Existen también procesos de Tratamiento Terciario, sin embargo estos tienen casi siempre una justificación más económica que ecológica, ya que son usa-

dos para la recuperación de agua o de algún material costoso presente en el efluente. Este tipo de procesos remueven prácticamente todos los sólidos y la materia orgánica del agua residual, siendo por lo mismo sumamente caros. Dentro de la técnicas de Tratamiento Terciario se tienen la Coagulación Química, Osmosis Inversa, Ultrafiltración y Electrodiálisis.

En lo que se refiere a Tratamientos Secundarios, estos pueden darse por medios físicoquímicos o bioquímicos. Entre estos últimos que son los de uso mas generalizado, se tienen los siguientes: Lodos activados, Lagunas Aereadas, Filtros de Rocío o Percoladores y Biodiscos, que son procesos aeróbicos. De igual manera existen procesos anaeróbicos muy importantes, tales como los de Oxidación Química, pero cuyo uso no ha sido muy difundido en nuestro país.

En otros países, el empleo de agentes oxidantes en los procesos de tratamiento de aguas residuales, ha venido siendo una práctica usual, sin embargo, la aplicación específica del peróxido de hidrógeno, basada en una multiplicidad de factores tales como costo, flexibilidad en el uso (eliminación de olores, disminución de materia orgánica, etc.) y generación de subproductos no contaminantes, se intensificó apenas en esta década, destacándose -- hasta ahora su uso en la oxidación de ácido sulfhídrico, el cual es un agente tóxico, maloliente y corrosivo, con excelentes resultados. Estas ventajas, aunadas a la versatilidad del peróxido de hidrógeno y a sus propiedades que le confieren ser un oxidante muy fuerte, así como una fuente suplementaria de oxígeno, permiten vislumbrar en él, una amplia gama de oportunidades en el campo del control de la contaminación ambiental.

2

OBJETIVOS Y ALCANCE

OBJETIVOS

1. Documentar los resultados de una investigación acerca de la viabilidad - del uso del peróxido de hidrógeno, como una técnica de oxidación química en el tratamiento de efluentes industriales.
2. Comparar las ventajas y desventajas que presenta el empleo de peróxido - de hidrógeno, contra otros métodos "tradicionales" de tratamiento de --- efluentes.
3. Desarrollar en forma total, así como poner en práctica, la solución para un problema específico de contaminación de efluentes industriales, me--- diante el uso de peróxido de hidrógeno.
4. Destacar los aspectos de innovación tecnológica de este trabajo, de acuer- do a las necesidades reales que tiene un país como México en el sentido- de encontrar métodos sencillos, eficientes y económicos, para combatir - la contaminación ambiental.

ALCANCE

El alcance de esta tesis incluye una investigación bibliográfica completa, acerca de las principales propiedades físicas y químicas del peróxido de hidrógeno, sus métodos de obtención, los factores de seguridad que es necesario tomar en cuenta para su manejo, sus áreas de aplicación, los factores económicos a los que está relacionado tales como su precio y volúmenes de producción y consumo, las compañías que lo producen y las casas que en México lo comercializan, los campos de aplicación actuales y potenciales dentro del tratamiento de agentes contaminantes y algunas consideraciones básicas para su empleo.

Igualmente comprende un resumen en forma comparativa sobre las diferentes técnicas de oxidación química en el tratamiento de efluentes, así como la teoría de ésta.

Finalmente y en forma medular, se dan a conocer los resultados de las diferentes etapas de un proyecto industrial llevado a cabo en una planta química mexicana, destinado al tratamiento de efluentes fenólicos mediante peróxido de hidrógeno, desde la definición misma, hasta su puesta en marcha.

3

TECNICAS DE OXIDACION
QUIMICA PARA EL TRATAMIENTO
DE AGUAS RESIDUALES

Para reacciones inorgánicas simples de oxidación-reducción (redox), la oxidación equivale a la pérdida de electrones de una especie química, y la reducción, a una ganancia de los mismos. Esta definición no se puede aplicar directamente a las reacciones orgánicas. Originalmente Lavoisier describió a la oxidación, como la combinación de una sustancia con el oxígeno para -- formar un óxido. En 1960, Clark atribuyó la oxidación de los compuestos orgánicos a las siguientes reacciones: a) adición de oxígeno, b) pérdida de hidrógeno, y/o c) pérdida de electrones con o sin pérdida de protones. Actualmente, las definiciones más corrientes de reacciones orgánicas de oxidación-reducción incluyen, además de una transferencia completa de electrones, -- los mecanismos alternativos de transferencia de especies hidrogenadas u oxigenadas distintas del protón, óxido o ion hidroxilo.

En el tratamiento de aguas, el objetivo de la oxidación es convertir las -- sustancias químicas nocivas, en sustancias que no sean peligrosas ni ofensi

vas. Frecuentemente no es práctico llevar a cabo una oxidación absoluta. -- Por ejemplo, la molécula tóxica de fenol puede oxidarse cuantitativamente a dióxido de carbono y agua empleando un agente oxidante poderoso. Según las condiciones de oxidación y el tipo de oxidante, se forman compuestos intermedios que son de más baja toxicidad y características menos ofensivas. Si no se exige una oxidación posterior de estos compuestos intermedios, su ejecución es antieconómica. También debe tenerse en cuenta que los tiempos de reacción para una oxidación completa, son a menudo tan largos que el equipo requerido no es práctico. Por estas razones, es más realista definir la oxidación química en el tratamiento de aguas, como un método que modifica de una forma selectiva las sustancias ofensivas y/o tóxicas. Estas sustancias incluyen:

- sustancias inorgánicas (por ejemplo: Mn^{2+} , Fe^{2+} , S^{2-} , CN^{-} , SO_3^{2-}).
- sustancias orgánicas (por ejemplo: fenoles, aminas, ácidos húmicos, compuestos que dan sabor, color, olor, otros compuestos tóxicos, bacterias y algas).

En el siglo XVIII se empezaron a utilizar los procesos de oxidación química para la conversión y modificación de las sustancias nocivas presentes en el agua. En estos primeros casos se usó una simple aereación en los suministros de aguas públicas con el fin de intensificar la oxidación y convertir la materia animal y vegetal descompuesta en sustancias menos ofensivas. En la segunda mitad del siglo XIX, este método fue de uso general.

Cuando se reconocieron los efectos oxidativos de la aereación y las deficiencias de la oxidación empleando oxígeno atmosférico, se intentó utilizar sustancias oxidantes más fuertes y efectivas para el tratamiento de aguas. Para la mayor parte de las aplicaciones, se encontró que el ozono, permanganato de potasio, dióxido de cloro, cloro, y más recientemente, el peróxido de hidrógeno o agua oxigenada, eran los oxidantes más eficaces.

Al seleccionar el o los agentes oxidantes más adecuados para el tratamiento de aguas, se deben considerar algunos aspectos importantes como son: eficiencia, costo, facilidad de manejo, compatibilidad con etapas de tratamiento anteriores o posteriores y, naturaleza de la operación de oxidación.

Existen solamente unos cuantos agentes oxidantes que cumplen con los requisitos anteriormente mencionados, siendo tales: oxígeno o aire, ozono, peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio, cloro o hipocloritos y dióxido de cloro. Una discusión de las ventajas e inconvenientes relativos de estos compuestos, se presenta más adelante en este capítulo (sección 3.6). Por lo general, una selección entre dichos agentes oxidantes, se basa principalmente en la economía y las características de manejo del material para una eficiencia dada. Sin embargo, siempre debe efectuarse también, una comparación económica con otros procesos, tales como la oxidación biológica, en el bien entendido caso de que estos procesos alternativos sean comparables con respecto a los resultados globales.

3.1. LA OXIDACION QUIMICA

La aplicación adecuada de los procesos químicos de oxidación a los problemas específicos de tratamiento de aguas y aguas residuales, requiere, además de un detallado conocimiento del sistema de tratamiento, una buena comprensión de los principios químicos y fisico-químicos fundamentales, implicados en las reacciones de oxidación química de las soluciones acuosas diluidas.

El concepto de intercambio electrónico en las reacciones de oxidación-reducción o redox, es muy útil, particularmente para reacciones inorgánicas, ya-

que proporciona un medio simple y rápido para igualar las reacciones. Sin embargo, en la interpretación de mecanismos en los procesos de oxidación, existen dos impedimentos asociados con el concepto de transferencia electrónica, ya que por una parte, muchas reacciones redox que pueden representarse por una reacción global sencilla, no ocurren por una transferencia directa de electrones, y por la otra, para reacciones orgánicas de oxidación --- (que implican enlaces covalentes), el concepto no se aplica directamente. Ya que es difícil distinguir entre diferentes estados de oxidación. Para responder el segundo punto, Pauling (1960), estableció que el número de oxidación de cada átomo en un compuesto covalente de estructura conocida, es la carga que permanece en el átomo cuando el par electrónico se asigna totalmente al más electronegativo de los dos átomos que lo comparten. Dos átomos iguales comparten por igual un par electrónico. Aunque este método es muy simplificado, hasta el extremo que parece implicar una residencia completa del par electrónico dentro de la corteza del átomo más negativo, es ciertamente muy útil para evaluar las reacciones de este tipo y saber que átomo de un compuesto determinado sufre un cambio en su estado de oxidación.

Las investigaciones recientes de los mecanismos y cinética de las reacciones de oxidación, han contribuido muchísimo a la comprensión de los mecanismos de transferencia y los tipos de compuestos intermedios que se producen en los procesos orgánicos de oxidación (Wilberg, 1965). Así se define mejor la oxidación, como un proceso en el que tiene lugar una transferencia de especies químicas distintas de las formas iónicas "normales" de los átomos o radicales. Esto incluye transferencia de un electrón e^- , un átomo de hidrógeno H^+ , un átomo de oxígeno O , un radical hidroxilo OH^+ , un átomo de cloro $Cl\cdot$, un ion cloro Cl^+ y especies similares.

En la tabla 3.1 se indican ejemplos típicos de especies intermedias implicadas en los mecanismos de oxidación-reducción.

TABLA 3.1

ESPECIES TÍPICAS IMPLICADAS EN LAS REACCIONES REDOX ^a

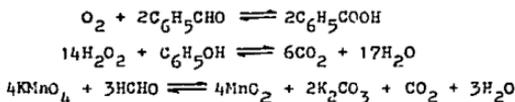
ESPECIES ^b				EFEECTO REDOX
-	H ⁺	OH ⁻	Cl ⁻	Equivalente cero (no oxidante)
e ⁻	H•	OH•	Cl•	Equivalente 1
2e ⁻	H ⁻	O	Cl ⁺	Equivalente 2

^aRef.: Physicochemical Processes for Water Quality Control.

Walter J.W.Jr. John Wiley & Sons, Inc. 1979

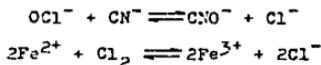
^bReductor indicado por →; oxidante indicado por ←

Como se puede deducir de lo anteriormente expuesto, el concepto de oxidación química, con la excepción de las reacciones inorgánicas, es aún vago y arbitrario. Existe una ambigüedad definida, asociada con la clasificación de ciertas reacciones orgánicas como oxidaciones y, para las aplicaciones en el tratamiento de aguas, persiste aún la duda sobre el significado práctico de algunas de estas reacciones. No obstante, el concepto antiguo de oxidación, como una reacción que implica la adición o pérdida de oxígeno e hidrógeno respectivamente, describe prácticamente las reacciones degradativas oxidativas de los compuestos orgánicos de las aguas y aguas residuales. A continuación se ilustran algunos ejemplos específicos de reacciones orgánicas con agentes oxidantes:



El ozono reacciona de igual manera, y en un medio ácido, parece probable que el dióxido de cloro también reaccione en forma similar. El mecanismo de

estas reacciones aún no está bien comprendido. Por su parte, el cloro, reacciona principalmente con sustancias inorgánicas según reacciones del tipo:



Una reacción de sustitución se tiene en el siguiente ejemplo:



En esta última reacción, se tiene acción del cloro sobre materia orgánica disuelta. Cuando estos productos de sustitución experimentan una oxidación posterior, se considera a la reacción como una "degradación oxidativa". Aunque la desinfección con cloro, probablemente a través del mecanismo de inactivación enzimática, es un proceso bien establecido para los suministros de aguas públicas, el comportamiento del mismo permanece dudoso en cuanto se refiere, a su eficiencia para oxidar las sustancias orgánicas presentes en las aguas. De hecho, la demanda de cloro relativamente alta de las aguas superficiales (10 a 30 ppm de DQO), y el hecho de que la materia orgánica tratada permanece en la forma de compuestos orgánicos clorados solubles dentro del agua potable, presenta una interrogante sobre los posibles efectos a largo plazo en el hombre y otras especies animales. Se precisa mucha más investigación sobre la naturaleza y toxicidad de estos compuestos clorados.

Para formular las ecuaciones de oxidación-reducción, es imprescindible conocer la naturaleza de los reactivos, productos y condiciones de reacción.

Aunque se pueden predecir los productos de la reacción según las propiedades termodinámicas, esta predicción resulta muchas veces ambigua al variar las energías de activación de los caminos de reacción alternativos, y las condiciones de reacción. Por lo tanto, es necesario determinar experimentalmente el curso de la reacción y la naturaleza de los productos intermedios.

y finales. Un balance másico de la reacción, nos brinda información sobre la posible formación de los productos laterales.

Las variables tales como: pH, temperatura, concentraciones de reactivos y productos, presencia de catalizadores, etc., pueden ejercer una influencia fuerte en el número de electrones intercambiados, el grado de oxidación (y-reducción), formación de productos laterales y velocidad de oxidación. El balanceo de las reacciones redox es muy simple, una vez que se conoce la naturaleza de estas variables.

3.2. TERMODINÁMICA DE LAS REACCIONES DE OXIDACION

En la práctica, la selección del agente oxidante más efectivo para una aplicación determinada es muy importante. Dadas algunas bases (tales como compatibilidad y posibilidad económica), la eficiencia puede medirse por su capacidad y potencial para oxidar cuantitativamente un sustrato determinado y, quizás más importante, efectuarlo a una velocidad relativamente alta.

La capacidad oxidativa de un reactivo, está generalmente expresada en términos del potencial reversible redox. El potencial normal de electrodo, E^0 , se define como el potencial a 25°C de una semipila, en la cual todos los iones tienen una actividad igual a la unidad ($a_i = 1$) y todos los gases tienen presiones parciales de una atmósfera. La tabla 3.2 incluye los potenciales normales de electrodo para una serie de reacciones redox de particular interés en el tratamiento de aguas. Debe notarse que todos los potenciales dados, son potenciales de oxidación, es decir, las reacciones de la semipila se formulan como reacciones de oxidación. De esta forma, cuanto más fuerte sea el agente oxidante, más negativo será el potencial de electrodo. Si se escriben las ecuaciones como reacciones de reducción, los signos de los

TABLA 3.2a

POTENCIALES NORMALES DE OXIDACION A 25°C^a
E° (VOLTS)

Semijanas relacionadas con el oxígeno

	Medio Acido	Medio Básico
$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$	-1.229	
$4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4e^-$		-0.401
$2H_2O = O_2 + 4H^+(pH 7) + 4e^-$		(0.815)
$H_2O = O(\pi) + 2H^+ + 2e^-$	-2.42	
$2OH^- = O(\pi) + H_2O + 2e^-$		-1.59
$H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + 2e^-$	-0.682	
$OH^- + HO_2^- = O_2 + H_2O + 2e^-$		+0.076
$3OH^- = HO_2^- + H_2O + 2e^-$		-0.88
$2H_2O = H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	-1.77	
$O_2 + H_2O = O_2^- + 2H^+ + 2e^-$	-2.07	
$O_2 + 2OH^- = O_2^- + H_2O + 2e^-$		-1.24
$H_2O_2 = HO_2^- + H^+ + e^-$	-1.50	
$OH^- + HO_2^- = O_2^- + H_2O + e^-$		-0.4
$2H_2O = HO_2^- + 3H^+ + 3e^-$	-1.70	
$4OH^- = O_2^- + 2H_2O + 3e^-$		-0.7
$HO_2 = O_2 + H^+ + e^-$	+0.13	
$O_2^- = O_2 + e^-$		+0.56
$H_2O = OH + H^+ + e^-$	-2.80	
$OH^- = OH + e^-$		-2.0
$OH + H_2O = H_2O_2 + H^+ + e^-$	-0.72	
$OH + 2OH^- = HO_2^- + H_2O + e^-$		+0.24

^aRef.: Physicochemical Processes for Water Quality Control.
Walter J.W.Jr. John Wiley & Sons, Inc. 1979

TABLA 3.2b

POTENCIALES NORMALES DE OXIDACION A 25°C^a

E° (VOLTS)

Semipilas relacionadas con el cloro:

	Medio Acido	Medio Básico
$2Cl^- = Cl_2 + 2e^-$	-1.36	
$Cl^- + 2OH^- = ClO^- + H_2O + 2e^-$		-0.89
$1/2Cl_2 + H_2O = HClO + H^+ + e^-$	-1.63	
$Cl^- + H_2O = HClO + H^+ + 2e^-$	-1.49	
$HClO + H_2O = HClO_2 + 2H^+ + 2e^-$	-1.64	
$ClO^- + 2OH^- = ClO_2^- + H_2O + 2e^-$		-0.66
$HClO_2 = ClO_2 + H^+ + e^-$	-1.275	
$ClO_2^- = ClO_2 + e^-$		-1.16
$ClO_2 + H_2O = ClO_3^- + 2H^+ + e^-$	-1.15	
$ClO_2 + 2OH^- = ClO_3^- + H_2O + e^-$		+0.50

Semipilas relacionadas con el manganeso:

	Medio Acido	Medio Básico
$Mn^{2+} = Mn^{3+} + e^-$	+1.5	
$Mn^{2+} + 2H_2O = MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^-$	-1.23	
$Mn(OH)_2 + 2OH^- = MnO_2(s) + 2H_2O + 2e^-$		+0.05
$MnO_2(s) + 4OH^- = MnO_4^- + 2H_2O + 3e^-$		-0.588
$MnO_2(s) + 2H_2O = MnO_4^- + 4H^+ + 3e^-$	-1.695	
$MnO_4^- = MnO_4^- + e^-$		-0.564
$MnO_2(s) + 2H_2O = MnO_4^- + 4H^+ + 2e^-$	-2.26	
$MnO_2(s) + 4OH^- = MnO_4^- + 2H_2O + 2e^-$		-0.60
$4H_2O + Mn^{2+} = MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	-1.51	

^aRef.: Physicochemical Processes for Water Quality Control.

Walter J.W.Jr. John Wiley & Sons, Inc. 1979

potenciales únicamente cambian.

Para un sistema dado, la ecuación de Nernst relaciona el potencial de electrodo con la temperatura y concentraciones de las sustancias (más rigurosamente deben usarse las actividades en vez de las concentraciones; sin embargo, para disoluciones acuosas diluidas puede sustituirse la actividad por la concentración molar):

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Oxid}]}{[\text{Red}]}$$

en la cual;

R = constante universal de los gases = 8,314 joules/(°K-mol),

T = temperatura absoluta en °K,

n° = número de equivalentes electroquímicos por mol intercambiado durante la reacción redox,

F = constante de Faraday = 96,483 coulombs/eq-g,

E° = potencial normal de electrodo en volts,

[Oxid] = concentración molar del oxidante, y

[Red] = concentración molar del reductor.

A 25°C, la ecuación anterior se reduce a:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{n^{\circ}} \log \frac{[\text{Oxid}]}{[\text{Red}]}$$

El potencial de oxidación E, está relacionado directamente con la variación de la energía libre ΔG , implicada en una reacción redox y determinada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G = -n^{\circ}FE$$

y para el estado normal:

$$\Delta G^{\circ} = -n^{\circ}FE^{\circ}$$

A partir de las ecuaciones anteriores, puede deducirse que un valor negativo de ΔG , o positivo de E, indican que una reacción redox es termodinámicamente posible.

Aunque una reacción sea termodinámicamente posible debido a una energía libre favorable, debe tenerse en cuenta que nada sabemos sobre su velocidad de reacción, y si el tiempo de reacción será de interés práctico. En aquellos casos para los cuales el equilibrio se alcanza rápidamente, tales como reacciones inorgánicas simples de transferencia electrónica, una energía libre ($-\Delta G$), o un potencial de electrodo ($+E$), indican que la reacción ocurrirá dentro de un período de observación razonable. Sin embargo, un análisis termodinámico no es necesariamente indicativo de una reacción real para la mayoría de las reacciones orgánicas redox que ocurren en condiciones distintas del equilibrio. Así, la energía de activación, que representa una barrera energética a la reactividad, tiene tanta importancia como la energía libre para la mayor parte de las reacciones redox.

3.3. CINÉTICA DE LAS REACCIONES DE OXIDACION

Para una aplicación satisfactoria de los procesos de oxidación en el tratamiento de aguas, es imprescindible tener información sobre la reacción adecuada y los parámetros cinéticos. En general, las características de estos procesos dentro del campo de las aguas, difieren sustancialmente de las características en otros campos, principalmente en lo que se refiere a los siguientes puntos: concentración de reactivos, temperatura y cambios en la reacción, variaciones en la composición del sistema y papel de las impurezas.

Los parámetros cinéticos no suelen ser predecibles cuantitativamente, y por lo tanto, deben determinarse experimentalmente. Las reacciones en solución se complican principalmente por las interacciones soluto/disolvente (y frecuencia soluto/soluto y soluto/sólido). Estas interacciones pueden oca--

sionar un aumento o disminución de la velocidad de reacción, según las condiciones experimentales y la naturaleza del sistema reactivo. Las principales razones de una falta de información sobre la cinética y mecanismo de las reacciones en solución acuosa diluida, son las interacciones antes mencionadas y las dificultades asociadas con el aislamiento y determinación cuantitativa, de las especies en concentraciones pequeñas.

3.4. EFECTO DE LOS CATALIZADORES

El efecto de los catalizadores de aumentar las velocidades de reacción, está basado en la posibilidad de establecer caminos de reacción alternativos de menor energía de activación.

El uso de catalizadores homogéneos (comúnmente iones de metales de transición), está limitado en el tratamiento de agua potable, ya que su posterior eliminación presenta problemas casi siempre. La influencia de catalizadores heterogéneos en los procesos de oxidación para el tratamiento de aguas, aún no se ha estudiado con suficiente detalle, sin embargo, existen indicaciones de que sólidos tales como sílice, arcillas, óxidos metálicos y carbón activado, juegan un papel importante como catalizadores para las reacciones de oxidación.

3.5. PAPEL DEL pH

En todos los procesos de oxidación química en el tratamiento de aguas, el pH será una variable con la que se debe tener especial atención, ya que la cinética global de la reacción puede ser modificada a consecuencia de uno

de los siguientes efectos, originados por cambios en el valor del pH, o bien, por una combinación de los mismos:

- a) variaciones de la energía libre de la reacción global,
- b) variaciones en la naturaleza y reactividad de las especies reaccionantes, y/o,
- c) catálisis por los iones OH^- y H_3O^+ .

3.6. NATURALEZA DE LOS REACTIVOS

El potencial de oxidación, que está directamente relacionado con la energía libre, mide el poder oxidante de un compuesto determinado. Sin embargo, como se indicó anteriormente, esta propiedad no refleja la reactividad real, como lo hace la energía de activación que está directamente relacionada con la velocidad de reacción. Puesto que solo se dispone de las energías de activación para un número limitado de reacciones, otras veces se depende de la intuición química para hacer predicciones cualitativas a partir de datos obtenidos de reacciones similares, siempre y cuando no se disponga de mediciones experimentales de la reacción objeto de estudio.

Por fortuna, existe mucha información acerca de velocidades de oxidación en solución acuosa. Por ejemplo, es de conocimiento general que las oxidaciones con aire son lentas casi siempre que ocurren, lo cual indica una elevada energía de activación para las moléculas de oxígeno. La eficiencia se aumenta a veces, por el ajuste de pH y uso de catalizadores. La variación de energía libre, energía de activación y mecanismo real de la reacción, dependen de la naturaleza de los agentes oxidante y reductor. Para dos reactivos determinados, pueden existir varios mecanismos independientes que actúan al mismo tiempo. Desde el punto de vista termodinámico, las oxidaciones de com

puestos orgánicos con oxígeno, ozono, permanganato de potasio, dióxido de cloro y peróxido de hidrógeno, son generalmente posibles, mientras que las velocidades de reacción respectivas, pueden variar drásticamente.

En toda literatura sobre el tema de oxidación, aparece una tendencia notable a clasificar los reactivos orgánicos según su facilidad de oxidación, - sin embargo, esta clasificación puede ser algo arbitraria. De una forma culitativa, la reactividad de ciertos compuestos orgánicos con respecto a su oxidación, es la siguiente:

- a) Reactividad alta: fenoles, aldehídos, aminas aromáticas, ciertos compuestos orgánicos sulfurados (tioalcoholes, tioésteres, etc.).
- b) Reactividad media: alcoholes, hidrocarburos bencénicos, nitrocompuestos aromáticos, grupos alifáticos no saturados, carbohidratos, cetonas alifáticas, ácidos, ésteres y aminas.
- c) Reactividad baja: hidrocarburos halogenados, compuestos alifáticos saturados, benceno.

La lista anterior únicamente sirve como una guía para la selección de un -- proceso de oxidación para el tratamiento de aguas, ya que no es completa y -- sí algo ambigua.

A continuación se discuten algunas ventajas y desventajas de los agentes -- químicos oxidantes que se han venido usando en los procesos de tratamiento -- de aguas.

3.6.1.
OXIGENO

Aparte de su importancia en todos los procesos de oxidación biológica, el oxígeno también es importante como agente químico en los procesos de tratamiento de aguas.

Si el oxígeno es efectivo como oxidante en algún proceso en particular, se vuelve muy atractivo desde el punto de vista económico, ya que puede aplicarse en forma de aire simplemente (aereación). Los objetivos primarios de una aereación en el tratamiento del agua son:

1.- Eliminar los gases volátiles por desabsorción, tales como dióxido de carbono, ácido sulfhídrico, metano y otros compuestos orgánicos de bajo punto de ebullición.

2.- Oxidación química por oxigenación y subsiguiente eliminación de los iones divalentes hierro y manganeso y si el tiempo es suficiente, la degradación de compuestos orgánicos que imparten sabor y olor al agua.

En ausencia de catalizadores, la oxigenación se caracteriza por tiempos de reacción relativamente largos, lo cual constituye la principal limitación de este método.

A pesar de la tendencia normal del oxígeno elemental hacia un estado de oxidación menor, su reactividad real a temperaturas y presiones ordinarias es más bien baja, como lo reflejan las bajas velocidades de reacción en los procesos de oxigenación. Las elevadas energías de activación en dichas reacciones de oxigenación, resultan principalmente de la energía que se requiere para romper el enlace oxígeno-oxígeno (118.9 Kcal/g-mol), lo cual indica que la molécula de oxígeno es algo inerte. La rotura del enlace puede acelerarse por la presencia de catalizadores, después las oxidaciones prosiguen rápidamente.

3.6.2.
OZONO

El ozono se usa en muchas ciudades europeas para la desinfección y purificación del agua potable y durante las dos décadas pasadas ha atraído considerable interés en los Estados Unidos, principalmente en el tratamiento de agua residual. El ozono tiene una serie de características que lo hacen -- atractivo para la purificación del agua, siendo tales:

1.- es un oxidante fuerte que reacciona rápidamente con la mayoría de los compuestos orgánicos y microorganismos presentes en las aguas naturales y residuales;

2.- no imparte gusto ni olor a las aguas; y,

3.- se produce a partir del oxígeno atmosférico por medio de energía eléctrica, lo cual dentro de la tecnología moderna, constituye un proceso altamente atractivo considerando la disponibilidad del aire y los continuos -- avances en la generación de potencia eléctrica.

Las desventajas actuales se refieren principalmente a los costos y rendimientos del equipo generador de ozono y a la calidad de los métodos de inyección de gas, pero estos factores pueden mejorarse por medio de refinamientos tecnológicos y uso de nuevas técnicas. Otro inconveniente es que -- las plantas convencionales de tratamiento (sistemas de flujo a cauce libre) no están diseñadas para una aplicación inmediata de la ozonización, puesto que el gas debe inyectarse con una ligera presión con el fin de evitar pérdidas de la mezcla ozono/aire y ozono/oxígeno que es costosa, tóxica y corrosiva.

En general, el ozono se ha aplicado en el tratamiento de aguas para: eliminar color, gusto y olor, desinfectar, eliminar hierro y manganeso y oxidar fenol y cianuro.

Sin embargo el ozono tiene la capacidad de oxidar la mayor parte de elementos y compuestos a su estado más elevado de oxidación. No obstante, esto --

último implica unas condiciones de reacción ideales que raramente se encuentran en los sistemas de tratamiento. El curso y grado de las oxidaciones por ozono puede variar considerablemente de un caso a otro, dependiendo de factores tales como, la naturaleza y concentración de los reactivos, temperatura, pH y tiempo de reacción. En la práctica, no puede esperarse una degradación completa de los compuestos poco reactivos como los hidrocarburos saturados y aún compuestos alifáticos halogenados.

Por cuestiones de tipo económico, el uso de ozono se ha limitado a las operaciones que implican concentraciones relativamente bajas de materia que deba oxidarse y, a las aguas que tratadas de otra forma ocasionarían problemas difíciles. En el tratamiento de aguas negras, por ejemplo, es factible aplicar ozono a un tratamiento terciario para eliminar la materia orgánica residual resistente, una vez que se ha eliminado la mayor parte de la materia orgánica por procedimientos más económicos.

3.6.3. PERMANGANATO

En los Estados Unidos, se ha usado el permanganato en el tratamiento de -- aguas de una forma esporádica, hasta 1960, en que empezó a usarse a mayor -- escala gracias a un desarrollo de la química y tecnología de este método -- de purificación de agua. En el año de 1963, más de 125 plantas de agua -- potable americanas, usaban el permanganato para controlar principalmente el -- gusto y olor, así como para eliminar el hierro y manganeso. En 1970, el -- número de plantas se había elevado a 400.

La utilidad del permanganato en el tratamiento de aguas se debe a las siguientes propiedades:

1.- es un agente oxidante fuerte y reacciona rápidamente con impurezas tales como Fe (2+), Mn(2+), S(2-), cianuros, fenoles y otros compuestos que-

producen gusto y olor;

2.- según la concentración que se aplique, destruye y previene el crecimiento de una amplia variedad de algas y microorganismos;

3.- es fácil de alimentar y controlar y por lo tanto fácilmente adaptable a las plantas convencionales;

4.- al reducirse, pasa a dióxido de manganeso hidratado, el cual presenta ciertas propiedades adsorptivas que a menudo son muy beneficiosas en la coagulación y sedimentación de agua de baja turbidez; y,

5.- al igual que el ozono, no imparte gustos ni olores al agua tratada.

Una desventaja operacional del tratamiento con permanganato es la necesidad de separar el dióxido de manganeso hidratado insoluble. Sin embargo, - esto no ocasiona ningún problema en las aplicaciones que implican una coagulación, sedimentación y/o filtración.

Los campos generales de las aplicaciones del permanganato en la purificación del agua son:

a) tratamiento de agua de proceso (ej. control de algas, eliminación de compuestos orgánicos, hierro y manganeso);

b) tratamiento de aguas residuales industriales (ej. eliminación de fenol, ácido sulfhídrico, contaminantes radiactivos, etc.); y,

c) tratamiento del agua potable (ej. control de gusto y olor, eliminación de fenoles, manganeso, hierro, ácido sulfhídrico y compuestos derivados, - control de algas en los depósitos, etc.).

Se ha comprobado frecuentemente que la posibilidad económica y eficiencia de estos procesos se incrementa por la combinación de varias etapas de tratamiento. Por ejemplo, en la eliminación de hierro y manganeso debe efectuarse una aereación previa si es posible y, usar permanganato, para una oxidación completa de los iones metálicos divalentes restantes. De forma similar, el tratamiento con permanganato se complementa con una adsorción por carbón activado.

3.6.4. CLORO

Desde hace años, el cloro se ha usado satisfactoriamente como desinfectante en el tratamiento de aguas. El comportamiento del cloro y sus productos derivados es distinto, según se utilice como desinfectante o como oxidante. Por ejemplo, la eficacia del cloro como bactericida aumenta al disminuir el pH, mientras que su eficacia como oxidante para sustancias tales como ácido sulfhídrico, nitritos, manganeso, hierro y cianuros, aumenta generalmente al aumentar el pH.

El tratamiento de los cianuros por cloración alcalina es un proceso típico que implica la oxidación con cloro a pH alto. De la multitud de métodos -- propuestos para tratar los cianuros, la oxidación con cloro, usando hipocloritos, ha sido la más aceptada hasta el momento.

3.6.5. DIOXIDO DE CLORO

El uso del dióxido de cloro en el tratamiento de aguas, proviene del hecho de que al tratar aguas que contengan fenoles mediante cloro, se forman clorofenoles nocivos. El dióxido de cloro ha sido bastante aceptado como oxidante para eliminar los compuestos que dan gusto y olor, así como al manganeso (II) en el tratamiento de agua potable. Sin embargo, el comportamiento químico y las características oxidativas del dióxido de cloro en disolución acuosa, no se comprenden bien todavía y son objeto de controversia. Además hay que tener en cuenta la complejidad de la química del cloro y la dificultad de determinar independientemente las especies cloradas de distintos estados de oxidación presentes en una disolución acuosa. Se ha determinado que al reducirse el dióxido de cloro por la materia orgánica, se forma el ion clorito. Los iones clorito y clorato pueden formarse signifi-

cativamente por desdoblamiento del ácido cloroso en aguas debilmente alcalinas. También se ha indicado que al eliminar los compuestos clorofenólicos que producen gusto, por el dióxido de cloro, se forman cloroquinonas. Aunque se conocen hechos relativos a la toxicidad del ion clorito para el hombre, debe continuarse la investigación para obtener datos sobre los efectos fisiológicos potenciales a largo plazo de los compuestos orgánicos-clorados presentes en las aguas tratadas con cloro y dióxido de cloro. Por esta razón se ha sugerido que después del tratamiento con dióxido de cloro se efectúe una adsorción con carbón activado para eliminar las especies orgánicas cloradas. Sin embargo, el dióxido de cloro se aplica al agua tratada en donde posiblemente no deba eliminarse materia orgánica. También el pH más elevado que se necesita para el control de la corrosión en los sistemas de distribución, favorece la formación de cloritos y cloratos por desdoblamiento del dióxido de cloro.

Además de utilizar el dióxido de cloro para controlar el gusto y olor, algunas veces se emplea para oxidar al manganeso (II) con posterior eliminación del dióxido de manganeso.

Se ha observado que el dióxido de cloro es un bactericida fuerte a un pH bajo, mientras que a condiciones de pH en las que predomina el ion clorito sus propiedades bactericidas son más bajas que las del cloro.

3.6.6. PEROXIDO DE HIDROGENO

El uso de los agentes químicos oxidantes anteriormente discutidos, en las técnicas de tratamiento de aguas residuales, es más o menos común, sin embargo, no ha sido sino hasta los últimos años que el empleo del peróxido de hidrógeno o agua oxigenada, en este campo, se ha incrementado.

La razón de este uso cada vez más frecuente, sobre todo en los países in-

dustrializados, se ha basado en el hecho de que el peróxido de hidrógeno, aparte de que puede oxidar a muchas sustancias tóxicas y nocivas, es también una excelente fuente de oxígeno disuelto, con lo cual se simula la actividad de organismos aeróbicos que degradan desperdicios orgánicos y atacan selectivamente a los organismos anaeróbicos que sintetizan sulfuros y a las bacterias filamentosas que interfieren con el ajuste de lodos.

Aunado a estas propiedades, se tiene que el peróxido de hidrógeno, en comparación con otros oxidantes, es un agente limpio que no deja residuos con lo cual minimiza los problemas secundarios del tratamiento y, el equipo requerido para su almacenamiento y aplicación, es menos costoso que el que se requiere para muchos otros métodos químicos para el tratamiento de aguas. Acerca de las aplicaciones del peróxido de hidrógeno, es importante resaltar que éstas no solamente se pueden diseñar con objeto de tener un efluente aceptable para su descarga al medio ambiente, sino también con miras a su reuso y reciclaje. Asimismo se tiene la posibilidad de escoger las condiciones de oxidación selectiva de componentes individuales del efluente, lo cual ofrece ventajas económicas sobre otros métodos, evitando desperdicios químicos en la oxidación de componentes que no requieren de tratamiento. Bajo condiciones catalíticas y de pH adecuadas, el peróxido de hidrógeno es muy eficiente en la eliminación selectiva de contaminantes tales como: fenoles, cianuros, sulfuros y una amplia variedad de otros compuestos que se presentan comúnmente en los efluentes industriales y que son muchas veces resistentes a otros compuestos químicos oxidantes.

En el tratamiento de aguas municipales, el peróxido de hidrógeno puede reducir el uso del cloro y por consiguiente la formación potencial de residuos tóxicos.

La utilidad del peróxido de hidrógeno en el tratamiento de aguas, se demuestra en su facilidad para convertir el ácido sulfhídrico (H_2S), un problema en plantas de tratamiento de aguas negras y en algunos efluentes de

refinerías de petróleo, en azufre elemental y agua.

Otros factores que contribuyen a que el valor del peróxido de hidrógeno, - como oxidante químico selectivo y no contaminante, se intensifique en las áreas de tratamiento de aguas residuales, son la facilidad y seguridad de su manejo, dado que puede emplearse en soluciones de baja concentración -- con también buenos resultados.

3.7. CRITERIOS DE CALIDAD EN AGUAS

La calidad del agua puede ser establecida por un conjunto de parámetros -- que describen sus características físicas, químicas, bacteriológicas y radiológicas. Idealmente estos parámetros son expresados cuantitativamente, - como es el caso de la temperatura o el contenido de oxígeno disuelto. Para fenómenos perceptivos (olor, por ejemplo), las descripciones cualitativas -- son aceptables. En todos los casos, cada medida deberá ser tan objetiva y reproducible como sea posible.

Los parámetros físicos incluyen: turbidez, sólidos, temperatura, color y -- olor. Los parámetros químicos incluyen: alquilbenzensulfonatos, arsénico, - bario, cadmio, cloro, cromo, cobre, extracto de carbón-cloroformo, cianuro, oxígeno disuelto, fluoruro, hierro, plomo, manganeso, mercurio, nitratos, - pesticidas, fenoles, pH, selenio, sulfato de plata, zinc y compuestos orgá -- nicos. La materia orgánica puede ser expresada por prueba de Demanda Bio-- química de Oxígeno (DBO), prueba de Demanda Química de Oxígeno (DQO) y --- prueba de Carbón Orgánico Total (COT). Por su parte, los parámetros bacte -- riológicos, están generalmente relacionados a la presencia de organismos - patógenos, tales como la salmonella, o a algún grupo indicador como el de -- los coliformes. Finalmente, los parámetros radiológicos incluyen radioacti

vidad beta densa o radionúclidos específicos, tales como radio-226 y es---
troncio-90.

Los criterios de calidad en aguas, son valores específicos de calidad de -
agua, asociados con un uso identificado, siendo por lo tanto variables, ya
que ciertos usos requieren agua de mayor pureza o calidad que otros. En el
caso de aguas residuales, la calidad de descarga para cada caso en particul
lar puede también ser variable, dependiendo de la capacidad de asimilación
del cuerpo receptor y destino final de dichas aguas.

4

PROPIEDADES Y USOS
DEL PEROXIDO DE HIDROGENO

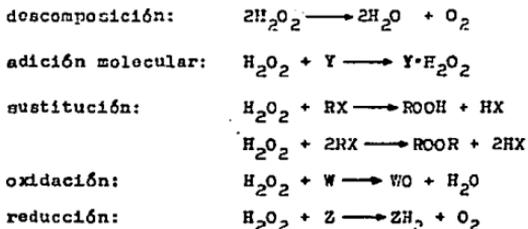
El peróxido de hidrógeno, o agua oxigenada (H_2O_2), es un líquido en condiciones normales, de peso molecular 34.016 g/g-mol, débilmente ácido, incoloro y miscible en agua en todas proporciones. Sus cuatro átomos están unidos por enlaces covalentes en una estructura no polar. Se le encuentra comercialmente disponible en soluciones acuosas sobre un amplio rango de concentraciones. Fue descubierto por Thenard en 1818 y ha sido un artículo de comercio desde mediados del siglo XIX. Su escala de manufactura y uso se ha incrementado marcadamente desde 1925 cuando el proceso electrolítico -- fue introducido a los Estados Unidos y sus aplicaciones industriales de decoloración fueron desarrolladas. Ahora preparado principalmente por el proceso de auto-oxidación de antraquinonas, es usado ampliamente en la preparación de otros compuestos peroxigenados, y como un agente oxidante que no contamina.

4.1. PROPIEDADES FISICAS

Las principales propiedades del peróxido de hidrógeno se dan en la tabla - 4.1. Algunas de las constantes físicas han sido también determinadas o calculadas para sus soluciones acuosas, la única forma en la cual el peróxido de hidrógeno se encuentra disponible comercialmente (tabla 4.2).

4.2. PROPIEDADES QUIMICAS

Las reacciones del peróxido de hidrógeno son:



El peróxido de hidrógeno puede reaccionar inmediatamente, o demorar algo - en el caso de haber sido ionizado o disociado en radicales libres. En muchos casos el mecanismo de reacción es extremadamente complejo, pudiendo - incluir catálisis y/o ser dependiente del medio ambiente de reacción.

4.2.1.

Ionización

El peróxido de hidrógeno es un ácido débil. El pH de sus soluciones acuosas puede ser medido reproduciblemente con un electrodo de vidrio, pero un factor de corrección dependiendo de la concentración puede ser añadido para obtener el valor de pH verdadero (ver tabla 4.3).

TABLA 4.1

PROPIEDADES DEL PEROXIDO DE HIDROGENO ^a

- Punto de fusión	-0.41 °C
- Punto de ebullición	150.2 °C
- Densidad (a 25°C)	1.4425 g/ml
- Viscosidad (a 20°C)	1.245 cp
- Tensión superficial (a 20°C)	80.4 dina/cm
- Conductancia específica (a 25°C)	4 x 10 ⁻⁷ mho/cm
- Calor de fusión	87.84 cal/g
- Calor específico (a 25°C)	0.628 cal/g
- Calor de vaporización (a 25°C)	362.57 cal/g
- Constante de disociación (a 20°C)	1.78 x 10 ⁻¹²
- Calor de disociación	8.198 Kcal/g-mol

^aRef.: Encyclopedia of Chemical Technology. Kirk-Othmer.
Third Ed. V. 13. John Wiley & Sons, 1981.

TABLA 4.2

PROPIEDADES FISICAS DE SOLUCIONES DE PEROXIDO DE HIDROGENO ^a

COMPO- SICION (% peso)	PUNTO DE CONGELACION (°C)	PUNTO DE EBULLICION (°C)	COMPOSI- CION DEL VAPOR (% peso)	DENSIDAD A 25°C (g/ml)	CALOR DE VAPORIZA- CION A 25°C (cal/g)
10	-6.4	101.7	0.9	1.0324	563.3
20	-14.6	103.6	2.1	1.0694	543.5
30	-25.7	106.2	4.2	1.1031	523.9
40	-41.4	109.6	7.6	1.1487	503.1
50	-52.2	113.8	13.0	1.1914	482.1
60	-55.5	119.0	20.8	1.2364	460.3
70	-40.3	125.5	33.4	1.2839	437.9
80	-24.8	132.9	51.5	1.3339	414.2
90	-11.5	141.3	75.0	1.3867	388.9

^aRef.: Encyclopedia of Chemical Technology. Kirk-Othmer
Third Ed. V.13. John Wiley & Sons, 1981.

TABLA 4.3

VALORES DE pH DE SOLUCIONES ACUOSAS DE PEROXIDO DE HIDROGENO ^a

CONCENTRACION DE H ₂ O ₂ (% en peso)	PUNTO DE EQUIVALENCIA ^b	pH VERDADERO	FACTOR DE CORRECCION
35	3.9	4.6	0.7
50	2.8	4.3	1.5
70	1.6	4.4	2.8
90	0.2	5.1	4.9

^aRef.: Encyclopedia of Chemical Technology. Kirk-Othmer.
Third Ed. V.13. John Wiley & Sons, 1981.

^bMedido con electrodo de vidrio

4.2.2.

Formación de radicales libres

El peróxido de hidrógeno puede formar radicales libres por ruptura homolítica, tanto de un enlace O-H o un enlace O-O.



La segunda ecuación predomina en la descomposición en fase vapor no catalizada y en reacciones iniciadas fotoquímicamente. En reacciones catalíticas, especialmente en solución, la naturaleza de los reactivos determina cual reacción es predominante.

4.2.3.

Descomposición

La descomposición del peróxido de hidrógeno debe ser controlada siempre, ya que la generación resultante de gas y calor (cerca de 24 Kcal/mol) puede causar problemas de seguridad. Esto se detecta fácilmente por la evolución de gases así como un incremento en la temperatura. El mecanismo de --

descomposición depende de muchos factores, incluyendo temperatura, pH, o la presencia de un catalizador, tales como iones metálicos u óxidos metálicos e hidróxidos.

La estabilidad de las soluciones puras de peróxido de hidrógeno aumenta a medida que la concentración también aumenta y alcanza sus máximos a un pH entre 3.5 y 4.5.

La descomposición de las soluciones de peróxido de hidrógeno es minimizada por la purificación durante su manufactura, el control de contaminantes y la adición de estabilizadores.

4.2.4. Estabilización

Las soluciones puras de peróxido de hidrógeno, almacenadas en recipientes hechos de materiales pasivos y limpios, son relativamente estables. Sin embargo, las soluciones comerciales generalmente contienen y están expuestas a cantidades variables de impurezas catalíticas, por lo que deben ser estabilizadas con reactivos que desactiven dichas impurezas, ya sea a través de formación de complejos o por adsorción. El pirofosfato de sodio, por ejemplo, puede ser agregado a las soluciones ácidas como un agente acomplejante, mientras que el esteanato de sodio forma un coloida protector. Los silicatos de metales alcalinos estabilizan a las soluciones alcalinas. Otros sistemas estabilizadores han sido desarrollados para aplicaciones específicas, en particular las combinaciones de sales de estaño y fosfatos. Algunos estabilizadores, incluyendo compuestos orgánicos que no funcionan cuando se usan en soluciones concentradas, son efectivos en soluciones diluidas, pero por lo general la cantidad requerida de estabilizador disminuye cuando aumenta la concentración. Las soluciones comerciales de 70% en peso de H_2O_2 contienen suficiente estabilizador especial, como para permitir una dilución hasta del 35% en peso.

La corrosión de los tanques o recipientes contenedores es una fuente de im

purezas catalíticas. El aluminio es comunmente usado para el embarque y el maconamiento de peróxido de hidrógeno y algunas sales de nitrato, son frecuentemente agragadas como inhibidores de corrosión.

4.2.5.

Oxidación

El peróxido de hidrógeno es un oxidante fuerte y muchas de sus aplicaciones dependen de esta propiedad. Es capaz de oxidar a una amplia variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos.

4.2.6.

Reducción

El peróxido de hidrógeno puede reducir a agentes oxidantes fuertes tales como el cloro, hipoclorito de sodio, permanganato de potasio y sulfato córico, de los cuales, los últimos dos, son usados en su determinación volumétrica.

4.3. MANUFACTURA

El peróxido de hidrógeno puede ser preparado a partir de compuestos que contienen el grupo peroxigenado, o de mezclas hidrógeno-oxígeno, o agua-oxígeno; por procedimientos térmicos, fotoquímicos, electroquímicos o similares, y por la reacción de oxígeno molecular con una especie apropiada que contenga hidrógeno.

Ha sido elaborado comercialmente por procesos basados en la reacción de peróxido de bario o de sodio con un ácido, la electrólisis de soluciones de ácido sulfúrico, y por la autoxidación de antraquinonas, alcohol isopropílico o hidroazobenceno.

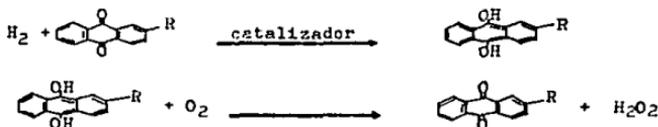
La autoxidación de antraquinonas es actualmente el único proceso usado comercialmente para la manufactura de peróxido de hidrógeno en Estados Uni--

dos y Japón. También es el proceso más usado en Europa Occidental, ya que solo dos compañías europeas producen peróxido de hidrógeno por electrólisis.

4.3.1.

Autoxidación de antraquinonas

El proceso más importante para la preparación de peróxido de hidrógeno, involucra la reducción (hidrogenación) de una alquil-antraquinona a la antra hidroquinona correspondiente y posteriormente, la oxidación de este producto para formar peróxido de hidrógeno y la alquilantraquinona original que es reciclada. Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes (R -- puede ser etil, t-butil, etc.):

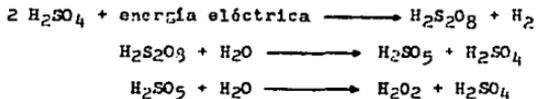


La oxidación se efectúa en un solvente y el peróxido de hidrógeno se extrae de la solución usando agua para después purificarlo y llevarlo a la concentración deseada.

4.3.2.

Electrólisis

Este proceso consiste en la electrólisis de sulfato ácido para formar persulfato, el cual es luego hidrolizado para convertirlo en peróxido de hidrógeno y el sulfato de arranque:



4.3.3.

Purificación y Concentración

El producto crudo de un proceso de elaboración de peróxido de hidrógeno, -

puede ser usado como tal, pero los grados comerciales son purificados, con-
traídos y estabilizados. Los productos crudos contienen impurezas orgáni-
cas que afectan el color, olor, tensión superficial y estabilidad, y son -
normalmente pretratados para reducir su contenido de carbón antes de la pu-
rificación y concentración final por destilación total.

4.4. ESPECIFICACIONES Y ESTANDARES

Las soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno se comercializan en un ran-
go de concentraciones que va desde el 3 % hasta el 98 % en peso, pero prin-
cipalmente se le encuentra disponible en los siguientes grados: 35, 50, 70
y 90 % de H_2O_2 .

Las soluciones de 3-6 % de H_2O_2 son usadas en cosmetología y medicina, y -
se obtienen por dilución de una solución de mayor concentración con la adi-
ción de una cantidad extra de estabilizador.

La concentración al 30 % de H_2O_2 es usada como reactivo de laboratorio, --
así como en algunas áreas especiales como la electrónica.

Las concentraciones de 35 y 50 % son empleadas para la mayoría de las apli-
caciones industriales.

La concentración de 70 % de H_2O_2 es usada en ciertas oxidaciones orgánicas
y puede estabilizarse para llevar a cabo una última dilución a 35 o 50 %.

La solución de 90 % es usada como propelente en programas militares y en ap-
licaciones militares, así como para unas cuantas aplicaciones industriales en las que se
requiere un mínimo contenido de agua.

Las concentraciones arriba del 90 % son productos especiales de interés en
aplicaciones militares y no se encuentran disponibles en grandes cantida-
des.

4.5. ANÁLISIS Y MÉTODOS DE PRUEBA

Los métodos de análisis para la determinación cualitativa o cuantitativa del peróxido de hidrógeno, se basan en sus propiedades redox ó en sus propiedades físicas.

Las soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno son generalmente tituladas con permanganato de potasio, pero otros procedimientos específicos como el análisis volumétrico pueden ser usados.

La titulación permanganométrica se basa en la reacción entre el peróxido de hidrógeno acidulado y una solución valorada de permanganato de potasio, como se ilustra a continuación:



La exactitud y precisión de este método, son excelentes, sobre todo en el rango de concentraciones del 6 al 50 %, por lo que casi todas las operaciones industriales y comerciales que se efectúan con peróxido de hidrógeno, están basadas en estos títulos. El modo de operar es el siguiente: 1) se pesa una muestra de entre 0.5 a 1.0 gramos; 2) la muestra pesada se transfiere cuantitativamente a un matraz Erlenmeyer de 250 ml; 3) se le agregan 25-ml de ácido sulfúrico al 2% y se homogeneiza; 4) a continuación se titula con una solución 0.1 N ó 0.5 N de permanganato de potasio, hasta obtener una coloración roja persistente y que indica el punto final de la reacción; 5) para calcular el porcentaje en peso de peróxido de hidrógeno, se usa la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de H}_2\text{O}_2 = \frac{(\text{ml's. KMnO}_4)(\text{Normalidad KMnO}_4)(1.701)}{\text{grs. de muestra}}$$

4.6. FACTORES DE SEGURIDAD

Como ya se ha mencionado, el peróxido de hidrógeno es un material muy enér

cico y un oxidante muy fuerte sobre todo a altas concentraciones, pero que no obstante puede ser manejado en forma segura si se toman en cuenta las precauciones apropiadas.

4.6.1.

Toxicología

El peróxido de hidrógeno y sus productos de descomposición (oxígeno y agua) no son tóxicos, sin embargo, las soluciones son irritantes para la piel y principalmente para las mucosas de la nariz y de los ojos. El contacto con las soluciones de peróxido de hidrógeno producen en la piel una sensación de escozor y blanqueo temporal. Los efectos irritantes son mas notorios al aumentar la concentración, y las soluciones al 35 % o mayores, pueden fácilmente causar ampollamientos en la piel. El contacto de las soluciones concentradas con los ojos es peligroso ya que puede dañar a las mucosas, por lo cual se recomienda usar lentes de seguridad o goggles cuando se manejan estas soluciones. Aunque las soluciones muy diluidas (3 %), se usan como antiséptico para lavados bucales y gárgaras, se recomienda no usar soluciones concentradas pues igualmente pueden dañarse las mucosas de la boca.

La ingestión de peróxido de hidrógeno puede ocasionar hemorragias internas causadas por irritación excesiva.

Si alguna parte del cuerpo ha estado en contacto con soluciones de peróxido de hidrógeno, debe lavarse tan pronto como sea posible con agua en abundancia, por lo que siempre se recomienda el disponer de una rociadora de seguridad, en cualquier proyecto en el que se maneje peróxido de hidrógeno. La ropa mojada deberá quitarse y lavarse rápidamente. Si hubiera quemaduras se requerirá la presencia de un médico. Si se produjeran salpicaduras en los ojos o irritación en ellos a causa del vapor del peróxido, será necesario lavar inmediatamente con agua tibia durante 15 minutos, y como ---

cualquier daño serio sufrido puede no ser apreciado de inmediato, deberá consultarse a un médico sin pérdida de tiempo. En el caso de que se llegara a ingerir agua oxigenada, es imprescindible provocar el vómito y la eliminación de gases para evitar la distensión del estómago o del esófago. El paciente deberá beber agua tibia mientras se requiere con urgencia la presencia de un médico. Si se han inhalado vapores, será necesario llevar a la persona afectada fuera de la zona y llamar a un médico si la irritación de nariz, garganta y pulmones es seria. El valor límite de umbral (TLV), para exposición a vapores de peróxido de hidrógeno, es de 1.4 mg de H_2O_2 por metro cúbico de aire en condiciones normales de presión y temperatura.

4.6.2.

Equipo de protección personal

Los operarios que manejen peróxido de hidrógeno deberán usar goggles, careta protectora facial plástica, guantes de hule limpios, delantal de neopreno y botas de hule. En caso de derrames o cualquier otra emergencia al usar peróxido de hidrógeno concentrado, se deberá usar agua en abundancia para diluir o extinguir.

4.6.3.

Descomposición y Explosividad

El peróxido de hidrógeno se descompone con generación de calor y oxígeno. Esta descomposición se acelera con impurezas catalíticas, que aún en pequeñas cantidades producen efectos muy notables. Las impurezas tales como el polvo, basura, cenizas, etc., también pueden ser la causa de la descomposición del producto. La rapidez aproximada de descomposición del agua oxigenada a varias temperaturas se da en la tabla 4.4. El riesgo de descomposición también se incrementa a medida que aumenta la concentración. Es imposible el que ocurra una detonación propagante de peróxido de hidrógeno comercial a temperatura ambiente bajo condiciones normales de almace-

TABLA 4.4

RAPIDEZ DE DESCOMPOSICION DEL H₂O₂ A VARIAS TEMPERATURAS^a

TEMPERATURA	RAPIDEZ APROXIMADA DE DESCOMPOSICION
30 °C	1 % anual
66 °C	1 % semanal
100 °C	<2 % diario

^aRef.: Boletín Electroquímica Mexicana 1985.

namiento (ver sección 6.2). Las soluciones con concentraciones desde el -- 86 % en peso, detonan pero solo mediante la ayuda de una fuente de ignición de alta energía. El límite explosivo bajo, a presión atmosférica, es de -- aproximadamente 26 % en mol de H₂O₂, el cual es equivalente a la concentración de vapor en equilibrio sobre una solución en ebullición de 75 % de -- H₂O₂. Las concentraciones explosivas de vapor con 90 % de H₂O₂ pueden ser evitadas manteniendo la temperatura abajo de 115 °C.

El peligro de una explosión se encuentra generalmente presente en las oxidaciones orgánicas, pero el rango de concentraciones para mezclas explosivas decrece a medida que aumenta el contenido de agua.

El contacto del peróxido de hidrógeno con algunos reactivos inorgánicos debe ser evitado, por ejemplo, con el óxido mercurioso con el que reacciona - con violencia explosiva.

4.7. AREAS DE APLICACION

Muchas de las aplicaciones industriales del peróxido de hidrógeno a gran escala, se basan en sus propiedades oxidantes, y otras con derivadas de sus reacciones de sustitución, de descomposición, y de la formación de perhidratos.

El peróxido de hidrógeno, es el agente de blanqueo más usado en el mundo, -

ya que se emplea para el blanqueo de textiles (algodón, lino, viscosa, lana, seda, etc.), madera, pulpa y papel, cuero, piel, paja, jabones y muchos otros materiales.

El peróxido de hidrógeno como tal o en forma de otro peróxido o algún perácido, puede emplearse también en otros grandes campos de acción como son, el procesamiento de materiales, pastelería, fabricación de sombreros y electroplataado por mencionar algunos. Estos y otros usos potenciales se enlistan a continuación.

Aceites y Grasas

- Blanqueo de aceites y grasas.
- Hidroxilación de aceites y grasas.

Acabado de superficies metálicas

- Agente anticorrosivo en la galvanoplastia.
- Purificación de las soluciones de galvanización.
- Oxidante en los procesos contra la herrumbre.

Agricultura

- Desinfección de semillas.
- Mejoramiento en la germinación.
- Aereación del suelo.

Alimentos

- Control de hongos.
- Reducción de flora bacteriana en la leche y sus derivados (pasteurización por oxidación).
- Eliminación de azúcar en derivados del huevo.
- Formación de agujeros en los quesos.
- Blanqueo de helados.

- Esterilización de frutas, verduras y mariscos.
- Procesamiento de vinos.

Almidones

- Manufactura de almidón y fécula solubles.
- Esterilización de almidón y fécula comestibles.

Análisis químico

- Agente oxidante poderoso que no deja impurezas molestas.

Antibactericida para pieles crudas

- Mejora el afieltrado del pelo y de las pieles sin tener que usar compuestos de mercurio.

Atmósferas artificiales

- Producción de oxígeno en atmósferas cerradas (submarinos, cámaras estratosféricas, cámaras para vuelos fuera de la atmósfera terrestre).
- Producción de oxígeno para enfermos y en equipos de primeros auxilios.

Azúcar

- Blanqueo de mieles.
- Refinación del azúcar.
- Activación de filtros con carbón activado.

Ceras

- Blanqueo de ceras.

Cohetes de largo alcance

- Agente de combustión y propulsión.

Colorantes

- Agente oxidante en la fabricación de colorantes.
- Desarrollo de colorantes a la cuba en el tejido de textiles.
- Avivante de ciertos colorantes.

Copias heliográficas

- Revelador no tóxico que necesita pocos lavados.

Cosméticos

- En lavados bucales como antiséptico (al 3% en peso).
- Agente neutralizante en el ondulado en frío.
- Blanqueo del pelo.
- Oxidación de tintes y colorantes para el cabello.
- Agente de blanqueo de dientes.

Curtiduría

- Blanqueo de pieles y cueros.
- Descurtiente de cuero curtido al cromo.

Elastómeros

- Manufactura de adhesivos a base de elastómeros.
- Agente soplante en la fabricación de hule espuma.

Electrónica

- Oxidante limpio en la manufactura de semiconductores.
- Producción de circuitos impresos.

Farmacología

- Desinfectante no tóxico.
- Preparaciones especiales para el tratamiento de la piel.

- Oxidante para la fabricación de productos intermedios en la fabricación de hormonas.

Fotografía

- Eliminador de hiposulfito de sodio.

Higiene

- Esterilización de equipos y empaques.
- Purificación de aguas.

Jabones

- Blanqueo y purificación de las materias primas.
- Agente de blanqueo en la preparación de jabones hechos en frío.

Madera

- Blanqueo de madera para muebles, equipos deportivos, etc.

Materiales de construcción

- Agente soplante para la fabricación de placas porosas ligeras de yeso, cemento y otros materiales.

Minería

- Refinación de soluciones metálicas.
- Activación de precipitaciones.
- Procedimientos de lixiviación y clarificación.
- Preparación de explosivos especiales.
- Recuperación secundaria de aceite.

Metales

- Tratamiento de superficies metálicas.

Paja

- Blanqueo de paja.

Panadería y Pastelería

- Sustituto de levaduras.
- Acondicionador de la masa.

Polstería

- Blanqueo antibactericida para pieles crudas.

Pelo

- Blanqueo de pelo y fibras animales similares.

Petróleo

- Endulzado de los destilados.
- Tratamiento de lodos y perforaciones de pozos.
- Regeneración de soluciones.

Pisos

- Blanqueo de linóleoum.

Plásticos

- Catalizador para polimerizaciones.
- Agente para la fabricación de espumas de plásticos.
- Materia prima para plastificantes epoxidados.

Polimerización

- Catalizador en la polimerización en emulsión.

Productos químicos

- Purificación de soluciones.
- Eliminación de hierro en algunos procesos.
- Solubilización de metales.
- Elaboración de numerosos productos orgánicos e inorgánicos.
- Preparación de composiciones quimiluminiscentes.

Proteínas

- Blanqueo, plastificación e hidrólisis.

Pulpa y Papel

- Blanqueo de toda clase de pulpas y papel.
- Desmontado de la tinta de papel periódico viejo.
- Reciclaje de papel de desecho.

Química de la celulosa

- Util para provocar reacciones como la esterificación, el solubilizado y la maduración de álcali-celulosa y viscosa.

Resinas

- Solubilización de resinas naturales.
- Materia prima para la epoxidación de resinas.

Tabaco

- Blanqueo de tabaco.
- Mejoramiento de la calidad del tabaco en el curado y la fermentación.

Textiles

- Blanqueo de algodón en rama, en mecha, hilo, artículos tejidos y tejido de punto.

- Blanqueo de lana, seda, lino, fibras sintéticas como el rayón.
- Desarrollo de colorantes.

Tratamiento de desechos

- Oxidante de contaminantes industriales y municipales.
- Fuente de oxígeno en las plantas de tratamiento de aguas.

4.8. VOLUMENES DE PRODUCCION Y CONSUMO

4.8.1.

Estados Unidos

El peróxido de hidrógeno es producido en los Estados Unidos por E.I. du Pont de Nemours & Company, Inc.; FMC Corporation, e Interlox America. La capacidad total en 1983 fué de 163 mil toneladas métricas (base 100 %), y en 1984 se incrementó a 172 mil toneladas con la expansión de FMC.

El consumo aparente de peróxido de hidrógeno aumentó a una tasa promedio anual de 7 % desde 1950, hasta llegar al record de 108 mil toneladas métricas en 1979. Desde entonces el consumo cayó cerca de un 5 % anual, hasta las 93 mil toneladas métricas en 1982, y en 1983 volvió a incrementarse a entre 100 y 102 mil toneladas métricas, y esperándose que hubiera un crecimiento cercano al 6 % promedio anual durante los siguientes años.

El mercado más grande para el peróxido de hidrógeno en Estados Unidos, se encuentra en la manufactura de químicos, contribuyendo con un 22 a 30 % del consumo total en 1982. El segundo lugar se tuvo en el blanqueo de textiles con un 18-19 % en ese mismo año. Ambos mercados se consideran maduros y no se esperaban grandes cambios para ellos en los siguientes años. Otras áreas de gran consumo son el blanqueo de pulpa y madera con 16 a 18 % y el tratamiento de aguas con 13 a 14 % del mercado total (ver tabla 4.5). En estos dos mercados se esperaba un gran crecimiento junto con el de otros más pequeños tales como el electrónico.

4.8.2.
Canadá

El peróxido de hidrógeno se produce en Canadá y su consumo en 1983 se estimaba en alrededor de 8 mil toneladas métricas, de las cuales cerca del 70 - al 75 % fueron usadas en la industria de la pulpa y el papel, 9 a 10 % en el blanqueo de textiles y 5 a 6 % en el tratamiento de aguas. Gran cantidad del peróxido de hidrógeno usado en Canadá es importado de los Estados Unidos y pequeñas cantidades son embarcadas de Europa Occidental. Du Pont Canadá anunció planes para construir en 1986 una planta con capacidad de 36 mil toneladas métricas por año en Maitland, Ontario, con objeto de abastecer -- tanto mercados canadienses como de Estados Unidos.

4.8.3.
Europa Occidental

En Europa Occidental, dieciocho compañías producen peróxido de hidrógeno en doce ciudades. La capacidad total anual era de 445 mil toneladas métricas a principios de 1984 y se planeaba incrementarlas a 470 mil a fines del mismo año. En 1982, la producción fué de 295 mil toneladas métricas y el consumo ascendió a cerca de las 290 mil toneladas. El mayor uso para el peróxido de hidrógeno en Europa Occidental, se da también en la manufactura de químicos especiales. Este mercado contabilizaba el 57 % del consumo total de 1982, - de los cuales cerca de dos terceras partes fué para la producción de perborato de sodio y percarbonato de sodio. Otras áreas de mucho consumo son las de pulpa y papel con 26 % y textiles con 12 % (ver tabla 4.6).

4.8.4.
Japón

El peróxido de hidrógeno es producido en Japón por tres compañías reportando una capacidad total de 100 mil toneladas métricas anuales en 1983, las - cuales se planeaban incrementar hasta 125 mil toneladas métricas para 1984. La producción en 1982 fué de 84,900 toneladas y desde 1974 no había habido importaciones, mientras que las exportaciones cayeron considerablemente desde 1978. Por otra parte, el consumo tuvo un crecimiento promedio de 8.8 % -

anual en el período de 1977 a 1982, año en el que se consumieron 84 mil toneladas de peróxido de hidrógeno. Se espera que dicho crecimiento continúe a un ritmo de 3 % anual hasta 1988.

En 1982 el 53 % del peróxido de hidrógeno fué consumido en el blanqueo de pulpa y papel, 29 % en la industria química y 16 % en la textil (ver tabla 4.7). Uno de los mercados con más rápido crecimiento en los últimos años, ha sido el de tratamiento de aguas, en el cual el incremento en uso es mucho mayor que el habido en otros rubros de la industria química en general.

Tabla 4.5

CONSUMO DE PEROXIDO DE HIDROGENO EN ESTADOS UNIDOS^a

(Miles de Toneladas Métricas, 100% H₂O₂)

AREA	1978	1982
-Química:		
-Compuestos inorgánicos peroxigenados	10-12	8-10
-Glicerina	6-7	0
-Plastificantes	5-7	6-8
-Compuestos orgánicos peroxigenados	4-6	4-6
-Oxidos de aminas	3-4	3-4
Subtotal	28-36	20-28
-Textiles	18-20	17-18
-Pulpa y Papel	9-10	15-17
-Tratamiento de aguas	10-12	12-13
-Energía geotérmica	1-2	4-6
-Minería	4-6	1-2
-Limpieza de metales	1-3	1-3
-Otron	14-19	13-16
Total	96	93

^aRef.: Chemical Economics Handbook, 1984.

TABLA 4.6

CONSUMO DE PEROXIDO DE HIDROGENO EN EUROPA OCCIDENTAL EN 1982 ^a

(Miles de Toneladas Métricas, 100% H₂O₂)

-Industria Química.	
Compuestos Inorgánicos:	
•Perborato/percarbonato de sodio.....	110
•Peróxidos inorgánicos.....	15
•Hidracina.....	10
Total compuestos inorgánicos.....	135
Compuestos Orgánicos:	
•Aceites epoxidizados.....	12
•Catecol/hidroquinona.....	8
•Acido peracético.....	4
•ε-caprolactona.....	3
•Peróxidos orgánicos.....	2
Total compuestos orgánicos.....	29
-Pulpa y Papel.....	75
-Textiles.....	35
-Control ambiental ^b	10
-Industria metálica.....	3
-Desinfectante.....	1
-Minería.....	1
-Propelente de torpedos.....	1
Total.....	290

^aRef.: Chemical Economics Handbook, 1984.

^b Esta categoría incluye al peróxido de hidrógeno usado en el tratamiento de efluentes industriales, municipales y gases de descarga.

TABLA 4.7

CONSUMO DE PEROXIDO DE HIDROGENO EN JAPON ^a

(Miles de Toneladas Metricas, 100% H₂O₂)

AREA	1973	1975	1977	1978	1980	1982	1987
Pulpa y papel	21.5	24.0	28.9	30.5	41.3	44.1	53.5
Industria Química ^b	8.5	11.4	17.2	18.8	22.1	23.9	27.0
Textiles	10.2	10.5	11.1	12.0	12.4	13.4	14.8
Alimentos	1.3	1.6	2.3	2.5	1.1	1.3	1.4
Farmacéutica	0.2	0.3	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3
Otros	2.4	1.7	1.1	1.0	1.0	0.8	0.8
Total	44.1	49.5	61.0	65.2	78.2	83.8	97.9

^aRef.: Chemical Economics Handbook, 1984.

^b Incluye el consumo en el tratamiento de aguas.

4.8.5

Precios Internacionales

En las tablas 4.8, 4.9 y 4.10, se enlistan los precios del peróxido de hidrógeno en Estados Unidos, Europa Occidental y Japón respectivamente.

4.8.6

México

El consumo de peróxido de hidrógeno en México durante el período 1980-1984, se incrementó de 3194 a 4317 toneladas, lo cual significó un crecimiento promedio anual del 8.7 %. Para 1985 se estimaba un consumo de 5000 toneladas, lo cual, respecto a 1984, representa un incremento de 15.8 %. En la tabla 3.11 se muestran las cifras del consumo nacional aparente para el período 1980-1985. Estos datos están dados en base 100 % en peso de peróxido de hidrógeno; para esto se consideró que la mayor parte de las importaciones que

TABLA 4.8

PRECIOS DE LISTA DEL PEROXIDO DE HIDROGENO EN E.E.U.U.^a

(U.S. Dll./Kg)

ANOS	35% H ₂ O ₂	50% H ₂ O ₂	70% H ₂ O ₂
1966-1969	0.3748	0.5346	0.7055
1970-1971	0.3527	0.4784	0.6349
1972-1975	0.3031	0.4023	0.5071
1976	0.3417	0.4685	0.5732
1977	0.3417	0.4575	0.5732
1978	0.3417	0.4685	0.6173
1979-1980	0.3582	0.5291	0.7165
1981	0.4464	0.6250	0.8708
1982-1983	0.4350	0.6801	0.9490

TABLA 4.9

PRECIOS DEL PEROXIDO DE HI-^a
DROGENO EN EUROPA OCCIDENTAL

(Base 35 % H₂O₂)

AÑO	D.M./TON. METRICA
1978	970
1980	850
1982	1110

TABLA 4.10

PRECIOS DEL PEROXIDO DE HI-^a
DROGENO EN JAPON, 100% H₂O₂

AÑO	U.S. Dll./Kg
1973	0.69
1978	1.15
1980	1.12
1981	1.19
1982	1.05
1983	1.10

^aRef.: Chemical Economics Handbook, 1984.

se realizaron fueron al 70 % y sabiendo que las exportaciones fueron al 35 y al 50 %, se tomó como promedio 40 %.

TABLA 4.11
CONSUMO NACIONAL APARENTE (TONELADAS)

AÑOS	PRODUCCION ^a	IMPORTACIONES ^b	EXPORTACIONES ^b	CNA
1980	3000	193.90	0	3193.90
1981	3000	10.15	168.28	2841.87
1982	3500	33.81	412.72	3121.09
1983	3800	181.13	77.08	3904.05
1984	4200	258.51	141.80	4316.71
1985	5000	n.d.	n.d.	n.d.

^a Fuente: Información directa (proporcionada por INFOTEC).

^b Fuente: Anuario Estadístico del Comercio Exterior.

n.d. = no disponible.

Como se puede apreciar en la tabla 4.11, en 1981 la demanda de peróxido en el país tuvo una baja, pero considerando la crisis económica, esta no resulta significativa. Por otra parte, es importante observar que a partir de 1982 el crecimiento ha sido bastante acelerado.

La estructura del consumo del peróxido de hidrógeno en México había tenido pocas variaciones a través de los años, a diferencia de otros países, donde su aplicación es amplia y diversificada; hasta 1986, los sectores de mayor consumo venían siendo el textil con un 45 %, la industria química 30 % y otros como la industria alimentaria, farmacéutica y de cosméticos se repartían un 20 %. Sin embargo, a partir de 1987 dicha estructura dió un giro completo, y el sector papelerero pasó a ocupar, de un 0 % original, arriba del

50 % del mercado total y con muchas posibilidades de continuar expandiéndose. Para 1988 ha sido necesario suspender las exportaciones con objeto de atender mejor el mercado interno. Otros sectores con alto potencial de desarrollo son el de la fabricación de ácido peracético y el de tratamiento de aguas.

De acuerdo a la tendencia de consumo histórico del peróxido de hidrógeno, se estima un crecimiento promedio anual de 7 % durante el período de 1985 a 1990 incrementándose de 5000 toneladas anuales en 1985 a 6780 toneladas anuales en 1990.

Por otro lado, solo una compañía produce peróxido de hidrógeno en México, -- siendo ésta Electroquímica Mexicana, S.A. y el método de preparación que utiliza actualmente es el de autooxidación de amilanttraquinona, bajo licencia de FMC Corporation, ya que anteriormente usaban el método electrolítico.

Aparte de la empresa mencionada, muchas otras lo comercializan bajo diferentes nombres (agua oxigenada, bióxido de hidrógeno, peróxido de perhidrol) y a diversas concentraciones. Estas empresas son:

- Abaquim, S.A.
- Alquimia Mexicana, S. de R.L.
- Borga, S.A. de C.V.
- Carolay, S.A.
- Casa Holck, S.A.
- Casa Molina Font, S.A.
- Cía. Química Anglo Mexicana, S.A.
- Cía. Universal de Industrias, S.A.
- Comexport, S.A. de C.V.
- Comreno, S.A.
- Degussa México, S.A.
- Devex, S.A.

- Distribuidora de Productos Químicos.
- Hidalgo, S.A.
- Distribuidora Química Mexicana, S.A.
- Empresas G.B., S.A. de C.V.
- FMC de México, S.A.
- Harshaw-Juárez, S.A. de C.V.
- Lagsom Química, S.A. de C.V.
- Marcol Química Mexicana, S.A.
- Mel de México, S.A.
- Merck-México, S.A.
- Níquel y Derivados, S.A.
- Productos Cambid, S.A.
- Productos Químicos Monterrey, S.A.
- Productos Químicos Reactor, S.A.
- Proveedora de Productos Químicos, S.A.
- Química Magón, S.A. de C.V.
- Química Ontario, S.A.
- Técnica Química, S.A.
- Transformadora Química Mexicana, S.A. de C.V.
- Turco & Descalzi de México, S.A.

4.8.7.

Precios nacionales del peróxido de hidrógeno

La tabla 4.12 muestra el precio del peróxido de hidrógeno en México en algunos años.

TABLA 4.12

TENDENCIA DE PRECIOS DEL PEROXIDO DE HIDROGENO EN MEXICO ^a

ANO	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1987	1988
\$/Kg (50% H ₂ O ₂)	18.50	23.25	37.68	72.38	162	262	1500	1850

^aFuente: Información directa (INFOTEC)

2

CAMPOS DE APLICACION
DEL PEROXIDO DE HIDROGENO EN EL
TRATAMIENTO DE AGENTES CONTAMINANTES

El peróxido de hidrógeno es un oxidante fuerte que es capaz de eliminar limpiamente y sin problemas a muchos de los agentes contaminantes que se presentan típicamente en los efluentes industriales y municipales.

Por ser una excelente fuente de oxígeno activo, oxida fácilmente al ácido sulfhídrico, mercaptanos, compuestos fenólicos, óxidos de nitrógeno, cianuros, cloro y compuestos clorados, formaldehído, sulfitos, tiosulfatos, dióxido de azufre y una amplia variedad de otros compuestos azufrados. En forma muy efectiva reduce la demanda química de oxígeno (DQO), la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), el carbón orgánico total (COT); adiciona oxígeno disuelto al agua residual, y en algunos casos se ha observado también, que reduce el contenido de sólidos en suspensión (SS).

En la tabla 5.1 se muestran ejemplos de industrias, en las que el peróxido de hidrógeno puede ser utilizado como agente oxidante para la remoción de contaminantes presentes en sus efluentes. A continuación de dicha tabla, se describen algunos aspectos importantes involucrados en tales tratamientos, los cuales están ordenados en relación al agente contaminante a eliminar.

TABLA 5.1

APLICACIONES DEL PEROXIDO DE HIDROGENO EN EL TRATAMIENTO DE
AGENTES CONTAMINANTES INDUSTRIALES^a

INDUSTRIA	CONTAMINANTE									
	Cloro	Cianuro	Fenoles	Formaldehído	Hidroquinona	Mercaptanos, Tióles	Sulfito	Acido sulfúrico	Tionitrilo	Otros compuestos de azufre
Electroplateado		x								
Aglomerado de madera			x	x						
Textil	x		x	x				x		x
Pintura y Tinta			x							
Procesamiento de alimentos										x
Químicos orgánicos	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Plantas de fuerza	x									
Pavimentación y Techado			x							
Curtiduría								x		
Pulpa y Papel						x	x	x	x	x
Químicos inorgánicos	x	x					x	x	x	x
Plásticos		x	x					x		
Refinamiento de petróleo			x			x	x	x	x	x
Hierro y acero		x	x					x		x
Minería			x							x
Carbón										x
Metalmeccánica								x		
Resinas sintéticas			x	x						
Químicos diversos			x							x

^aRef.: Industrial Waste Treatment with Hydrogen Peroxide, FMC Corporation, Industrial Chemical Group.

5.1.

ALDEHIDOS. Eliminación en efluentes.

Los aldehídos aparecen en los efluentes de industrias de diversa índole, tales como, procesadoras de alimentos, productoras de plásticos, de resinas sintéticas, fundidoras, elaboradoras de grasas y aceites, secadoras de grano, etc. Estas sustancias producen muchos olores en las corrientes de desecho, le imparten un sabor desagradable a las aguas reutilizables y son capaces de afectar las facilidades de tratamiento biológico disponibles.

El más tóxico de los aldehídos es el formol o formaldehído, el cual se puede oxidar con peróxido de hidrógeno para formar ácido fórmico primero y luego dióxido de carbono.

Los otros aldehídos tales como acetaldehído, isobutiraldehído, benzaldehído y acroleína, todos los cuales tienen un peso molecular mayor que el formol, son oxidados por el peróxido de hidrógeno a sus correspondientes ácidos orgánicos. Estos ácidos son menos tóxicos y menos olorosos que los aldehídos y pueden ser removidos de la corriente residual por un tratamiento biológico posterior. La reacción que se efectúa es:



Para llevar a cabo esta reacción, se requieren condiciones especiales de tratamiento, las cuales se resumen a continuación:

- 1.- Para oxidar rápidamente al benzaldehído e isobutiraldehído se necesitan cuatro partes en peso de peróxido de hidrógeno por cada unidad en peso de aldehído, manteniendo un pH de 10 o mayor.
- 2.- El acetaldehído y la acroleína se oxidan efectivamente, usando tres partes en peso de peróxido por cada dos partes de aldehído, en presencia de un catalizador de sales de hierro a una concentración de 100 ppm y a un pH de 3 o menor de 3.

Por lo que toca al formaldehído, se requieren teóricamente 2.26 partes en peso de peróxido de hidrógeno para oxidar completamente una parte de formol.

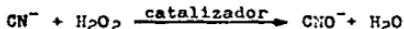
Dicha oxidación se lleva a cabo rápidamente hasta la formación de dióxido de carbono sin que se requieran condiciones especiales.

5.2.
CIANUROS. Eliminación en efluentes.

Los cianuros son ampliamente usados en un gran número de síntesis químicas y procesos de acabado metálico. Estos compuestos altamente tóxicos requieren ser destruidos o removidos de las aguas residuales para no ser descargados al medio ambiente. El método más común para tratar cianuros simples, es la cloración. Sin embargo, la cloración de cianuros produce muchas veces -- compuestos intermedios altamente tóxicos, así como materiales orgánicos clorados. Dichos compuestos junto con el cloro residual, tienden a crear problemas ambientales adicionales, por lo que se hace necesario optar por otras alternativas de tratamiento.

Los compuestos peroxigenados tales como el peróxido de hidrógeno, el ácido peroximonosulfúrico y los persulfatos, representan tales alternativas para la destrucción de los cianuros. La decisión entre cual de los sistemas peroxigenados deberá emplearse para un caso en particular, depende de la velocidad de reacción deseada, el grado de reacción requerido (hasta cianato ó hasta dióxido de carbono y amoníaco), él ó los tipos de cianuros a tratar y la economía del sistema.

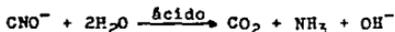
Cuando la velocidad de reacción no es un parámetro crítico y se desea un -- costo mínimo, se deberá usar peróxido de hidrógeno junto con trazas de algún catalizador metálico, como cobre soluble, vanadio, tungsteno o sales de plata. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



Cuando se use un sistema peroxigenado en el tratamiento de aguas, se deberá mantener un pH entre 9 y 10 con el fin de evitar la formación de cianuro de hidrógeno gaseoso. La velocidad de reacción puede ser incrementada por su--

mento en la temperatura y por uso de un exceso de peróxido de hidrógeno. -- Por ejemplo, a 25 °C, la conversión de cianuro a cianato toma de 2 a 3 horas; a 50 °C, una hora o menos. Un 20 % de exceso de peróxido de hidrógeno podrá incrementar la velocidad en un 30 %.

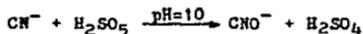
Como ya se vió, el producto de la reacción con el H₂O₂ es cianato (CNO⁻), - el cual es 1000 veces menos tóxico que el cianuro. Los cianatos pueden ser fácilmente destruidos por hidrólisis ácida, formando dióxido de carbono y amoníaco. La ecuación es:



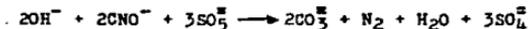
Entre más bajo sea el pH, más rápida será la hidrólisis. A un pH de 2, el - CNO⁻ es hidrolizado en 5 minutos; a un pH de 5, en 60 minutos; y a un pH de 7, en 22 horas.

En Estados Unidos se han desarrollado recientemente nuevos procesos para re mover todas las formas de cianuros y metales pesados, mediante el uso de pe róxido de hidrógeno.

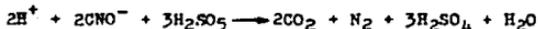
Si la velocidad de oxidación de los cianuros es importante, el uso de ácido peroximonosulfúrico (ácido de Caro) es recomendado. Con el ácido de Caro, - la conversión de cianuro a cianato es completada en unos pocos minutos, de acuerdo a la siguiente ecuación:



La adición de un exceso de ácido de Caro resulta en la formación de carbona to y nitrógeno:



Bajo condiciones ácidas, esta última reacción puede ser acelerada:



Igualmente, bajo condiciones ácidas, la destrucción de cianatos requiere -- una pequeña cantidad de ácido de Caro ya que la hidrólisis se llevará a ca- bo rápidamente.

El ácido de Caro puede ser preparado por medio de la hidrólisis de persulfa

to, o bien por la reacción de ácido sulfúrico con peróxido de hidrógeno de acuerdo a la siguiente reacción:



Otras ventajas que se tienen con el uso de agentes peroxigenados sobre el uso de cloro o hipoclorito de sodio, en la destrucción de cianuros, consisten en una mayor estabilidad oxidante, mayor efectividad de oxidación a pHs bajos, así como la posibilidad de operación a altas concentraciones sin el riesgo de tener evolución de gases tóxicos.

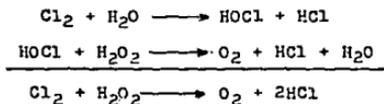
5.3.

CLORO Y COMPUESTOS CLORADOS. Eliminación en efluentes.

El cloro se presenta en muchos efluentes industriales y es comunmente usado para desinfectar las aguas residuales en plantas de tratamiento, antes de que éstas sean descargadas al medio ambiente. El contenido de cloro es especialmente alto en efluentes de plantas productoras de cloro precisamente, y en plantas de fuerza en las que éste se usa en el tratamiento de los sistemas de enfriamiento.

Algunos estudios han verificado que los residuos clorados son tóxicos a los peces y a otras formas de vida acuática. Por consecuencia, en algunas áreas se ha establecido un límite para el contenido de cloro en las aguas residuales que se descargan.

El cloro libre, disuelto en agua, se presenta como ácido hipoclorado (HOCl) o ion hipoclorito (OCl^-) y el peróxido de hidrógeno reacciona rápidamente con él, en ese estado (por ejemplo en soluciones en las que el rango de pH va de 7 a 9), produciéndose oxígeno y ácido clorhídrico:



Se requiere aproximadamente una parte en peso de peróxido de hidrógeno (P.M. = 34), para destruir una parte en peso de cloro (P.A. = 35.5).

Por otra parte, el cloro que ha reaccionado con compuestos que contienen nitrógeno y que se hallan presentes en muchas aguas (amoníaco, aminas, proteínas) forma cloraminas y el peróxido de hidrógeno reacciona muy lentamente con estos compuestos, por lo que no se recomienda su uso para la dechlorinación de aguas en dichos casos.

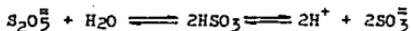
5.4. COMPUESTOS DE AZUFRE. Eliminación en efluentes.

Los compuestos de azufre se encuentran entre los contaminantes más comunes, y se hallan dispersos tanto en aguas residuales industriales como municipales.

Las más comunes de tales sustancias son el sulfuro de hidrógeno o ácido sulfhídrico y los mercaptanos o tioles. Éstos y otros compuestos azufrados son susceptibles de ser controlados mediante tratamiento con peróxido de hidrógeno, según se indica a continuación.

5.4.1. Bisulfitos

Los bisulfitos son sustancias que se emplean en la preservación de alimentos, en la producción de plásticos y en otros procesos químicos. No obstante que en el estado sólido ellos contienen el ion metabisulfito $S_2O_3^{2-}$ (excepto en la sal de cesio), en solución acuosa las especies vienen siendo las mismas:



Los sulfitos pueden ser oxidados a sulfatos con peróxido de hidrógeno, de acuerdo a la reacción:



En los casos en los que las condiciones de tratamiento resultan ácidas, la oxidación se efectúa más rápidamente.

5.4.2.

Dialquilsulfuro:

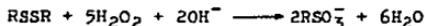
Los dialquilsulfuros (RSR) y los dialquildisulfuros (RSSR), se encuentran en los efluentes de refineries de petróleo, plantas productoras de hule sintético, látex, insecticidas, fungicidas y algunos productos farmacéuticos, así como en plantas procesadoras de papel kraft, entre otras.

Los dialquilsulfuros son oxidados por el peróxido de hidrógeno a sulfóxidos, de acuerdo a la siguiente ecuación:



La reacción se efectúa más rápidamente a pH bajo y temperatura alta; a temperatura ambiente esta se lleva a cabo en forma lenta por lo general. Por ejemplo, al tratar una solución que contenga dialquilsulfuros, usando peróxido de hidrógeno al 3% con un catalizador de hierro, a pH 2, dicha solución se deodorizará en menos de una hora, y si el pH se incrementa hasta 6, se requerirán varias horas. Sin embargo, a 60°C y pH 6, la oxidación puede ocurrir en algunos minutos.

Los dialquildisulfuros son oxidados usando las mismas condiciones utilizadas para los mercaptanos (las cuales serán discutidas más adelante), ya que son productos intermedios de la oxidación de éstos últimos. La reacción que se efectúa para formar sulfonatos es:



5.4.3

Dióxido de azufre

El dióxido de azufre (SO_2), se presenta en los efluentes gaseosos que resultan de la combustión de gasolinas con alto contenido de azufre y en varios procesos químicos, especialmente en la manufactura de ácido sulfúrico. Este nocivo agente contaminante puede ser capturado por dilución en agua, para -

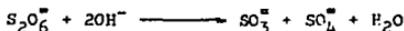
formar una solución de ácido sulfuroso (H_2SO_3). La disociación del ácido sulfuroso produce el anión sulfito y el tratamiento de éste será discutido posteriormente. La reacción entre el ácido sulfuroso y el peróxido de hidrógeno resulta en ácido sulfúrico, el cual, en soluciones débiles, puede ser descargado en forma aceptable al medio ambiente.



5.4.4.

Ditionatos

Los ditionatos ($S_2O_6^{2-}$) son contaminantes que no se presentan muy frecuentemente en las aguas residuales, y son sumamente resistentes a la oxidación. En solución acuosa se descomponen lentamente para formar una mezcla de sulfitos (SO_3^{2-}) y sulfatos (SO_4^{2-}). Esta reacción de descomposición puede ser acelerada hasta una velocidad razonable por medio de calentamiento. La reacción que se lleva a cabo es:



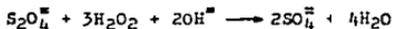
El sulfito en la mezcla puede ser oxidado a sulfato usando peróxido de hidrógeno (ver sulfitos):



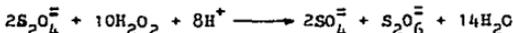
5.4.5.

Ditionitos o Hidrosulfitos

Los ditionitos o hidrosulfitos ($S_2O_4^{2-}$) son empleados en procesos de teñido de textiles y en el blanqueo, de pulpa, de sal, mieles, azúcar y pegamentos. Estas sustancias son oxidadas rápidamente por el peróxido de hidrógeno a sulfatos:



En soluciones ácidas la reacción puede dar lugar a la formación de ditionatos (descritos anteriormente):



Si la cantidad de ditionatos es apreciable, su descomposición a sulfitos y sulfatos puede ser activada por medio de aumento de temperatura.

5.4.6.
Mercaptanos o Tioles

Los mercaptanos o tioles se presentan muchas veces en los efluentes industriales y denotan su presencia por un mal olor muy fuerte. A este tipo de compuestos es común encontrarlos en los residuos de la industria de la pulpa como resultado de la demetilación de lignina en el proceso kraft, así como en las refinorías de petróleo, debido a la descomposición de compuestos azufrados. También suele aparecer en los desechos de los procesos de flotación de ganga mineral, en una amplia variedad de procesos de manufactura de productos químicos (farmacéuticos, insecticidas, agentes humectantes, plásticos, aditivos de hule sintético, etc.), en ingenios azucareros y en muchas plantas de tratamiento de aguas residuales.

Los mercaptanos son tóxicos y sus niveles extremadamente bajos de detección por olor, los convierten en contaminantes atmosféricos.

Por medio de un tratamiento simple con peróxido de hidrógeno, sin empleo de catalizador, se puede lograr una alta tasa de oxidación de mercaptanos. Esta reacción ocurre rápidamente y produce una película de aceite compuesta de disulfuros insolubles que puede ser separada fácilmente y vuelta a tratar de ser necesario (ver dialquilsulfuros). La ecuación es:



Las cantidades de peróxido de hidrógeno necesarias para oxidar una unidad en peso de diferentes mercaptanos, se dan a continuación:

- Etilmercaptano: 0.27 g H₂O₂/g mercaptano
- Propilmercaptano: 0.22 g H₂O₂/g mercaptano
- Butilmercaptano: 0.17 g H₂O₂/g mercaptano

Si se tienen metilmercaptanos, o se desea una deodorización exhaustiva, se requieren condiciones más rigurosas para efectuar la oxidación, las cuales consisten en el uso de algún catalizador (generalmente una sal soluble de hierro), agregar un exceso de peróxido de hidrógeno y llevar la reacción a una temperatura elevada. La oxidación procede hasta la formación de sulfona

tos:

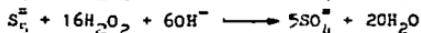
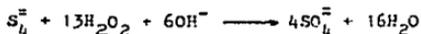


La cantidad de peróxido requerido para efectuar la reacción anterior, es casi el doble de la teórica necesaria.

5.4.7.

Polisulfuros

Los polisulfuros (S_x^{2-}), son polímeros que se emplean en sistemas adhesivos y de sellado, así como en la manufactura de insecticidas y acondicionadores de abono. En soluciones alcalinas de pH igual o mayor de 8, los polisulfuros reaccionan en la misma forma que los sulfuros, con una estequiometría exacta que depende de las especies presentes. Por ejemplo:



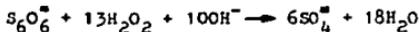
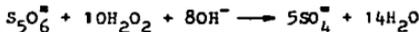
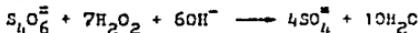
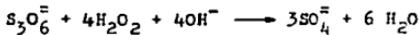
A un pH menor de 8, los polisulfuros se descomponen para formar sulfuros y azufre elemental, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



5.4.8.

Politionatos

Los politionatos ($\text{S}_x\text{O}_6^{2-}$) no se encuentran en forma frecuente en las aguas residuales industriales. Estos compuestos no son oxidados en medios ácidos o neutros, pero en soluciones alcalinas se oxidan rápidamente a sulfatos:

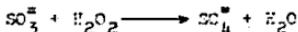


5.4.9.

Sulfitos

Los sulfitos (SO_3^{2-}), se encuentran en el procesamiento de químicos, fotografía

cos, petróleo, papel y pulpa. También se tienen como subproductos de la manufactura de ácido sulfúrico, calcinación de ganga mineral y en el quemado de combustibles fósiles. Mediante su tratamiento con peróxido de hidrógeno, los sulfitos se oxidan a sulfatos, lo cual ocurre rápidamente en soluciones ácidas y más lentamente en soluciones alcalinas. La reacción que se lleva a cabo es:



Cuando la concentración inicial de sulfitos es de aproximadamente 0.1 M y se usa un 10% de exceso de peróxido de hidrógeno, los tiempos necesarios para llevar la oxidación hasta niveles de 90 y 99 %, a diferentes valores de pH, están dados en la tabla 5.2.

TABLA 5.2

TIEMPOS REQUERIDOS PARA LA OXIDACION DE SULFITOS (Minutos) ^a

pH	% OXIDACION	
	90 %	99 %
7.9	0.4	2
8.2	1.4	5
9.4	5.0	20
10.8	6.5	25
11.4	11.0	45

CONC. INICIAL DE SULFITOS = 0.1 M

EXCESO DE H₂O₂ USADO = 10 %

^aRef.: Industrial Waste Treatment with Hydrogen Peroxide.
FMC Corporation. Industrial Chemical Group.

5.4.10.

Sulfuro de hidrógeno (Acido sulfhídrico)

Este agente contaminante es muy común y su presencia se detecta fácilmente por su olor peculiar, similar al que desprenden los huevos podridos. Usualmente es generado en materia orgánica por bacterias anaeróbicas que convierten los compuestos azufrados en sulfuros. También se le encuentra comunmen-

te como subproducto de ciertos procesos industriales, tales como el de la pulpa kraft, refinación de petróleo, curtido, purificación de gas natural y procesamiento de alimentos para citar algunos cuantos. Los efluentes procedentes de ganaderías y granjas avícolas también son ricos en este contaminante.

Aunado a su mal olor, el sulfuro de hidrógeno es tóxico en concentraciones relativamente bajas, las cuales tienen un valor límite de umbral de 10 ppm para una exposición de 3 horas diarias. Este agente también es corrosivo y su oxidación bacteriana en espacios cerrados produce ácido sulfúrico.

El peróxido de hidrógeno reacciona rápidamente con el sulfuro de hidrógeno sobre un amplio rango de pH. Los productos de la oxidación en condiciones neutras o ácidas, son agua y azufre elemental, de acuerdo a la reacción:



Idealmente se requiere una unidad de peróxido por cada unidad de sulfuro de hidrógeno, sin embargo, dado que los efluentes industriales contienen regularmente otros materiales reaccionantes, puede ser necesario adicionar de dos a tres veces la cantidad teórica de peróxido.

Bajo condiciones alcalinas arriba de pH 8, los productos finales de la oxidación son agua y sulfato, este último es relativamente inofensivo y no imparte demanda de oxígeno ni requiere de un tratamiento posterior. La ecuación es:

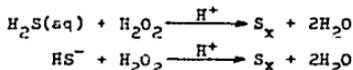


Un importante efecto lateral del tratamiento con peróxido de hidrógeno, es la adición de oxígeno disuelto al efluente, con lo cual se ayuda a prevenir la recurrencia de las condiciones anaeróbicas, las cuales son las causas más comunes de la generación de sulfuros.

5.4.11. Sulfuros inorgánicos

Los sulfuros inorgánicos se encuentran en una amplia variedad de aguas resi

duales y reaccionan con el peróxido de hidrógeno por dos caminos; en soluciones ácidas las reacciones predominantes son:



Empleando un exceso de peróxido de hidrógeno en estas reacciones, alrededor del 60 % del azufre que se encuentra como sulfuro, se convierte en azufre elemental. No obstante que la reacción es lenta, puede acelerarse por la adición de un catalizador metálico. Así, la adición de 10 ppm de hierro soluble completa la reacción en un lapso de uno a dos minutos a temperatura ambiente y en dos a seis segundos a 60 °C.

En soluciones alcalinas (pH igual o mayor a 8) la reacción es:

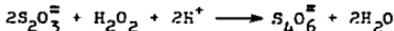


Esta reacción se efectúa completamente en unos cuantos minutos a temperatura ambiente sin necesidad de usar algún catalizador.

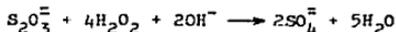
5.4.12.

Tiosulfatos

Los tiosulfatos ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) son usados principalmente como fijadores en fotografía, pero también se les encuentra en los efluentes derivados del procesamiento del petróleo, pulpa, papel y acero. Este contaminante se descompone a un pH menor de 4 en sulfito y azufre elemental. En solución ácida sobre pH 4, se oxida a tetrationato:



En solución alcalina, el tiosulfato se oxida a sulfato:



Aunque en solución debilmente alcalina y a temperatura ambiente, la reacción tarda varios minutos en efectuarse, en presencia de un álcali fuerte, por ejemplo solución de NaOH al 20 %, la reacción es casi instantánea.

La misma reacción ocurre en soluciones ácidas si el sistema es catalizado con compuestos de molibdeno, tungsteno, titanio, vanadio, circonio, torio, tantalio o niobio.

5.5.

COMPUESTOS NITROGENADOS. Eliminación en efluentes.

Los óxidos de nitrógeno, óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO₂), - se encuentran en muchos efluentes atmosféricos industriales, son peligrosos a la salud, corrosivos y malolientes. Estos gases son el resultado de la -- combustión a alta temperatura de gasolinas; de la manufactura de ácido ní-- trico; de las operaciones de pulido de metales usando nitratos, nitritos o ácido nítrico; y de otros procesos químicos tales como la manufactura de ex plosivos, plásticos y tintes, en los cuales algunos compuestos de nitrógeno son usados como reactivos.

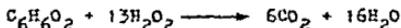
Se han desarrollado varios procedimientos prácticos en los cuales el peróxido de hidrógeno remueve estos contaminantes de la atmósfera mediante "lavo-- do". En Japón, país donde las restricciones gubernamentales para los efluen-- tes de óxido de nitrógeno son particularmente fuertes, se han reportado, en tre otros, los siguientes procesos.

1. El proceso Kanto-Denka usa una solución "lavadora" acuosa que contiene - 0.2 % de H₂O₂ y 10 % de HNO₃. El lavado de corrientes de aire con esta - solución, reduce la cantidad de contaminantes desde un valor inicial de - 1000 ppm para NO y 1000 ppm para NO₂, hasta un contenido total de 50 ppm de óxidos de nitrógeno.
2. El proceso Nikon emplea una solución de 3.5 % de peróxido de hidrógeno, - al cual se le agrega continuamente una solución de hidróxido de sodio al 10 %, con el fin de conservar alcalina la solución. Este proceso ha redu-- cido los óxidos de nitrógeno en corrientes gaseosas desde 1600 ppm hasta debajo de los límites de detección.
3. En el proceso Ozawa se rocía una solución de peróxido de hidrógeno don--

tro de una corriente de gas de exhaustión para formar ácido nítrico. Después éste se neutraliza con hidróxido de potasio y el exceso de nitrato de potasio se cristaliza y la solución es reusada, luego se reajustarle el contenido de peróxido de hidrógeno.

5.6.
HIDROQUINONA. Eliminación en efluentes.

El peróxido de hidrógeno oxida a la hidroquinona en presencia de un catalizador de hierro, para formar, primero una mezcla de ácidos dibásicos (tales como maleico, fumárico y succínico) y finalmente dióxido de carbono y agua, de acuerdo a la siguiente ecuación:



5.7.
PLATA. Eliminación en efluentes.

La plata iónica es precipitada por el peróxido de hidrógeno casi siempre como plata metálica, aunque pequeñas cantidades de óxido de plata pueden formarse. La ecuación es:



En estos casos, la proporción en peso necesaria de peróxido de hidrógeno a plata es de 0.15 a 1.0. Algunas pruebas han demostrado que el contenido de plata puede ser reducido a menos de 0.5 partes por billón usando este proceso. La reacción se efectúa en un 90 % en 10 minutos y en un 98 % en 30 minutos.

5.8.
QUÍMICOS FOTOGRAFICOS. Eliminación en efluentes.

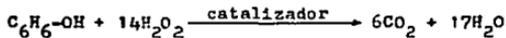
Diversos compuestos químicos usados en procesos fotográficos y descargados-

en solución, pueden ser tratados satisfactoriamente con peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno reacciona con ellos permitiendo que la plata sea recuperada y destruyendo otros compuestos por oxidación. Los agentes químicos fotográficos más comunes como el tiosulfato de sodio y el sulfito de sodio son controlados de acuerdo a la descripción que anteriormente se dió para el tratamiento de tiosulfatos y sulfitos respectivamente, quedando la plata depositada en forma de un lodo rico en óxido y metal, reduciéndose la COD del efluente. En la práctica, el sólo valor de la plata recuperada puede exceder los costos del tratamiento.

5.9.
SOLUCIONES FENOLICAS. Eliminación en efluentes.

Las soluciones fenólicas acuosas son frecuentemente encontradas en efluentes de plantas elaboradoras de productos químicos, plásticos y refinerías de petróleo y coque. Debido a que los fenoles son muy tóxicos y más aún --- cuando están clorados, además de que imparten un desagradable sabor y olor al agua, se han dispuesto límites estrictos para limitar su presencia en -- aguas residuales.

Los sistemas de lodos activados aclimatados (filtros percoladores y lagunas de aereación), son generalmente efectivos para reducir los niveles de fenol, pero sin embargo éstos pueden ser desactivados por una carga de choque y bajas temperaturas; lo que no sucede con el uso de peróxido de hidrógeno, el cual es capaz de oxidar al fenol en presencia de sales de hierro sobre un - amplio rango de temperaturas y concentraciones. La reacción resulta inicial^{mente} en hidroquinona y catecol y estos pueden ser oxidados posteriormente a las correspondientes quinonas, luego a ácidos carboxílicos y finalmente a dióxido de carbono. La ecuación final es:



6

CONSIDERACIONES BASICAS EN EL USO
DE PEROXIDO DE HIDROGENO PARA EL
TRATAMIENTO DE EFLUENTES INDUSTRIALES

6.1. EXPERIMENTACION

En el capítulo anterior se habló acerca de varios agentes contaminantes susceptibles de ser tratados mediante peróxido de hidrógeno, así como de algunas condiciones particulares importantes para efectuar el tratamiento de cada uno de los agentes mencionados. Sin embargo, dado que cada efluente en particular presenta sus propias características, deben de tomarse en cuenta otros factores que pudieran influir en la efectividad del tratamiento de algún efluente en especial.

Por esta razón, para poder diseñar un sistema efectivo de tratamiento con peróxido de hidrógeno, es necesario llevar a cabo una experimentación adecuada que nos permita conocer la influencia de las diferentes variables que pudieran manejarse (T, pH, catalizador, concentraciones, etc.) y encontrar las condiciones óptimas, tanto técnicas como económicas, para efectuar el tratamiento en cuestión.

Los experimentos son conducidos en todas las áreas del conocimiento, sin embargo es indispensable que estos sean efectuados en una forma científica, - de tal manera que la influencia del factor que se investiga pueda ser detectada aún ante cambios de otras variables. El diseño estadístico de experimentos, es el proceso de planeación de los mismos para la recolección de la información adecuada y para un análisis de resultados, por medio de herramientas estadísticas, que proporcionen conclusiones válidas y objetivas. Existen dos aspectos básicos que han de ser contemplados en cualquier problema experimental y que son:

- a) Réplicas.- La repetición del experimento básico permite, por un lado, estimar el error experimental, es decir la variabilidad entre unidades experimentales que fueron igualmente tratadas; y por otro lado, tener una precisión adecuada del efecto de los factores en estudio.
- b) Aleatorización.- La asignación de unidades a los tratamientos o el orden de las corridas experimentales a realizar, deben de efectuarse en forma aleatoria. Como resultado de la aleatorización, los estimados de los parámetros y efectos de la variable analizada serán válidas estadísticamente. Además, dependiendo de la forma en que ocurre esta aleatorización se determinará el análisis adecuado de los datos.

A continuación se presenta una lista ordenada de los requisitos para efectuar una experimentación científica.

1. Reconocimiento y formulación del problema.

Para la formulación del problema, antes de llevar a cabo la investigación deben de identificarse las posibles causas del mismo.

2. Selección de factores y niveles.

Un factor es una variable independiente cuyo efecto sobre el problema va

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

a ser investigado. Un nivel es un valor específico del factor en estudio.

3. Especificación de la variable de respuesta.

En algunos experimentos industriales, la selección de la respuesta a medir puede ser problemática, por lo que las variables que sean factibles de ser medidas con facilidad y precisión deben de ser seleccionadas. Sin embargo, en ocasiones llegará a ser necesario asignar valores arbitrarios a la respuesta, si se considera que son éstos los que proporcionan la información adecuada.

4. Definición del espacio inferencia del problema.

Se deben decidir los límites dentro de los cuales serán aplicables las inferencias del experimento, asegurando que los ensayos efectuados cubran todas las combinaciones deseadas para una aplicación posterior.

5. Selección del diseño experimental.

En este paso debe de analizarse el modelo matemático correspondiente al diseño propuesto, para verificar si es el adecuado al problema en cuestión.

6. Conducción del experimento.

Se refiere a la recolección de datos, el número de repeticiones, los tipos de material experimental que se va a usar y las mediciones que se van a hacer.

7. Análisis de la información.

Este análisis dependerá del diseño propuesto y en él se utilizarán métodos y modelos estadísticos.

8. Conclusiones.

En base al análisis, el investigador será capaz de interpretar físicamente los resultados estadísticos, a fin de proporcionar explicaciones adecuadas al experimento y sugerir recomendaciones para el problema investigado.

6.2. SELECCION DE MATERIALES Y MANEJO DE PEROXIDO DE HIDROGENO

El peróxido de hidrógeno no es una sustancia peligrosa si se toman en cuenta las precauciones adecuadas, y es considerablemente más segura y fácil de manejar y almacenar que el cloro gaseoso por ejemplo, ya que no presenta la toxicidad y corrosividad de éste.

Estas precauciones consisten en el uso de equipo de seguridad adecuado (ver sección 4.6.), así como en hacer una selección cuidadosa de los materiales que van a estar en contacto con este oxidante.

Los tanques de almacenamiento deberán estar hechos de aluminio de 99.6 % de pureza o aluminio XF52F. Las tuberías deberán de ser igualmente de aluminio 99.6 % o aluminio 2S; deberán de ser curvadas y estar unidas por bridas; -- las piezas de unión roscadas son inadecuadas para este caso. Las tuberías y tanques también podrán ser de materiales plásticos tales como el polipropileno, PVC y polietileno. Las válvulas deberán ser de aluminio 99.6 %, aluminio 2S o aleación 43S, y se recomiendan las de tipo compuerta. El acero inoxidable 316 es una buena segunda elección para tuberías, válvulas y demás accesorios. Las bombas tipo La Bour de aluminio 43S, o acero inoxidable 316 son las más recomendables. Todos los tanques y recipientes deberán estar -- ventilados y es recomendable que reciban un tratamiento previo de pasivado. El teflón, el polietileno y el PVC, son los mejores materiales para relle-- nos y empaquetaduras. Las líneas de vidrio Pyrex así como bombas y válvulas

de porcelana, son excelentes desde el punto de vista químico, pero su uso está limitado sólo a ciertas instalaciones especiales debido a su fragilidad y a su alto costo.

Se pueden usar bombas dosificadoras, rotámetros y otros mecanismos de medición. No deberán de usarse para el manejo de peróxido de hidrógeno concentrado, los siguientes materiales: cobre, hierro, bronce, latón, plomo, aleaciones de magnesio, aceites lubricantes, etc. En la tabla 6.1 se muestran datos sobre corrosión de materiales de construcción, en contacto con soluciones de peróxido de hidrógeno a varias temperaturas.

Las soluciones de peróxido de hidrógeno deberán almacenarse solamente en sus contenedores originales, o bien en contenedores de materiales compatibles cuidadosamente diseñados. Una vez que el peróxido de hidrógeno es removido de su contenedor original, no deberá retornarse a él. Los tanques de almacenamiento deberán de localizarse lejos de fuentes de calor directo y de materiales combustibles.

Los porrones de polipropileno, usados para el manejo comercial de peróxido de hidrógeno, deberán de almacenarse en lugares frescos, de preferencia sobre un piso de concreto y siempre con la tapa hacia arriba. No se deben almacenar porrones llenos cerca de tuberías de vapor, calderas o radiadores, o cerca de materiales combustibles tales como papel, algodón, aceite, acetona, etc. No deben colocarse en pisos húmedos o estar expuestos a ácidos, alcalis o vapores químicos, pues podrían corroerse, y si tal ocurriera, deberá de lavarse muy bien con agua. Luego de vaciarlos, deberán reponerse los tapones, y como ya se dijo, nunca deberá regresarse agua oxigenada sin usar a un porrón parcialmente lleno, con objeto de evitar contaminaciones. Tampoco deberán destinarse estos envases para almacenar otros productos, ni usar aire comprimido para vaciarlos.

El peróxido de hidrógeno no es considerado en sí un agente explosivo, pero-

cuando se mezcla con sustancias orgánicas, se pueden formar compuestos peligrosos sensibles al impacto o a la temperatura. También, pequeñas cantidades de materiales conteniendo impurezas catalíticas tales como, platina, plomo, cobre, cobalto, cromo, níquel, mercurio, hierro u óxidos de hierro, pueden causar descomposición rápida con generación de calor y ruptura del contenedor, si éste no se encuentra apropiadamente venteadado, incrementándose el riesgo de fuego o explosión.

En todos los casos donde el peróxido de hidrógeno sea almacenado, deberá disponerse de una ventilación adecuada y un buen suministro de agua para lavar en caso de un derrame accidental. Dado que los puntos de congelación de las soluciones de peróxido de hidrógeno son bajos, y los puntos de ebullición son altos (ver tabla 4.2), los tanques de almacenamiento pueden situarse tanto en climas fríos como calientes.

Al igual que otros líquidos, el peróxido de hidrógeno puede ser transferido de un lugar a otro por gravedad o bombeo. Los métodos de transferencia a presión o mediante vacío, pueden ser algunas veces aceptables, pero sólo deberán hacerse bajo asesoría adecuada.

Por lo que toca en sí a los procesos de tratamiento de efluentes mediante peróxido de hidrógeno, éstos se deberán llevar a cabo en equipos fabricados de materiales compatibles con todas las especies a manejar, incluyendo por supuesto al peróxido y que también tengan la propiedad de soportar las condiciones de la reacción de oxidación.

En muchos casos, el tratamiento "in-situ" o en tanques o fosas existentes resulta aceptable y económico.

2

PROYECTO "MERLIN"
UN EJEMPLO PRACTICO

7.1. DESCRIPCION DEL PROBLEMA

En una planta productora de resinas sintéticas, localizada en el municipio de Lerma, Estado de México, las aguas residuales provenientes del área de producción, estaban ocasionando niveles de concentración de fenol mayores al permitido por el organismo encargado de la operación del sistema de tratamiento regional, EPCCA (Empresa Para el Control de la Contaminación Ambiental), del cual es usuaria esta unidad fabril.

El fenol es considerado como un contaminante muy fuerte, y su presencia en aguas puede tener un efecto pronunciado sobre los peces y sobre la calidad del agua. Para algunas especies de peces, el límite incipiente de toxicidad en tiempo infinito, parece ser del orden de unos cuantos miligramos por litro, pero sin embargo, el fenol clorado es tóxico en algunos casos en concentraciones tan bajas como 0,2 mg/l. Los peces que viven en aguas con bajas concentraciones de fenol, pueden adquirir un sabor desagradable y molesto

to. La presencia de cantidades tan pequeñas de clorofenolos, como 1 $\mu\text{g/l}$, - puede impartir un gusto desagradable al agua potable.

El problema de esta planta, aunado al hecho de que una de las principales - políticas de la empresa a la que pertenece, se refiere precisamente a la -- prevención y al control de la contaminación ambiental que pudieran ocasionar sus procesos productivos, hizo necesario buscar una solución efectiva, - razón por la cual fue desarrollado el proyecto "Merlín".

7.2. ANALISIS PRELIMINAR

Como primer paso se realizó un muestreo con objeto de identificar y cuantificar los puntos de emisión de material fenólico, así como la trayectoria - de los drenajes que conducen el agua contaminada hasta la descarga general - de la planta.

El método de análisis químico empleado para determinar el contenido de fenol en muestras de aguas residuales, estuvo basado en la reacción del grupo fenólico con la 4-aminoantipirina que producen una coloración roja, la cual puede ser fácilmente medida en un absorbímetro o bien comparada contra un - patrón conocido.

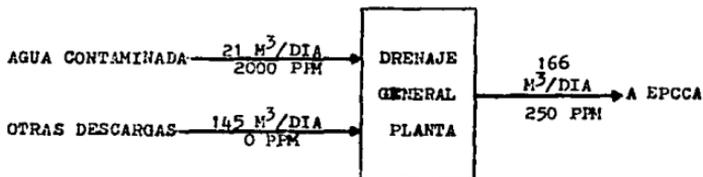
Como resultado de este estudio, se determinó que las fuentes de aportación - de fenol provenían de algunos pasos rutinarios dentro de los procesos de -- elaboración de resinas fenólicas, los cuales son:

- a) agua deshidratada en el proceso (polimerización por condensación),
- b) agua de lavado de reactores, y
- c) condensado de fosas de eyectores.

La concentración media de fenol detectado en el efluente general fue de 250 ppm ($\mu\text{g/l}$), mientras que lo exigido por EPCCA para las descargas que se ha-

con a su planta de tratamiento, es que éstas no rebasen las 20 ppm. En la figura 7.1 se ilustra de una manera más detallada el problema.

FIGURA 7.1
DESCARGA PROMEDIO DE AGUAS FENOLICAS DE LA PLANTA



7.3. EVALUACION DE ALTERNATIVAS

Existen varios métodos aplicables al tratamiento de efluentes fenólicos, incluyendo: recuperación, incineración, adsorción, tratamiento biológico y oxidación química.

Para seleccionar un método de tratamiento adecuado, hay que tomar en cuenta varios factores como son: costo, eficiencia, facilidad de aplicación, espacio del sistema, etcétera.

La recuperación de fenol puede ser evaluada en base al valor del producto recuperado comparado contra el costo de recuperación, tomando en cuenta. al hacer la evaluación, un sistema de tratamiento fenólico en el caso de no llevar a cabo la recuperación.

La decisión entre incineración y tratamiento biológico, puede ser hecha también en una base económica.

Para tratamiento biológico, 1 lb de fenol = 2.4 lb de oxígeno = 1 hp-h para

aeración. El costo de la energía requerida puede ser calculada de esta relación.

En lo que se refiere a incineración, 1 lb de fenol a 1 % = 99 lb de agua = 170,000 BTU. El costo del combustible a 146,000 BTU/gal puede ser calculado para hacer la evaluación.

Los efluentes con cargas variables de fenol pueden ser tratados con carbón-activado (granular o pulverizado). La oxidación química puede ser usada para tratar volúmenes no muy grandes de corrientes concentradas y/o como un paso posterior de afinación de otro método de tratamiento.

Tratar una corriente concentrada por un método tal como incineración u oxidación química, antes de que sea mezclada y diluida en el efluente general de la planta, es frecuentemente más económico que tener que tratar el drenaje general para la remoción de fenoles, por tratamiento biológico o por carbón activado.

A continuación se presenta un resumen acerca de los principales métodos de tratamiento de desechos fenólicos, el cual servirá de base para poder hacer una evaluación posterior y seleccionar el método más adecuado para este caso.

Tratamiento biológico

Este tipo de tratamiento es aplicable sobre un amplio rango de niveles de concentración fenólica, tan bajos como 7 a 10 mg/l y tan altos como varios cientos de ppm.

El tratamiento biológico puede ser muy efectivo si es adecuadamente diseñado y operado. Muchas plantas reportan efluentes finales en el rango de 0.1-ppm a partir de cargas originales de 1000 ppm por ejemplo. El tratamiento biológico más frecuentemente usado es el sistema de lodos activados. Otros procesos aplicables a efluentes con poca carga incluyen lagunas de aeroc---

ción, albercas de oxidación, torres de oxidación y filtros percoladores.

La buena operación de un sistema de tratamiento biológico depende de la salud y la actividad de la población de microorganismos. Dichos microorganismos requieren suficiente alimento, oxígeno y un medio ambiente estable (condiciones de pH, temperatura, etc.) para mantener una eficiencia óptima.

Se pueden tener problemas para mantener condiciones óptimas en el medio para la biomasa, cuando la generación de desechos fenólicos varía. Este aspecto debe ser considerado cuidadosamente antes de seleccionar un sistema biológico para el tratamiento de efluentes fenólicos.

Las lagunas de aereación y las albercas de oxidación usadas para tratar desechos diluidos, se diseñan en base a muchos días o semanas de tiempo de retención. En estos casos, con largos tiempos de retención, la compensación del flujo y la alimentación suplementaria no se vuelven problemas críticos. Los lodos activados deben ser diseñados para mantener condiciones óptimas de operación. Estas incluyen, control de pH, control de temperatura, desgate apropiado del lodo en exceso y eliminación de sustancias químicas extrañas.

Carbón activado

El carbón activado es aplicable para el tratamiento de bajas concentraciones de desechos fenólicos. Es muy efectivo sobre materiales aromáticos no polares o de alto peso molecular. Con el empleo de este método se han reportado concentraciones finales de fenol, en efluentes, menores a 1 mg/l.

El carbón activado tiene una capacidad finita para la remoción de fenol en drenajes. El fenol es removido del carbón activado, ya sea por regeneración química, lo cual permite recuperar una corriente concentrada de fenol, o por remoción térmica con la que el fenol es destruido.

Algunas pruebas hechas con isotermas de adsorción, indican que el tratamiento con carbón activado puede dar concentraciones finales de fenol menores a

0.1 mg/l:

El carbón activado granular es generalmente la forma preferida para el tratamiento de desperdicios que contienen fenol. Los tanques de adsorción pueden ser diseñados para tener flujo a presión o flujo por gravedad. Los flujos promedio se encuentran generalmente en el rango de 4 a 10 GPM/ft² de área superficial del lecho de carbón, con tiempos de contacto que varían desde 30 minutos hasta 200 minutos cuando mucho.

Puede ser necesario pretratar la corriente de desecho antes de que pase al lecho de carbón. La concentración de sólidos suspendidos en el efluente, para un flujo hacia abajo en una columna, deberá de ser menor a 60 mg/l y el contenido de aceite no deberá sobrepasar los 20 mg/l. Las operaciones con flujo hacia arriba requieren bajos contenidos de sólidos suspendidos y generalmente son aplicables a corrientes acuosas filtradas.

Algunos resultados de operación indican que la capacidad del carbón varía desde 0.4 hasta 0.09 g de fenol/g de carbón activado; las capacidades correspondientes para la remoción de COD varían desde 1.79 hasta 0.42 g COD/g de carbón.

El carbón puede remover otros materiales orgánicos presentes en la corriente que contiene fenol. Por lo tanto, la carga del carbón activado es una función del material orgánico total adsorbido y no solamente del fenol presente en la corriente. También, la afinidad del carbón activado varía para diferentes materiales orgánicos y puede presentar problemas, dependiendo de las cantidades y tipos de orgánicos en la corriente, así como de la calidad del efluente que se requiera.

Para determinar si el carbón activado es aplicable al tratamiento de algún efluente específico, es necesario hacer pruebas de comportamiento isotérmico. Estas pruebas consisten en la mezcla de varias concentraciones de carbón activado con muestras del drenaje y determinar la concentración final de fenol a que se llegue. El tiempo de contacto deberá estar basado en las

condiciones de equilibrio que se tengan, de preferencia aplicando agitación continua durante la prueba.

Las variables que deberán ser consideradas en este estudio incluyen el tipo de carbón a usar y el pH. Las pruebas deben determinar, si el carbón activado es efectivo para reducir el contenido de fenol en el efluente hasta el nivel deseado, que tipo de carbón resulta más aplicable, si es necesario -- ajustar el pH y una aproximación inicial de la cantidad de carbón requerida. Algunas experiencias han indicado que las trazas de exhaución de fenol son sustancialmente menores que las tazas de dosificación calculadas a partir de las isotermas, posiblemente como un resultado de la actividad biológica en las columnas de carbón.

Si la adsorción con carbón activado es aplicable, entonces la columna de -- pruebas puede llevarse a determinar la razón de carga hidráulica, razón de exhaución de carbón, tiempo de retención, las características de la corriente producida durante el ciclo de exhaución y el sistema de regeneración que deberá ser usado.

Oxidación química

La oxidación química es aplicada a la destrucción de fenoles por varios caminos. Se emplea para tratar lotes de efluentes ricos en fenol y con baja concentración de otros materiales orgánicos, donde es más barato que el uso de incineración o tratamiento biológico; también se utiliza como pretratamiento antes del tratamiento biológico, cuando los lodos de desechos fenólicos pesados pueden aparecer en el tanque de compensación y deben ser reducidos a un nivel uniforme antes de ser introducidos al tanque de aereación. De igual manera se emplea como paso final de afinación después de otro proceso de tratamiento, o sobre corrientes poco concentradas, en el rango de 5 a 10 mg/l, donde la concentración de otros materiales orgánicos sea también baja.

Se han obtenido niveles de fenol menores a 1 mg/l después de la oxidación --

química. Las pruebas de laboratorio y/o de planta piloto pueden también determinar los niveles de fenol susceptibles y los costos del tratamiento.

Los agentes de oxidación incluyen peróxido de hidrógeno, ozono, dióxido de cloro y permanganato de potasio. La oxidación química puede convertir los fenoles a compuestos químicos intermedios, o bien en dióxido de carbono y agua. Cuando los fenoles son destruidos, la DQO del efluente puede quedar remanente, lo cual indica que no se ha alcanzado la oxidación total, y un tratamiento adicional puede llegar a requerirse.

Peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno, en la presencia de pequeñas cantidades de sales ferrosas, es un oxidante efectivo de fenoles sobre un amplio rango de temperaturas y concentraciones.

La presencia de sales metálicas, particularmente ferrosas, son necesarias para catalizar la reacción de oxidación. El hierro ferroso como por ejemplo sulfato ferroso, es preferible sobre sales férricas, Al^{3+} , Cu^{2+} y Cr^{2+} que también pueden ser usados.

Aproximadamente una lb de H_2O_2 puede oxidar una lb de fenoles para dar un 98 % de remoción total. Una razón de dos lb de H_2O_2 por una lb de fenol puede dar más del 99 % de remoción. Cuando se tienen presentes fenoles sustituidos, se pueden requerir tazas de 2 a 4 lb de H_2O_2 /lb de fenol sustituido. Otros orgánicos presentes también en el efluente, podrán también ser consumidores de H_2O_2 e incrementar la cantidad requerida de éste. El peróxido de hidrógeno puede reaccionar con sulfuros, mercaptanos y aminas tan bien como con fenoles.

El tiempo de reacción para la oxidación de fenoles con H_2O_2 , es de 5 minutos aproximadamente. Algunas pruebas hechas sobre rangos de temperatura --- que van desde 70 °F hasta 120 °F (21 a 49 °C), indican que la temperatura tiene un efecto pequeño en la reacción. Por el contrario, un pH en el rango

de 3 a 5 tendrá un fuerte efecto favorable; sobre pH 5, la remoción de fenol empieza a decaer, y abajo de pH 3 la reacción pierde efectividad rápidamente. El peróxido de hidrógeno puede emplearse tanto en sistemas batch o en sistemas continuos, sin embargo suele preferirse el sistema por lotes si los flujos no son muy grandes, por ejemplo entre 50,000 y 100,000 gal/día.

Ozono

El ozono es uno de los oxidantes más poderosos y suele ser efectivo en la destrucción de fenoles. Tiene aproximadamente el doble de poder que el peróxido de hidrógeno y no es tan selectivo, por lo tanto oxida un amplio número de materiales. Los requerimientos de ozono se encuentran en el rango de 1.5 a 2.5 partes de ozono por parte de fenol en peso. Si otros materiales con DQO están presentes, los requerimientos serán mayores.

El ozono oxida a los fenoles sobre un amplio rango de pH, sin embargo, la operación a valores de pH comprendidos entre 11.5 y 11.8, parece resultar la más favorable para la oxidación del fenol sobre otras sustancias.

Aunque el ozono puede remover fenoles hasta niveles bajos en un efluente, la cantidad requerida de ozono incrementa marcadamente en los límites más bajos. El costo de esta cantidad relativamente alta puede ser evaluado en relación a otros sistemas. El ozono también puede ser usado en sistemas continuos e intermitentes, y deberá ser producido en el lugar mismo en que se ocupa requiriendo la instalación de un sistema de generación.

Dióxido de cloro

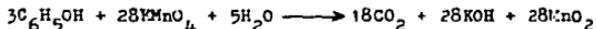
El dióxido de cloro tiene un alto nivel de capacidad de oxidación, aproximadamente dos y media veces más que el cloro.

En el rango de pH de 7.0 a 8.0, el dióxido de cloro oxida al fenol a benzoquinonas. Los requerimientos teóricos son 1.5 veces la cantidad de fenol. A un pH arriba de 10, el ClO_2 oxida al fenol hasta ácido maleico y ácido oxá-

lico, con un requerimiento teórico cercano a 3.3 veces la cantidad de fenol. El dióxido de cloro no produce clorofenoles y ataca al anillo bencénico del fenol para formar compuestos que son clorosos e insípidos. Los clorofenoles que se formen durante la clorización se oxidan a compuestos inofensivos. El dióxido de cloro es generado en el lugar del tratamiento a partir de cloro o de hipoclorito. Cuando la transportación y el manejo de gas cloro es difícil, se usa el hipoclorito.

Permanganato de potasio

La oxidación de fenoles por permanganato de potasio se dá de acuerdo a la siguiente ecuación:



Aunque la cantidad teórica requerida para oxidar fenol es de 15.7 lb de $KMnO_4$ por cada lb de fenol, se ha encontrado que el uso de tazas de 6 a 7 lb de $KMnO_4$ /lb de fenol son efectivas. La reacción parece proceder favorablemente en el rango de pH de 7 a 10, pero debajo de pH 7 el tiempo de retención es excesivo.

En la reacción de oxidación se forma MnO_2 el cual precipita como lodo y debe ser removido posteriormente. Cuando la clarificación no es empleada después de la oxidación, el manejo del lodo puede volverse problemático.

Cloro

El cloro se ha llegado a considerar como un agente no satisfactorio en la oxidación de fenoles, ya que puede formar clorofenoles los cuales son todavía más tóxicos, malolientos y de peor sabor que los compuestos fenólicos originales.

Aereación

Algunas remociones de fenol pueden obtenerse simplemente por aereación, ya-

sea estática o forzada.

Este método se emplea para tratar concentraciones bajas de fenol (0 a 100 - ppm aproximadamente), con tiempos de retención de varias horas (40 a 80 hs).

Recuperación

La recuperación es generalmente aplicable cuando el flujo es mayor a 50 GPM con concentraciones de por lo menos 2000 mg/l.

Existen varios tipos de procesos de recuperación de fenol mediante extracción con solventes líquidos. Estos sistemas generalmente recuperarán hasta el 99.7 %, sin embargo, las concentraciones significantes de fenol remanente en el efluente requerirán de un tratamiento adicional antes de su descarga.

Incineración

Los desechos fenólicos concentrados pueden ser manejados por incineración - para la destrucción completa de fenol hasta dióxido de carbono y agua.

Igualmente, cuando los residuos fenólicos son generados en forma de pasta o lodo, se pueden usar sistemas de incineración de lecho fluido para destruir los. El equipo necesario para el tratamiento por incineración es algo sofisticado y costoso.

En la tabla 7.1 se muestra un resumen comparativo acerca de las ventajas y desventajas de cada uno de los métodos de tratamiento anteriormente discutidos. Tomando como base esta información, se procedió a efectuar un análisis de alternativas con el fin de seleccionar la más adecuada de tales técnicas de tratamiento aplicable a la solución de nuestro problema. Para tal fin, - como primer paso se identificaron los aspectos que deberían satisfacerse en nuestro caso particular, siendo tales: alta eficiencia, bajo costo (de inversión y de operación), alta velocidad de respuesta, poco espacio, y faci-

lidad de operación. A continuación se procedieron a ordenar estas características de acuerdo a su importancia relativa, asignándoles valores del 1 al 10, quedando como sigue: alta eficiencia = 10, bajo costo = 8, espacio reducido = 7, facilidad de operación = 6, y alta velocidad de respuesta = 4. Después se elaboró una tabla en la cual cada factor recibió una evaluación, para cada uno de los métodos de tratamiento analizados. Estas evaluaciones, también fueron hechas en una base de 1 a 10. Por ejemplo, en el caso de la eficiencia, si un método de tratamiento en particular presentaba una eficiencia alta, se le asignaba una evaluación alta para esa característica, y si por el contrario, la eficiencia era baja, la evaluación también sería baja.

Una vez obtenidas estas evaluaciones, se multiplicaba cada una de ellas por la importancia relativa de la característica en estudio, con objeto de obtener una evaluación ponderada.

Finalmente, la suma de las evaluaciones ponderadas de cada una de las características requeridas, daba una evaluación total aplicable a cada una de las alternativas de tratamiento, resultando ser la mejor la que mayor valor hubiera alcanzado.

De acuerdo a la tabla 7.1-bis, la mejor alternativa de tratamiento de aguas félicas residuales, aplicable a la solución de nuestro problema, resultó ser el de oxidación mediante peróxido de hidrógeno, razón por la cual se procedió al desarrollo de la tecnología para su utilización en este caso.

7.4. EXPERIMENTACION

Ya determinado el método de tratamiento mas adecuado, se llevaron a cabo las pruebas de tratabilidad siguiendo un diseño experimental preestablecido

TABLA 7.1

COMPARACION DE ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES FENOLICOS

METODO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Tratamiento biológico.	<ul style="list-style-type: none"> -Aplicable sobre amplios rangos de concentración fenólica. -Efectividad alta. -Manejo sencillo. 	<ul style="list-style-type: none"> -Condiciones de operación estrictas. -Respuesta lenta. -Necesidad de formar lagunas.
Adsorción con carbón activado.	<ul style="list-style-type: none"> -Efectividad alta. -Posibilidad de recuperar el carbón usado. 	<ul style="list-style-type: none"> -Se necesitan grandes cantidades de carbón activado. -Se requiere de un pretratamiento al efluente y de un tratamiento posterior al carbón.
Oxidación con peróxido de hidrógeno.	<ul style="list-style-type: none"> -Muy alta eficiencia. -Respuesta rápida. -No se requiere de un tratamiento posterior. -Oxidante selectivo. -No se requiere la instalación de equipos especiales. 	<ul style="list-style-type: none"> -Precauciones especiales para su manejo.
Oxidación con ozono.	<ul style="list-style-type: none"> -Muy alta eficiencia. -Respuesta rápida. 	<ul style="list-style-type: none"> -No es selectivo. -Alto costo.
Oxidación con dióxido de cloro.	<ul style="list-style-type: none"> -Efectividad alta. 	<ul style="list-style-type: none"> -Es necesario generarlo a partir de cloro o hipoclorito en el lugar de tratamiento. -Puede generar especies orgánicas cloradas tóxicas.
Oxidación con permanganato.	<ul style="list-style-type: none"> -Efectividad alta. -Respuesta rápida. -Facil de alimentar. 	<ul style="list-style-type: none"> -Se requiere de un tratamiento posterior para la separación de lodos.

Tabla 7.1
(Continuación)

COMPARACION DE ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES FENOLICOS

METODO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Oxidación con cloro.	-Eficiencia alta. -Respuesta rápida.	-Riesgo de formación de sub productos sumamente tóxicos. -Se requieren dosis elevadas. -Manejo delicado.
Aereación.	-Bajo costo. -Facilidad de operación.	-Respuesta muy lenta. -Grandes requerimientos de espacio. -Util solo para bajas concentraciones de fenol.
Recuperación por extracción.	-Efectividad alta. -Beneficio económico.	-Factible solo para concentraciones elevadas. -Se requiere de equipo especial. -Se puede llegar a requerir de un tratamiento adicional.
Incineración.	-Muy alta eficiencia.	-Se requiere la instalación de equipo especial costoso. -Operación delicada.

Tabla 2.1b1a

ANÁLISIS DE ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTOS DE EFLUENTES FENOLICOS

(CASO PARTICULAR PROYECTO "MERLIN")

ALTERNATIVA DE TRATAMIENTO	EVALUACION DE FACTORES PARTICULARES										EVALUACION TOTAL
	EFICIENCIA (I=10)		COSTO (I=9)		ESPACIO (I=7)		FACILIDAD DE OPERACION (I=6)		VELOCIDAD DE RESPUESTA (I=4)		
	E	EP	E	EP	E	EP	E	EP	E	EP	EP
RECUPERACION POR EXTRACCION	8	80	5	40	5	35	4	24	7	28	207
INCINERACION	10	100	1	8	6	42	3	18	8	32	200
TRATAMIENTO BIOLÓGICO	7	70	6	48	2	14	7	42	3	12	186
ADSORCION CON CARBON ACTIVADO	8	80	7	56	8	56	7	42	8	32	266
OXIDACION CON PEROXIDO	9	90	8	64	9	63	8	48	10	40	305 ←
OXIDACION CON OZONO	9	90	4	32	8	56	6	36	9	36	250
OXIDACION CON DIOXIDO DE CLORO	8	80	8	64	7	49	5	30	9	36	259
OXIDACION CON CLORO	8	80	7	56	7	49	3	18	9	36	239
OXIDACION CON PERMANGANATO	8	80	8	64	8	56	6	36	8	32	268
AERACION	6	60	6	48	1	7	9	54	1	4	173

E = Evaluación del factor sobre el método de tratamiento.

I = Importancia relativa del factor.

EP = Evaluación Ponderada.

estudiando cada una de las variables que afectan el desarrollo de la reacción del fenol con el peróxido de hidrógeno con objeto de encontrar los valores óptimos a los que ésta se lleva a cabo.

Las pruebas se realizaron usando un equipo llamado de "prueba de jarras", el cual consiste en seis pequeñas vasijas, acondicionadas cada una de ellas -- con un pequeño agitador eléctrico de velocidad variable, de tal suerte que con dicho equipo es posible trabajar con seis muestras simultáneamente. Los experimentos se llevaron a cabo de la siguiente manera:

- a) un volumen determinado de muestra de agua fenólica se coloca en una de las vasijas;
- b) se agita la muestra;
- c) se determina la concentración fenólica;
- d) se ajusta el pH inicial deseado con ácido sulfúrico (las muestras generalmente eran alcalinas) o con solución de hidróxido de sodio;
- e) se agrega el catalizador previamente pesado;
- f) se adiciona el peróxido de hidrógeno en forma de solución al 30 % o al 50 %;
- g) la mezcla es agitada a la velocidad seleccionada; y, finalmente,
- h) la concentración fenólica es registrada a diferentes intervalos de tiempo.

Los parámetros estudiados inicialmente fueron:

1. Tipo de catalizador a emplear (sulfato ferroso grado reactivo analítico y grado industrial, cloruro férrico grado R.A. y sulfato de cobre grado R.A.).
2. Cantidad de catalizador a usar (relación en peso fenol presente inicialmente a catalizador total empleado = F/C).
3. pH inicial.
4. Temperatura.
5. Cantidad de peróxido (relación en peso peróxido de hidrógeno total empleado a fenol presente inicialmente = P/F).

6. Tiempo de retención.

7. Velocidad de agitación.

Los experimentos se efectuaron manteniendo constantes algunos de los parámetros mencionados, mientras otros fueron variados con el fin de encontrar -- sus valores óptimos mediante un análisis posterior.

La parte central del trabajo experimental de este proyecto, fué un experimento de tipo factorial, en el cual se investigaron simultáneamente los efectos de las variables analizadas. Los tratamientos estadísticos constaron de las combinaciones formadas con dichas variables. Este tipo de experimentos -- significa un ahorro considerable de tiempo y material, y por otra parte, se tiene la ventaja de que cada efecto se estima con la misma precisión que se tendría si todo el experimento se hubiese dedicado a ese solo factor.

Sin embargo, puede surgir el problema de que el experimento factorial se -- vuelva muy grande y complejo cuando los factores a investigar son numerosos y variados, cuando el rango de estos parámetros o factores que se estudian es amplio, ya que se puede perder algo de información. Para minimizar este problema se realizaron experimentos aislados antes y después del experimento -- factorial, con objeto de delimitar rangos pequeños para las variables estudiadas, así como para afinar los resultados.

7.4.1.

Experimentación preliminar

De una serie de experimentos aislados, preliminares al experimento factorial en los cuales las condiciones empleadas fueron inferidas de la información -- bibliográfica existente al respecto, se pudieron obtener las siguientes conclusiones:

1. La velocidad de agitación no es un factor que afecte el resultado del experimento de manera significativa, por lo tanto, es una variable que puede ser discriminada (ver tabla 7.2).

2. El Fe(II), como sulfato ferroso heptahidratado, es un excelente catalizador ya sea en grado analítico o industrial. El Fe(III), como cloruro férrico también dió buenos resultados, lo que no ocurrió con el Cu(II). - Se prefiere el uso de sulfato ferroso grado industrial debido a su menor costo. En ausencia de catalizador, el grado de remoción tiende a cero -- (Tabla 7.3).
3. La relación de fenol inicialmente presente en la muestra, a cantidad de catalizador empleado (relación F/C), se estudió a diferentes valores, encontrándose que los mejores resultados se obtenían en el rango de 0.1 a 1 partes de sulfato ferroso, por cada parte de fenol, F/C = 1-10 (Tabla 7.4).
4. En estos mismos experimentos se observó (Tablas 7.2, 7.3 y 7.4), que el uso de tiempos de retención de 5 minutos, da buenos resultados. Aumentando dichos tiempos a 30 minutos y usando cantidades adecuadas de catalizador (F/C = 1-10), solo se incrementó en un 1 a 2 % el grado de remoción de fenol. Sin embargo, al emplear cantidades mas pequeñas de catalizador (F/C menor a 10), el efecto del tiempo de retención es más significativo según puede observarse en la tabla 7.4 (muestras 5, 10, 13 y 18).
5. También se observa que la reacción se efectúa adecuadamente en medios -- ácidos y que a valores de pH mayores de 7, el grado de reacción se ve -- muy notoriamente afectado (Tabla 7.5).
Por otra parte se observa igualmente que el valor del pH durante la reacción, es un índice del avance de la misma y que cuando éste llega a un -- valor entre 2.3 y 2.6, es cuando se tiene un grado óptimo de remoción de fenol.

7.4.2.

Experimento factorial

En base a los resultados obtenidos en la serie de experimentos precedentes, se establecieron los rangos en los que se trataron de estudiar en forma más

Tabla 7.2

EXPERIMENTO 1: EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACION

MUESTRA	CONC. INICIAL DE FENOL (mg/l)	pH INICIAL	TEMPERATURA (°C)	P/F	F/C	VELOCIDAD DE AGITACION (RPM)	% DE REMOCION (5 min)	% DE REMOCION (30 min)	% DE REMOCION (60 min)	pH FINAL
1	87	5.4	20	3	1/4	0	30	34	34	4.6
2	87	5.4	20	3	1/4	20	31	32	32	4.8
3	87	5.4	20	3	1/4	150	31	32	32	4.7
4	1224	6.9	20	3	3	0	98	99	99	2.5
5	1224	6.9	20	3	3	100	100	100	100	2.4
6	3286	6.0	18	2	8.6	0	99.5	99.7	-	2.5
7	3286	6.0	18	2	8.6	100	97.4	98.9	-	2.7

Notas:

- a) En todos los casos la relación P/F está referida a peróxido de hidrógeno al 100 %.
- b) El catalizador usado fue sulfato ferroso heptahidratado grado industrial.

103-

TABLA 7.3

EXPERIMENTO 2: EFECTO DEL TIPO DE CATALIZADOR

MUESTRA	CONC. INICIAL DE FE NOL (mg/l)	pH INICIAL	TEMPERATURA (°C)	P/F	TIPO DE CATALIZADOR	F/C	% DE REMOCION (5 min)	% DE REMOCION (30 min)	% DE REMOCION (60 min)	pH FINAL
1	90B	5.4	22	3	Fe(II) R.A.	1.8	100	100	-	3.3
2	90B	5.4	22	3	Fe(II) ind.	1.8	100	100	-	3.1
3	90B	5.4	22	3	-	0	2	5	-	6.8
4	1224	6.9	20	3	Fe(II) ind.	3	98	-	99	2.5
5	1224	6.9	20	3	Cu(II) R.A.	3	2	-	8	4.0
6	1224	6.9	20	3	Fe(III) R.A.	3	97	-	100	2.3
7	1224	6.9	20	3	-	0	0	14	17	5.6
8	87	5.4	20	3	Cu(II) R.A.	1/4	0	0	0	-

TABLA 2.4

EXPERIMENTO 3: EFECTO DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR

MUESTRA	CONCENTRACION INICIAL DE FENOL (mg/l)	pH INICIAL	TEMPERATURA (°C)	P/F	F/C	CONCENTRACION DE CATALIZADOR (mg/l)	% DE REMOCION (5 min)	% DE REMOCION (30 min)	pH FINAL
1	1391	5.2	21	2.0	2.8	500	98	99	-
2	1391	5.2	21	2.0	3.5	392	98	99	-
3	1391	5.2	21	2.0	4.6	300	98	98	-
4	1391	5.2	21	2.0	6.4	217	97	98	-
5	1391	5.2	21	2.0	11.6	120	94	97	-
6	1500	6.0	21	2.0	3.0	500	98	97	2.5
7	1500	6.0	21	2.0	4.0	375	98	99	2.5
8	1500	6.0	21	2.0	5.0	300	97	99	2.6
9	1500	6.0	21	2.0	7.5	200	95	97	2.6
10	1500	6.0	21	2.0	14.3	105	64	95	2.8
11	3286	6.0	21	2.0	8.5	385	99	100	2.5
12	908	5.8	19	2.0	10.0	90	95	97	2.6
13	908	5.8	19	2.0	15.0	50	37	62	5.1
14	3500	6.0	18	1.8	8.0	453	91	91	2.3
15	3500	6.0	18	1.8	11.0	318	90	90	2.3
16	3500	5.5	18	1.8	9.0	398	91	91	2.3
17	3500	5.5	18	1.8	11.0	318	91	91	2.3
18	3500	5.5	18	1.8	13.0	265	83	90	2.3

100

TABLA 2.5

EXPERIMENTO 4: EFECTO DEL pH

NUESTRA	CONCENTRACION INICIAL DE FENOL (mg/l)	pH INICIAL	TEMPERATURA (°C)	P/F	F/C	CONCENTRACION DE CATALIZADOR (mg/l)	% DE REMOCION (5 min)	% DE REMOCION (30 min)	pH FINAL
1	3286	3.1	18	2.0	8.7	375	99	100	2.4
2	3286	6.0	13	2.0	8.7	375	97	99	2.6
3	3286	9.0	18	2.0	8.7	375	34	49	7.1
4	1317	2.9	18	2.0	10	132	100	100	2.6
5	1317	7.9	18	2.0	10	132	58	62	6.5
6	908	2.7	19	2.0	10	91	92	97	2.5
7	908	4.2	19	2.0	10	91	98	98	2.7
8	908	5.7	19	2.0	10	91	95	97	2.7
9	908	6.5	19	2.0	10	91	30	42	5.8

precisa los efectos de los factores que determinan el desarrollo de la reacción del fenol con peróxido de hidrógeno, usando un catalizador en forma de Fe(II) (en este caso sulfato ferroso grado industrial). Para tal fin se diseñó un experimento de tipo factorial, mediante el cual también se trataron de encontrar la o las combinaciones de factores que produjeran una respuesta máxima.

Los rangos y niveles de los factores analizados fueron los siguientes:

<u>FACTOR</u>	<u>RANGO</u>	<u>NIVEL</u> <u>+ -</u>
A = pH inicial	3 - 8	3 8
B = relación P/F (en peso)	0.5- 5	5 0.5
C = relación F/C (en peso)	3 -15	3 15
D = tiempo de retención (min)	5 -30	30 5
E = temperatura (°C)	18-45	45 18

La velocidad de agitación fue un factor desechado en base a las conclusiones obtenidas de la experimentación precedente.

Los 5 factores se estudiaron a través del experimento factorial a 2 niveles en 16 observaciones, es decir la mitad de las pruebas de un experimento factorial de 2^5 . Este diseño es derivado de un diseño factorial 2^4 . (Para mayor información acerca de experimentos factoriales consultar la bibliografía al respecto, Cap. 9).

El experimento se llevó a cabo al azar y con repetición y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7.6.

Los efectos de cada factor, o sea, el cambio en el valor de respuesta que resulta de mover el nivel de cada factor de - a +, se obtuvieron al aplicar los signos de la tabla 7.6 a las observaciones (ver Ref. No. 19); por ejemplo:

$$\begin{aligned} \text{Total A} &= 0 + 73 - 70 + 86 - 33 + 88 - 75 + 99.5 - 0 + 78 - 72 + 94 - 53.5 \\ &\quad + 90 - 85 + 100 = \underline{320} \end{aligned}$$

Los efectos medios definidos como el promedio de los efectos de un factor -

Tabla 7.6

EXPERIMENTO FACTORIAL

PRUEBA	NIVEL DEL FACTOR					% DE REMOCION		
	A	B	C	D	E (ABC)	CORRIDA 1	CORRIDA 2	PROMEDIO
1	-	-	-	-	-	0	0	0.0
2	+	-	-	-	+	72	74	73.0
3	-	+	-	-	+	71	69	70.0
4	+	+	-	-	-	85	87	86.0
5	-	-	+	-	+	30	36	33.0
6	+	-	+	-	-	90	86	88.0
7	-	+	+	-	-	71	79	75.0
8	+	+	+	-	+	99	100	99.5
9	-	-	-	+	-	0	0	0.0
10	+	-	-	+	+	76	80	78.0
11	-	+	-	+	+	73	71	72.0
12	+	+	-	+	-	92	95	94.0
13	-	-	+	+	+	50	57	53.5
14	+	-	+	+	-	89	91	90.0
15	-	+	+	+	-	84	86	85.0
16	+	+	+	+	+	100	100	100.0

sobre todas las condiciones de las otras variables, se estimaron de la siguiente forma (ver Ref. No. 19):

$$\text{Efecto Medio de A} = \frac{1}{(g/2)} (\text{Total A}) = \frac{1}{(16/2)}(320) = \underline{40.0} \quad (g = \text{no. de pruebas})$$

De igual manera se realizaron los cálculos de los efectos de los demás factores y los resultados se muestran en la Tabla 7.7.

La interacción entre los factores A y B se calculan usando los signos dados para los productos de A y B:

$$\begin{aligned} \text{Total AB} &= 0 - 73 - 70 + 86 + 33 - 88 - 75 + 99.5 + 0 - 78 - 72 + 94 + 53.5 \\ &\quad - 90 - 85 + 100 = \underline{-165} \end{aligned}$$

$$\text{Efecto Medio AB} = 1/3 (-165) = \underline{-20.6}$$

Las otras interacciones fueron obtenidas de la misma forma. Los resultados son mostrados en la Tabla 7.7 también.

En muchos casos las interacciones entre 3 o más factores resultan despreciables debido a la igualdad y similitud de las funciones de respuesta. Dichas interacciones de alto orden miden diferencias principalmente debidas al error experimental. Sin embargo este error, en experimentos con repetición, se calcula más adecuadamente con las siguientes fórmulas (ver Ref. No. 19):

$$S^2 = \sum di^2 / 2g, \text{ donde}$$

S^2 = variancia total de las pruebas,

di = diferencia entre las réplicas de la prueba i ,

2 = número de réplicas,

g = número de pruebas = 16

$$\begin{aligned} \text{Así: } S^2 &= \frac{0^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 3^2 + 2^2 + 4^2 + 0.5^2 + 0^2 + 2^2 + 1^2 + 2^2 + 3.5^2}{2 \times 16} \\ &\quad + \frac{1^2 + 1^2 + 0^2}{2 \times 16} = \frac{55.5}{32} = \underline{1.73} \end{aligned}$$

En general, si un total de N corridas son hechas para conducir un experimento factorial a 2 niveles con réplica o diseño factorial replicado, entonces la variancia para cada efecto va a estar dada por:

$$V(\text{efecto}) = (4/N)\sigma^2$$

Para los datos obtenidos en el experimento factorial, podemos sustituir pa-

ra σ^2 el estimado $S^2 = 1.73$. Por lo tanto la variación estimada de un efecto será $(4/32) \times 1.73 = 0.22$. De esta manera el error estándar estimado de un efecto estará dado por $\sqrt{0.22} = 0.47 \approx 0.5$, que es el valor usado en la Tabla 7.7.

TABLA 7.7

EFFECTOS ESTIMADOS DEL EXPERIMENTO FACTORIAL

COMPARACION	EFFECTO ESTIMADO ± ERROR ESTANDAR
A	40.0 ± 0.5
B	33.3 ± 0.5
C	18.9 ± 0.5
D	6.0 ± 0.5
E	7.6 ± 0.5
AB	-20.6 ± 0.5
AC	- 7.3 ± 0.5
AD	- 2.1 ± 0.5
AE	- 9.5 ± 0.5
BC	- 9.5 ± 0.5
BD	- 0.9 ± 0.5
BE	- 7.3 ± 0.5
CD	2.3 ± 0.5
CE	-20.6 ± 0.5
DE	1.0 ± 0.5

Un análisis rápido de los datos de la Tabla 7.7, nos indica que de acuerdo a su grado de dispersión, los efectos más significativos nos los dan los factores A, B y C en orden de magnitud. Igualmente se pueden observar efectos significativos para las interacciones AB y CE.

Para verificar estas interacciones se construyeron tablas de "dos caminos"-

para los totales de AB (Tabla 7.8) y de CE (Tabla 7.9), usando los valores medios de la Tabla 7.6.

TABLA 7.8

INTERACCION A-B

	B(-)	B(+)
A(-)	21.6	75.5
A(+)	82.3	94.9

TABLA 7.9

INTERACCION C-E

	E(-)	E(+)
C(-)	45.0	73.3
C(+)	84.5	71.5

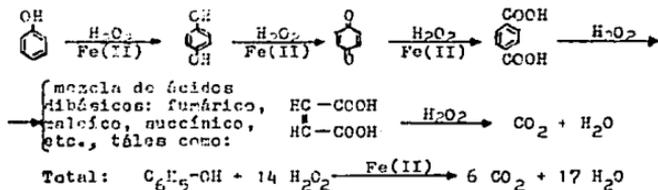
Una vez hecho este análisis se pudieron establecer las siguientes conclusiones referentes al experimento factorial, dentro de los rangos de las variables estudiadas:

1. El grado de remoción de fenol va a estar determinado fundamentalmente -- por los siguientes factores en orden de importancia: A(acidez inicial), B(cantidad de peróxido) y C(cantidad de catalizador). El tiempo de retención y la temperatura son factores que por sí solos no afectan prácticamente los resultados.
2. Existe una interacción significativa entre los factores A y B, lo cual se ilustra en la tabla 7.8. Esta interacción se hace evidente con la diferencia en sensibilidad, al cambiar la concentración inicial de peróxido de hidrógeno para los dos diferentes niveles de acidez. Con pH = 8, el efecto de la cantidad de peróxido es de 53.9 unidades porcentuales para la remoción de fenol, contra 12.6 unidades usando pH = 3.
3. Entre los factores C (cantidad de catalizador) y E (temperatura) se da otra interacción, ilustrada en la tabla 7.9. En dicha tabla puede observarse que se obtienen mejores resultados al usar cantidades altas de catalizador junto con temperaturas bajas.

7.4.3.

Optimización de variables

En los experimentos anteriores, se probó a diferentes valores la relación peróxido/fenol (P/F), obteniéndose excelentes resultados en muchos casos. Sin embargo, para poder determinar el valor más adecuado, se procedió al análisis de la reacción:



Como se puede observar, para una degradación total de una mol de fenol se requirieron 14 moles de peróxido de hidrógeno (P/F = 5.06). Para fines prácticos no interesa degradar totalmente al fenol, pero sí destruir a aquellos compuestos tóxicos tales como la hidroquinona, quinona y catecol, por lo que siguiendo la secuencia de reacción, se puede ver que se requieren 4 moles de peróxido por mol de fenol para llegar a compuestos relativamente inofensivos, por lo tanto, se requieren como mínimo 136 partes en peso de peróxido (P.M. = 32) por cada 94 partes en peso de fenol (P.M. = 94), o sea P/F = 136/94 = 1.5 para poder asegurar una remoción completa de tóxicos, y suponiendo que no hubiera otros materiales en el agua que pudieran consumir peróxido. Para reducir este problema se podría usar un factor de seguridad y fijar una relación óptima de peróxido a fenol igual a 2.

El objeto de tratar de reducir al mínimo necesario la relación P/F, es debido al costo del peróxido, lo cual lo vuelve factor crítico sobre las otras variables que afectan la reacción: acidez y cantidad de catalizador.

Finalmente, con objeto de establecer los mejores valores para estas últimas variables, se realizaron otros experimentos, los resultados de los cuales se muestran en la Tabla 7.10.

TABLA 7.10

OPTIMIZACION DE VARIABLES

MUESTRA	CONC. INICIAL DE FENOL (mg/l)	pH INICIAL	F/C	% DE REMOCION	pH FINAL
1	2200	5	10	95	2.3
2	2200	4	10	98	2.3
3	2200	5	10	99	2.4
4	2200	6	10	98	2.5
5	1500	3	10	96	2.3
6	1500	4	10	98	2.4
7	1500	5	10	100	2.4
8	1500	6	10	98	2.6
9	300	4	10	100	2.5
10	300	5	10	100	2.5
11	3200	5	10	93	2.5
12	4800	5	10	97	2.6
13	5500	5	10	ND	-
14	5000	5	10	ND	-
15	4900	5	10	95	2.6

P/F = 2.0

T = 18°C

θ = 5 min

Notas:

- En muestras 13 y 14 no se pudo determinar % de remoción de fenol, debido a que la reacción se tornó muy exotérmica y violenta.

7.4.4.

Conclusiones

1. El uso de peróxido de hidrógeno es efectivo en la remoción de fenol de las aguas residuales de nuestra planta de resinas, usando sulfato ferroso como catalizador.
2. Se encontraron valores óptimos para el conjunto de variables que afectan la reacción, los cuales dieron niveles de remoción fenólica superiores al 95 %. Estos valores son los siguientes:
 - a) 2 partes en peso de peróxido de hidrógeno (base 100 %), por cada parte de fenol presente en el efluente ($P/F = 2$);
 - b) una parte en peso de sulfato ferroso por cada 10 partes en peso de fenol ($F/C = 10$); y
 - c) pH inicial en el rango de 4 a 6.
3. La temperatura y el tiempo de retención no son factores que afecten en forma significativa la reacción.
4. Un indicio del grado de avance de la reacción lo da el pH del medio. Un pH final entre 2.3 y 2.6 indica que la remoción ha llegado a su nivel óptimo.
5. Los puntos anteriores son válidos solamente cuando el tratamiento se aplica en aguas residuales con concentraciones menores a 5000 ppm de fenol. Cuando se tienen concentraciones superiores, la eficiencia se reduce y el control de la reacción se vuelve muy problemático, implicando riesgos de seguridad ya que la reacción se torna altamente exotérmica.

7.5. DESARROLLO

El proyecto "Merlín" (Tratamiento de efluentes fenólicos mediante peróxido de hidrógeno), estuvo dividido fundamentalmente en tres etapas:

Etapas 1: Definición del problema, recopilación de información y estudio de alternativas.

Etapas 2: Planeación de la experimentación, experimentación y análisis de la misma y diseño del proceso.

Etapas 3: Ejecución (adquisición del equipo, instalación y construcción, y puesta en marcha).

Las dos primeras etapas fueron realizadas a través de Proyectos de Desarrollo Tecnológico de la Corporación a la que pertenece la unidad fabril en cuestión, y la etapa 3 se llevó a cabo como un proyecto de planta.

A continuación se mencionan los aspectos más importantes que formaron parte del diseño del proceso y la posterior ejecución del proyecto.

7.5.1.

Objetivos

El objetivo de este proyecto fue el de asegurar una concentración menor a 20 ppm de fenol en el efluente general de la planta, mediante la aplicación de un tratamiento con peróxido de hidrógeno a las aguas fenólicas residuales generadas.

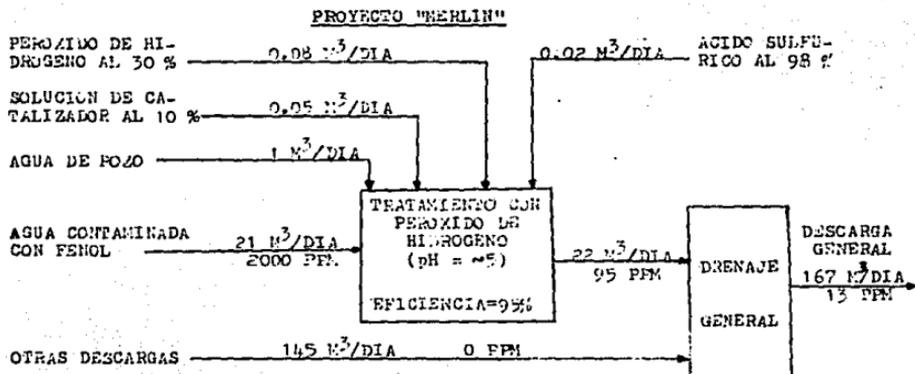
7.5.2.

Bases de diseño

El proceso será tipo "batch" ya que las descargas de agua fenólica son intermitentes.

Para el diseño de las instalaciones de tratamiento se considera que el volumen de agua a tratar en cada lote, estará compuesto normalmente de las siguientes descargas: agua de lavado de un reactor en el que se elaboró resina fenólica previamente al lavado, agua deshidratada durante el proceso de elaboración de la resina fenólica, flujo de condensado contaminado proveniente de las fosas de eyectores y agua de pozo para ajuste y control de la reacción (ver Fig. 7.2).

FIGURA 7.2



El número de tratamientos diarios dependerá de los programas de producción, ya que habrá días en los cuales no se elaboren resinas fenólicas, mientras que en otros se tendrán que procesar varias barcadas, teniendo que realizar por lo tanto, más de un tratamiento. Para efectos del diseño, se tomará como representativo un tratamiento al día.

La cantidad de peróxido y catalizador a usar en cada lote, estará dado por las relaciones encontradas en la etapa experimental: 2 partes en peso de peróxido de hidrógeno (base 100 %), más una décima de parte en peso de catalizador, por cada parte en peso de fenol presente. El balance general de materia se ilustra en la Figura 7.2. En este caso la concentración de peróxido que se empleará en los tratamientos, será del 30 %, ya que el proveedor proporciona a esta concentración el peróxido semipurificado (200 ppm de perfilto aprox.), el cual tiene un precio inferior en un 30 % que el peróxido de hidrógeno comercial común, pero que igual sirve para el tratamiento de aguas.

Finalmente, antes de iniciar el tratamiento, el pH del lote deberá ser ajustado a un valor próximo a 5 mediante el uso de ácido sulfúrico concentrado.

7.5.3.

Descripción del proceso e instalaciones

Proceso:

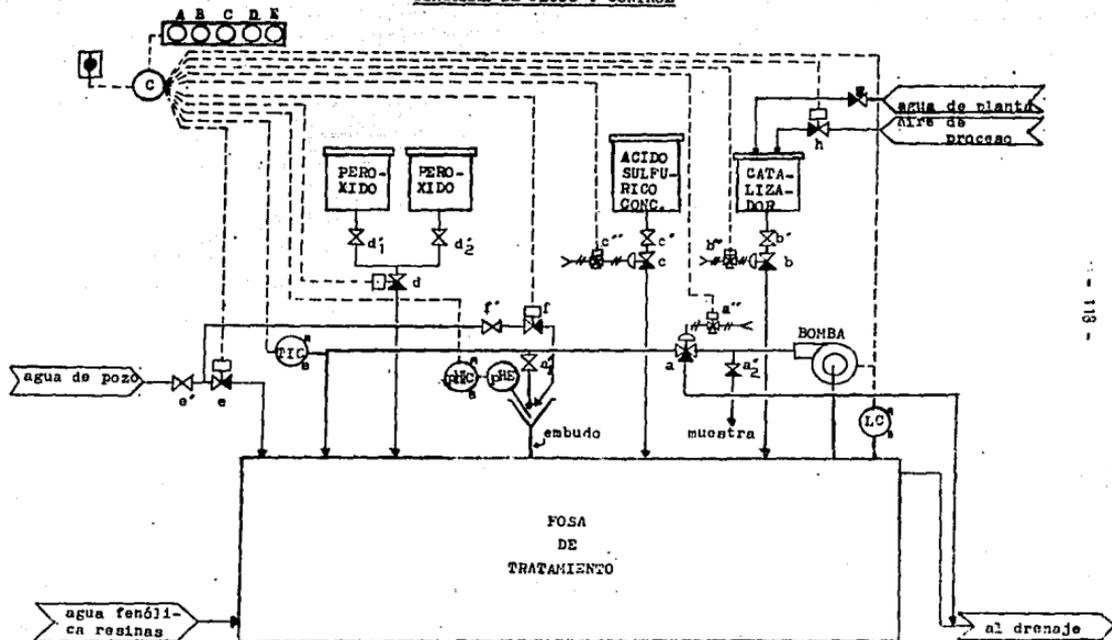
Ver figura 7.3 "Diagrama de flujo y control" del sistema de tratamiento de aguas fenólicas residuales.

A la fosa de tratamiento llegan, a través de tuberías especialmente dispuestas, las descargas de agua fenólica procedentes del área productiva de resinas. Una vez que la fosa queda llena de agua fenólica, empieza la operación automática del sistema, la cual se describe a continuación (ver Fig. 7.4 -- "Diagrama de bloques. Operación sistema de tratamiento de aguas fenólicas"):

1. Al detectar alto nivel en la fosa, el sensor de nivel manda una señal -- que energiza el sistema entrando en operación el controlador central de tipo secuencial.
2. Arranca la bomba de recirculación-agitación con objeto de homogeneizar la mezcla. Dicha bomba no para sino hasta finalizar el proceso.
Enciende la luz piloto A (inicio del tratamiento).
3. Se hace una carga de solución de catalizador (50 lts), utilizando para ello un "timer" del controlador que abre por un determinado tiempo la -- válvula b de descarga del tanque respectivo.
4. Se ajusta el pH del lote a un valor de 5, mediante la adición de ácido sulfúrico concentrado. Esta adición de ácido se realiza mediante la ayuda de un controlador-indicador de pH conectado al controlador central, - el cual actúa sobre la válvula c de descarga del ácido sulfúrico.
Enciende la luz piloto B (ajuste de pH).
5. Una vez que se tienen las condiciones adecuadas de catalizador y pH, comienza la adición de peróxido de hidrógeno mediante la apertura automática de la válvula d.
Enciende la luz piloto C (carga de peróxido).

FIGURA 7.3

DIAGRAMA DE FLUJO Y CONTROL



6. El indicador de que la reacción alcanzó su nivel óptimo lo da el pH, por lo que cuando el controlador detecta que éste llegó a un valor de 2.5, - se suspende la dosificación de peróxido.

Durante la carga de peróxido puede ocurrir que la temperatura se eleve - sensiblemente. Para evitar esta situación, se cuenta con un dispositivo-especial de seguridad que consiste en un indicador-transmisor de temperatura, conectado también al sistema de control, y que actúa de la siguiente forma: si la temperatura llega a 60°C, se cierra la válvula de alimentación de peróxido d y al mismo tiempo se abre la válvula e, la cual alimenta agua de pozo a la fosa con el fin de abatir la temperatura.

Una vez que la temperatura desciende hasta 50°C, se deja de alimentar -- agua y continúa la carga de peróxido. Este ciclo se repite cuantas veces sea necesario mientras se esté alimentando peróxido, es decir, mientras no se alcance el pH de 2.5.

La luz indicadora de que se tiene alta exotermia es la luz piloto D.

7. Cuando la reacción concluye (teniendo pH de 2.5), se abre la válvula f durante 5 minutos permitiendo la entrada de agua para limpieza del sensor de pH.
8. Inmediatamente después, la válvula a en la línea de recirculación cambia de posición para permitir la salida del agua tratada de la fosa hacia el drenaje.

Enciende la luz piloto E indicando el desalojo del agua tratada.

9. Cuando el sensor correspondiente detecta bajo nivel en la fosa (en señal de que ésta quedó evacuada), la bomba detiene su funcionamiento, la válvula a regresa a su posición normal (recirculación), las luces piloto se apagan y el sistema se desconecta, quedando listo para iniciar un nuevo tratamiento cuando la fosa quede otra vez llena.

Instalaciones:

En la tabla 7.11 se presenta una lista del equipo utilizado en el proyecto,

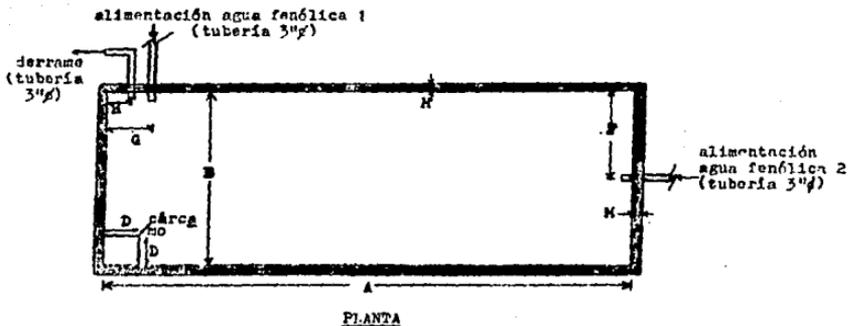
así como un resumen de las características de cada uno de los equipos mencionados.

Igualmente, en las Tablas 7.12, 7.13 y 7.14, se enlistan respectivamente, la instrumentación, tuberías y válvulas, que forman parte del sistema de tratamiento.

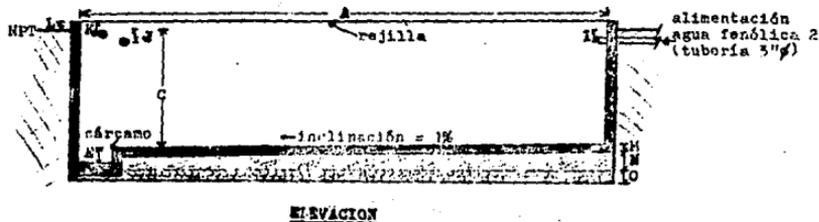
TABLA 7.11
LISTA DE EQUIPO

EQUIPO	CARACTERISTICAS
-Fosa de tratamiento.	Fosa de concreto armado con revestimiento anticorrosivo, de 22 metros cúbicos de capacidad y con cubierta de rejilla (ver figura 7.5 "Detalle fosa de tratamiento").
-Bomba de recirculación-agitación.	Bomba centrífuga vertical, mca. Worthington con motor de 5 HP de potencia, ϕ de succión de 3" y capacidad de operación normal de 200 gpm.
-Tanques de dosificación de peróxido (2).	Tanques de 180 lts de capacidad, fabricados en aluminio pasivado con boquilla de alimentación de 2" en la tapa superior, y boquilla de descarga de 1/2".
-Tanque de ácido sulfúrico.	Tanque de 500 lts de capacidad, fabricado en acero al carbón de 1/4" de espesor, tapa móvil, venteo de 1/2" y boquilla de descarga de 1/2".
-Tanque de catalizador.	Tanque de 300 lts de capacidad de acero al carbón y tapa móvil. Dos boquillas de alimentación de 1/2" y 1/4" respectivamente y boquilla de descarga de 1/2".
-Motobomba para recarga de peróxido	Motobomba neumática manual para descarga de porrones, fabricada en polipropileno y con capacidad de 25 gpm, mca. Lutz.
-Motobomba para recarga de ácido sulfúrico conc.	Motobomba neumática manual para descarga de porrones, fabricada en kynar, capacidad de 25 gpm, mca. Lutz.

FIGURA 7.5
DETALLE FOSA DE TRATAMIENTO



<u>DIMENSIONES</u>	
A	- 6.40 Mts.
B	- 2.30 "
C	- 1.50 "
D	- 0.40 "
E	- 0.20 "
F	- 1.15 "
G	- 0.55 "
H	- 0.30 "
I	- 0.15 "
J	- 0.15 "
K	- 0.20 "
L	- 0.10 "
M	- 0.10 "
N	- 0.25 "
O	- 0.18 "



- concreto armado
- concreto
- arena y grava

TABLA 7.12

LISTA DE INSTRUMENTOS

INSTRUMENTO	CARACTERISTICAS
-Controlador cen- tral (C).	Controlador de secuencias lógicas progra- mables, mca. Festo, Mod. E-FPC-201.
-Sensor de pH (pHE).	Electrodo de combinación, temperatura de operación de -5 a 125 °C, mca. Cole-Par- mer.
-Controlador-indi- cador de pH (pHC).	Controlador-indicador electrónico de pH, rango de 0 a 14 unidades de pH, exacti- tud de ±0.01 unidades de pH y 2 puntos de ajuste (alto y bajo), mca. Cole-Parmer.
-Controlador-indi- cador de tempera- tura (TIC).	Controlador-indicador de temperatura con sensor integrado, rango de -10 a 120 °C, 2 puntos de ajuste, mca. Partlow.
-Interruptor de - nivel (LC).	Interruptor de nivel de tipo flotador, -- 2 puntos de ajuste, mca. McDonnell.

TABLA 7.13

LISTA DE TUBERIAS

SERVICIO	CARACTERISTICAS
-Conducción de agua fenólica desde el área productiva ha- cia la fosa de tratamiento.	2 tuberías subterráneas de ace- ro al carbón, 3" de diámetro, - protegidas con recubrimiento - anticorrosivo.
-Recirculación-desalojo de - agua de fosa.	Tubería de acero al carbón de- 3" de diámetro.
-Descarga de peróxido de tan- ques a fosa.	Tubería de acero inoxidable -- 316, de 1/2" de diámetro.
-Descarga de ácido sulfúrico concentrado.	Tubería de acero al carbón de- 1/2" de diámetro.
-Descarga de solución de ca- talizador.	Tubería de acero al carbón de- 1/2" de diámetro.
-Alimentación agua de pozo.	Tubería ac. al carbón de 1" φ.
-Agua de lavado sensor de pH	Tubería ac. al carbón de 1/4".
-Derrame de fosa.	Tubería ac. al carbón de 3" φ.

TABLA 7.14

LISTA DE VALVULAS

(Referirse a la Fig. 7.3)

VALVULA	CARACTERISTICAS
-Válvula de recirculación-desalojo (a)	Válvula de 3 pasos, 3" de ϕ , de acero al carbón con interiores de acero inoxidable y asientos de teflón, mca. Jamesbury, con actuador neumático accionado por válvula-solenoides (a').
-Válvula de paso para la muestra de medida de pH - (a ₁).	Válvula de compuerta de 1/2", de acero al carbón.
-Válvula de paso para toma de muestra (a ₂).	Válvula de compuerta de 1/2" de acero al carbón.
-Válvula de dosificación de solución de catalizador (b).	Válvula de globo de 1/2" de acero al carbón, actuada mediante pistón neumático y válvula solenoide (b'').
-Válvula de paso de solución de catalizador (b').	Válvula de compuerta de acero al carbón de 1/2".
-Válvula de dosificación de ácido sulfúrico (c).	Válvula de globo de 1/2" de acero inoxidable, actuada mediante pistón y válvula solenoide (c').
-Válvula de paso de ácido sulfúrico (c').	Válvula de compuerta de acero inoxidable de 1/2".
-Válvula de dosificación de peróxido (d).	Válvula de solenoide de 1/2" de acero inoxidable 316.
-Válvulas de paso de peróxido (d ₁ y d ₂).	Válvulas de compuerta de acero inoxidable de 1/2".
-Válvula de dosificación de agua de pozo a fosa (e).	Válvula de solenoide de 1" de acero al carbón.
-Válvula de paso de agua a sistema de tratamiento (e').	Válvula de compuerta de acero al carbón de 1".
-Válvula de dosificación de agua para lavado del sensor de pH (f).	Válvula de solenoide de 1/4" de acero al carbón.
-Válvula de paso de agua para lavado sensor de pH (f').	Válvula de compuerta de acero al carbón de 1/4".
-Válvula de alimentación de agua a tanque de catalizador (g).	Válvula de compuerta de acero al carbón de 1/2".
-Válvula de paso de aire - agitación solución de catalizador (h).	Válvula de solenoide de 1/4" de acero al carbón.

7.5.4.

Seguimiento:

Con objeto de verificar que el sistema de tratamiento esté funcionando adecuadamente, deberán seleccionarse algunos lotes y tomarse muestras del agua fenólica antes y después de que sean tratadas para analizar su contenido de fenol. Igualmente se deberán seguir tomando muestras periódicas a la descarga general del efluente.

También es necesario realizar inspecciones semanales del sistema, tanto como para detectar posibles fallas, como para verificar el nivel de las materias primas en los tanques dosificadores cuidando de que estos nunca vayan a faltar.

La forma de cargar los materiales a los tanques dosificadores es la siguiente:

- a) Peróxido.- de porrones a cualquiera de los dos tanques de aluminio, por medio de la motobomba neumática manual de polipropileno. Usar el siguiente equipo de seguridad: careta protectora, guantes, delantal de hule o traje antiácidos y botas.
- b) Acido sulfúrico.- de porrones al tanque respectivo por medio de la motobomba manual de kynar. Usar el mismo equipo de protección personal mencionado en el caso del peróxido.
- c) catalizador.- vaciar 30 kgs de sulfato ferroso en el tanque de solución de catalizador y llenarlo con agua hasta un 90 % aproximadamente (conc. ≈ 10%), agitando con una varilla. Antes de empezar cada tratamiento, el sistema automático inyecta aire durante 3 minutos al tanque para provocar turbulencia y mantener continuamente agitada la solución. No se requiere del uso de equipo de protección especial.

Por otro lado, refiriéndose a la Fig. 7.3, las siguientes válvulas de siempre deberán permanecer abiertas (salvo en casos de mantenimiento): válvula de paso de muestra para medición de pH (a'), válvula de paso de catalizador (b'), válvula de paso de ácido sulfúrico (c'), válvulas de paso de peró-

xido (d_1 y d_2), válvula de paso de agua al sistema (e') y válvula de paso de agua para el lavado del sensor de pH (f'). Todas las válvulas de acción automática estarán normalmente cerradas y por lo que toca a la válvula de recirculación-desalojo (a), estará normalmente abierta en dirección a la recirculación y cerrada en dirección al desalojo.

En tareas de mantenimiento del sistema, éste se deberá desconectar totalmente mediante el interruptor general montado en tablero, así como se deberá -- bloquear la bomba de recirculación-agitación, quitándole los elementos terminales a su arrancador.

Los set-points a los que están calibrados los instrumentos, son los siguientes:

- controlador de pH: alto = 5, bajo = 2.5;
- controlador de temperatura: alto = 60 °C, bajo = 50 °C;
- interruptor de nivel: alto = 1.30 mts, bajo = 0.01 mts (contados desde el fondo de la fosa).

Finalmente es necesario que también se esté al pendiente de que el sensor de pH esté continuamente hidratado, verificando que en el embudo de medición de pH haya quedado agua, agregándola de ser necesario.

Para casos de emergencia, el proyecto también cuenta con sus propios regaderas y lavajos.

7.5.5.

Resultados

La fase de construcción e instalación de este proyecto, quedó concluida a principios de 1988 y durante los tres primeros meses del año, se llevaron a cabo las pruebas y el arranque del sistema de tratamiento, el cual funcionó de acuerdo a lo esperado.

En todos los lotos posteriormente tratados, se alcanzó un % de remoción de fenol mayor al 95 %, no habiéndose detectado ningún problema operacional. De cualquier forma, una optimización del sistema de recarga del peróxido de hi-

drógeno y del ácido sulfúrico, de porrones a los tanques dosificadores, es, susceptible de llevarse a cabo mediante la instalación de una pequeña bomba de acero inoxidable, con el fin de facilitar y hacer más segura esta operación.

De acuerdo a los primeros resultados y en base al grado de conciencia que - vayan tomando en la planta, tanto el personal obrero como los supervisores, para cuidar y operar el sistema de tratamiento, podemos decir que el problema de contaminación fenólica de las aguas residuales de la planta de Resinas, en Lerma, Estado de México, ha sido resuelto mediante el uso de peróxido de hidrógeno.

8

CONCLUSIONES

Los pretratamientos "estandar" para descargas de aguas residuales, muchas veces no son del todo efectivos en la remoción selectiva de algunos agentes contaminantes, y peor aún, interfieren o son incompatibles con los sistemas municipales de tratamiento de aguas, lo cual ha promovido a nivel mundial el desarrollo de nuevas tecnologías de tratamiento químico "in situ".

Dentro de estas técnicas, el tratamiento de efluentes industriales mediante peróxido de hidrógeno, ha resultado ser una de las soluciones más efectivas en problemas tales como los que provocan la contaminación con sulfuros y -- otros compuestos azufrados (mercaptanos, tiosulfatos, dióxido de azufre, -- etc.), al igual que el fenol, cloro libre, plata y cianuros, por mencionar algunos agentes tóxicos, los cuales son fácilmente destruidos por este fuerte agente oxidante.

Entre las razones más importantes que se han encontrado para usar peróxido de hidrógeno en el tratamiento de aguas residuales, tenemos las siguientes: los requerimientos de inversión de capital son mínimos; no se necesitan de grandes espacios para instalar un sistema que casi siempre consistirá de un tanque o recipiente y una bomba; los requerimientos energéticos son bajos .

en comparación con los que se tienen, por ejemplo, en la regeneración del carbón activado; los tiempos de reacción son generalmente muy rápidos; y -- los productos finales var desde ácidos orgánicos débiles relativamente -- inofensivos, hasta agua y dióxido de carbono simplemente, dependiendo de la cantidad de peróxido usado. En oposición a la oxidación mediante cloro, no quedan compuestos orgánicos clorados remanentes después de la oxidación, la cual es casi siempre completa. Un exceso de peróxido en el tratamiento, podrá fácilmente convertirse en agua y oxígeno, el cual asistirá beneficiosamente a la población natural de bacterias en un cuerpo de agua.

Todas estas ventajas del peróxido, aunadas a su versatilidad y a sus propiedades ecológicas (agente limpio que no deja residuos ni subproductos tóxicos o contaminantes), eficiencia, flexibilidad (eliminación de olores, color, etc.), aplicación sencilla y acción rápida, entre otras, lo hace merecedor de tomarse en cuenta siempre que esté involucrado un problema de tratamiento de aguas. Y aunque sí bien, los tratamientos de efluentes mediante peróxido de hidrógeno, no son mágicos "cura-todo", su aplicación inteligente después de una cuidadosa evaluación, podrá muchas veces resultar en una mejora o en una eliminación completa del problema, aún tratándose de operaciones "anormales", tales como la restauración de cuerpos de agua en el caso de derrames accidentales de agentes contaminantes.

Lo mencionado anteriormente, queda justificado en el trabajo que se llevó a cabo en una planta productora de resinas sintéticas, localizada en Lerma, - Estado de México, con el fin de encontrar el mejor método de pretratamiento de las aguas fenólicas residuales ahí generadas, resultando ser éste precisamente el de oxidación mediante peróxido de hidrógeno, usando una sal ferrrosa como catalizador.

La aplicabilidad de la tecnología fue demostrada en una serie de experimentos de laboratorio realizados sobre muestras del agua fenólica residual. La

adición de reactivos fué optimizada hasta el uso de dos partes en peso de peróxido de hidrógeno (base 100%), catalizada con una décima de parte de sulfato ferroso, por cada parte en peso de fenol inicialmente presente en la solución, a un pH en el rango de 4 a 6. El porcentaje de remoción de fenol alcanzado, con tiempos de retención menores a 5 minutos, fué siempre mayor al 95%, trabajándose con soluciones fenólicas con concentraciones de hasta 5000 ppm.

El sistema fué diseñado para tratamiento por lotes, disponiéndose de una fosa de concreto armado para llevar a cabo la reacción de oxidación, la cual es totalmente controlada por medio de un dispositivo automático.

El método presenta gran flexibilidad operativa ya que puede adaptarse fácilmente para tratar descargas intermitentes o continuas, asimismo presenta posibilidades de control estrechamente relacionadas con la estequiometría de la reacción.

Finalmente, al revisar los objetivos de la tesis podemos concluir que estos se cumplieron totalmente, ya que con la realización de este trabajo:

1. Se dan a conocer los resultados de una investigación sobre la viabilidad del uso del peróxido de hidrógeno en el tratamiento de efluentes.
2. Se comparan las ventajas y desventajas que presenta este método, contra otros métodos de tratamiento de aguas residuales más comunmente usados.
3. Se incluye un ejemplo práctico relacionado con una aplicación específica del peróxido de hidrógeno como agente de tratamiento.
4. Se destaca la importancia que tiene para nuestro país, el encuentro de procesos de tratamiento de efluentes más efectivos y de menor costo, vía desarrollos tecnológicos, lo cual es resultado de un entorno que nos obliga y al mismo tiempo nos dá la oportunidad de buscar y de aplicar soluciones creativas para el control de la contaminación industrial, de tal manera de cumplir con la responsabilidad de preservar el medio ambiente y continuar siendo competitivos en el mercado de nuestros productos.

2

BIBLIOGRAFIA

GENERAL

- 1.- ANIQ. Memorias del I Seminario de Desarrollo Tecnológico en Control Ambiental. México, D.F. 1986.
- 2.- Besselièvre E.B. and Schwartz H. The Treatment of Industrial Wastes. -- 2nd. ed. McGraw-Hill. 1976.
- 3.- Dasmann R.F. Un Planeta en Peligro. UNESCO. SEP/Scientas. México, D.F.- 1975.
- 4.- Environmental Protection Agency. Water Quality Criteria Data Book (Vols. I-IV). (Cambridge, Mass.). Arthur D. Little, Inc. 1970.
- 5.- Giral B.J., González P.S., Montaña A.E. La Industria Química en México. Ed. Redacta. México, 1978.
- 6.- Lipták B.G. Environmental Engineers' Handbook. Vol. 1. Water Pollution.- Chilton Book Company. 1974.
- 7.- Morrison R.T. and Boyd R.N. Química Orgánica. Fondo Educativo Interamericano, S.A. 1976.

- 6.- Perry R.H. and Chilton C.H. Chemical Engineers' Handbook. Fifth ed. McGraw-Hill, 1973.
- 9.- Walter J.W. Jr. Physicochemical Processes for Water Quality Control. -- John Wiley & Sons, Inc. 1979.

PEROXIDO DE HIDROGENO (DATOS)

- 10.- Electroquímica Mexicana, S.A. de C.V. Peróxido de Hidrógeno. Boletín Informativo.
- 11.- FMC Corporation. Industrial Waste Treatment with Hydrogen Peroxide. -- Industrial Chemical Group. Philadelphia, Penn.
- 12.- Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. Third ed. V. 13. --- John Wiley & Sons. 1981.
- 13.- Sax N.I. Dangerous Properties of Industrial Materials. Fourth ed. Van Nostrand Reinhold Company. 1975.
- 14.- SRI International. Chemical Economics Handbook. 1984.
- 15.- Water Services. Hydrogen Peroxide in Industrial Effluent Treatment. -- Vol. 83. N. 998 pp 247-250. April, 1979.

TRATAMIENTO DE EFLUENTES FENOLICOS

- 16.- Gómez G.E. Archivo Proyecto "Morlin". Industrias Resistol, S.A. Lerma, México.
- 17.- Lanouette K.H. Treatment of Phenolic Wastes. Chemical Engineering/Desk book Issue/Oct. 17, 1977. pp 99-106.
- 18.- Mansen R.H. and Sherman B.D. Pretreatment of a Creosoting Plant Wastewater with Hydrogen Peroxide. Intertox America (Abstract of a paper given at the 60th Annual Conference of the Water Pollution Control Federation). Oct. 5, 1987. Philadelphia Penn.

DISENO DE EXPERIMENTOS

- 19.- Box G.E.P., Hunter W.G. and Hunter J.S. Statistics for Experimenters.- An Introduction to Design, Data, Analysis and Model Building. John Wiley & Sons. USA, 1978.
- 20.- Cochran W.G. y Cox G.M. Diseños Experimentales. Ed. Trillas. México, 1985.
- 21.- Hicks C.P. Fundamental Concepts in the Design of Experiments. Holt, -- Rinchart and Winston. New York, 1973.
- 22.- Montgomery D.C. Design and Analysis of Experiments. John Wiley & Sons. New York, 1976.