

870118¹
29

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE GUADALAJARA
Incorporada a la Universidad Nacional Autonoma de Mexico

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS



**NORMATIVIDAD EN MATERIA AMBIENTAL Y TRATAMIENTO DE
SEDIMENTOS EXTRAIDOS DE UN TANQUE DE ALMACENAMIENTO
DE DIESEL EN PETROLEOS MEXICANOS.**

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A:

ALMA LORENA GARCIA ESPINOZA

Asesor: I. Q. Juan Jose Trujillo del Rio
GUADALAJARA, JALISCO. 1993

**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.

Í N D I C E

	Página
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	5
1.1 Generalidades sobre la Legislación Ambiental	6
1.2 Problemática en las Instalaciones Petroleras del Area Comercial sobre la Generación de Residuos	9
CAPÍTULO II	11
Descripción del Tratamiento	12
CAPÍTULO III	14
3.1 Generalidades sobre el Método "Simplex" EVOP	15
3.2 Generalidades sobre el Método "Superficie de Respuesta"	17
CAPÍTULO IV	21
4.1 Determinación de Grasas y Aceites en la Muestra Original	22
4.2 Diseño Experimental de acuerdo al Método "Simplex".....	23
4.3 Diseño Experimental de acuerdo al Método "Superficie de Respuesta"....	28
DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	36
COMENTARIOS	39
CONCLUSIONES	43
BIBLIOGRAFÍA	46
APÉNDICES	49

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Aún cuando las actividades petroleras desde su nacionalización han sido detonadoras del desarrollo económico, se tiene plena conciencia de que se han propiciado en paralelo algunos impactos indeseables a las regiones y ambientes en donde se establece y opera Petróleos Mexicanos.

La contaminación, se puede entender como la introducción al ambiente de una cierta sustancia en cantidades tales, que se incremente su concentración natural y que exceda la capacidad del mismo para degradarla e incorporarla a los ciclos de materia y energía.

El petróleo y sus derivados básicos, al salirse del proceso industrial por algún error de operación, vuelven a la naturaleza provocando un trastorno ecológico, pero que es susceptible de regenerarse, debido, precisamente al origen del mismo.

De lo anterior y en acuerdo con la política ecológica del país, se tiene contemplado que tanto en las actividades básicas, como en las de transformación industrial, de transporte y comercialización, sean tomadas en cuenta una serie de medidas de restauración de los ecosistemas, en las zonas donde esta industria se encuentre asentada.

Nuestro país ha establecido una serie de lineamientos, reglamentos y normas en materia de protección al ambiente, cuyo cumplimiento debe ser, más que una obligación, una

cuestión de conciencia en todos los habitantes que lo conformamos.

Con base en este marco legal, que será presentado de una forma muy general, pero destacando lo que concierne a la generación, manejo, tratamiento y disposición final de residuos peligrosos, se establece como objetivo de este trabajo el mostrar la problemática y plantear una alternativa de solución para la contaminación que se produce en las instalaciones del área comercial de Petróleos Mexicanos, cuando en un centro de trabajo determinado, el procedimiento operativo normal, indica que un tanque destinado al almacenamiento de producto Diesel, debe ser puesto fuera de operación por necesitar mantenimiento o para ser cambiado de asignación, es entonces que, al efectuar los trabajos de limpieza, son desalojados del mismo lodos y residuos sólidos que, por su alta concentración en aceite, se catalogan como peligrosos.

La Normatividad presenta varias opciones a las empresas que generan estos residuos, como son:

- Dar una disposición final dentro de un área de confinamiento controlado a todo residuo que se genere.
- Entregar a una empresa especializada para su tratamiento o disposición final, todos los residuos generados por la propia.
- Que la misma empresa que los genera, efectúe el tratamiento de los residuos.

Cualquier variante que se escoja, lleva en paralelo el trámite de solicitud de autorización ante la instancia correspondiente que es, para estos casos, la Secretaría de Desarrollo Social y la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente.

La alternativa que se plantea en este estudio, es la de dar un tratamiento de estabilización o degradación al aceite que contiene el sedimento, bajo la pauta de sistemas estadísticos de optimización, que permitan encontrar las condiciones más favorables para reducir la concentración de grasas y de aceites en los lodos, eliminando su característica de peligrosidad.

Uno de los procedimientos que más ha aplicado Petróleos Mexicanos para regenerar suelos afectados por derrame de hidrocarburos ó sedimentos extraídos de tanques, es el tratamiento con **Óxido de Calcio**, (cal viva) y es precisamente éste, el método por el que se ha optado, programándose los experimentos según la aplicación de los sistemas "Simplex" y de exploración de la "Superficie de Respuesta".

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

CAPÍTULO I

1.1 GENERALIDADES SOBRE LA LEGISLACIÓN AMBIENTAL

La Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, contempla en el Título primero, Capítulo I, relativo a las Garantías Individuales en el Artículo 27, lo siguiente: "La propiedad de las tierras y aguas comprendidas dentro de los límites del territorio nacional, corresponden originalmente a la nación... En consecuencia, se dictarán las medidas necesarias... para presentar y restaurar el equilibrio ecológico..."

Las leyes en materia ambiental, constituyen el instrumento jurídico que tiene como objeto fundamental, regular los problemas de evaluación, prevención y control de la contaminación.

En nuestro país este control se inició en 1971, cuando el Gobierno Federal emitió la primera ley concerniente al cuidado del entorno ecológico denominada " Ley Federal para Prevenir y Controlar la Contaminación Ambiental", la cual se expidió el 12 de marzo de 1971 por el Congreso de la Unión y se publicó en el Diario Oficial de la Federación el día 23 de marzo del mismo año.

En 1982, esta ley fue derogada por la "Ley Federal de Protección al Ambiente" publicada en el Diario Oficial de

la Federación el día 11 de enero de 1982, entrando en vigor el día 27 de enero del mismo año.

El día 3 de noviembre de 1987, el Ejecutivo Federal envió a la Cámara de Diputados para su revisión la iniciativa de "Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente", siendo aprobada el día 8 de diciembre de 1987, entrando en vigor el día 10. de marzo de 1988. La referida ley, fue emitida con fundamento a las reformas de los Artículos 27 y 37, fracción XXIX-G de nuestra constitución. Al entrar en vigor derogó la "Ley Federal de Protección al Ambiente".

Está integrada por 194 artículos y 4 artículos transitorios, divididos en 6 títulos que en total comprenden 26 capítulos y 6 secciones.

La esencia de esta ley contempla básicamente los siguientes aspectos:

- Se dá una participación en todas las actividades materia de esta ley a las entidades federativas y a las autoridades estatales y municipales.

- Se amplían los conceptos de ordenamiento ecológico y de impacto ambiental.

- Se incorpora con gran extensión el tema de la preservación de las áreas naturales, regulando con detalle el aprovechamiento racional de los recursos.

- Se adopta el procedimiento de elaboración de normas técnicas ecológicas en las distintas áreas de acción.

- Se aclaran ciertas confusiones que existían en el área de prevención y control de la contaminación de aguas.

- Se promueve la participación social en la formulación de políticas ecológicas.

- Se definen con claridad las áreas de competencia y los mecanismos y coordinación entre las dependencias.

En el apéndice 1, se presenta un resumen de la reglamentación.

1.2 PROBLEMÁTICA EN LAS INSTALACIONES PETROLERAS DEL ÁREA COMERCIAL SOBRE LA GENERACIÓN DE RESIDUOS.

Dentro de las instalaciones del área comercial de Petróleos Mexicanos, no se desarrollan actividades que conlleven un proceso de transformación de materia prima o de energía, simplemente, en estos centros de trabajo, son almacenados y distribuidos para su venta, productos derivados del cracking catalítico del petróleo, tales como las gasolinas Nova y Magna Sin y combustibles como el Diesel, Tractomex, Turbosina y Combustóleos.

Los productos son recibidos a través de buque-tanques, que, en la zona del Pacífico, son embarcados desde Salina Cruz, Oaxaca, hasta las diferentes terminales marítimas.

Para referirnos en concreto a la zona Noroeste, los hidrocarburos llegan a las terminales de Guaymas, Sonora y Rosarito, Baja California Norte, de donde son distribuidos por poliductos y auto-tanques, hacia Navojoa, Cd. Obregón, Hermosillo, Magdalena, Nogales y Cananea, de la primera, y Ensenada y Mexicali de la segunda, cubriendo así esta zona de la República Mexicana.

Cuando el producto llega a una instalación, es alojado en un tanque de almacenamiento, de donde es sustraído según la necesidad de abastecimiento, para su distribución ya sea a otro centro de trabajo o finalmente a una estación de servicio concesionado (gasolinera).

Durante el sistema de tráfico al que son sometidos los

hidrocarburos, arrastran consigo elementos ajenos a ellos, tales como, tierras, óxidos metálicos, silicatos, agua, etc. los cuales se depositan en los fondos de los tanques de almacenamiento atmosférico que los contienen. El agua y sus sales disueltas son purgadas del tanque al alcanzar un cierto nivel y en este proceso se llevan por fuerza de arrastre, una cierta cantidad de sólidos, pero la mayor parte se queda concentrada en el fondo.

Así es como al paso del tiempo, cuando un tanque debe ser sacado de operación para entrar a mantenimiento o por un cambio de asignación (preparación para almacenar un producto diferente), en los trabajos de limpieza, se generan gran cantidad de sedimentos, los cuales por su contenido de hidrocarburos y/o plomo, se consideran peligrosos y deben recibir un tratamiento especial.

Los volúmenes de lodo que se extraen de los tanques, varían en gran magnitud entre una y otra situación, pues dependen de factores tan diferentes uno de otro, como: tamaño del tanque, tiempo que tiene en operación, producto almacenado y hasta de los medios en que ha sido transportado, por lo que no puede establecerse un promedio de cantidad de sedimentos en determinado periodo de tiempo.

Para el caso particular, en que se está trabajando, los sedimentos, fueron extraídos de un tanque de almacenamiento de Diesel de 55,000 BLS. (8, 745 000 l.) y del cual se generaron aproximadamente 35 metros cúbicos de lodos.

CAPÍTULO II

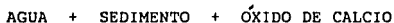
DESCRIPCIÓN DEL TRATAMIENTO

CAPÍTULO II

DESCRIPCIÓN DEL TRATAMIENTO

Las tierras contaminadas con hidrocarburos, han sido tratadas con óxido de calcio desde hace aproximadamente una década, en trabajos que la empresa ha efectuado para restaurar terrenos afectados por derrames y aunque el uso de este reactivo está fundamentado en investigación empírica, los resultados de la remoción de aceites son bastante aceptables, tomando en cuenta el costo del reactivo, y la facilidad de su aplicación (mezclado), por lo que, después de algún tiempo de estarlo aplicando en restauraciones, se inició su uso para la inactivación de lodos o sedimentos que presentan un alto contenido de aceite como único contaminante y que se consideran peligrosos, según el criterio que se aplica con la Norma Técnica Ecológica NTE- CRP- 001/88.

La reacción que se desarrolla entre:



Resulta de índole exotérmica y en ella se libera vapor de agua y bióxido de carbono.

Tras la oxidación de los hidrocarburos, queda un remanente de aceite que no afecta de manera relativa el entorno, pues la peligrosidad al medio ambiente de una tierra impregnada de aceite estriba en la impermeabilización que ocasiona en el terreno, formando una barrera que impide

la penetración de nutrientes al subsuelo, y aunque existe biodegradación de los productos orgánicos que componen esa barrera, ésta no ocurre en un tiempo lo suficientemente corto, de ahí que los lodos ó sedimentos aceitosos no deben ser depositados en terrenos, sin recibir el tratamiento correspondiente.

Para la aplicación del tratamiento de Óxido de Calcio en grandes volúmenes, se utiliza un equipo de mezcla, de los diseñados para la preparación de concreto hidráulico, donde se alimentan los tres elementos, de acuerdo a la proporción adecuada, encontrada en los experimentos de laboratorio.

Actualmente, Petróleos Mexicanos tiene en estudio otro método encaminado a minimizar la contaminación ocasionada por residuos aceitosos, consistente en una centrifugación de los mismos, hasta extraer de ellos todo el contenido de aceite, devolviendo éste al proceso y dejando como residuo, tierras sin características de peligrosidad.

Este método, además de ser muy costoso, aún no se ha autorizado oficialmente para ser aplicado, motivo por el cual no se consideró para este trabajo.

CAPÍTULO III

DISEÑO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO III

3.1 GENERALIDADES SOBRE EL MÉTODO SIMPLEX EVOP.

Al iniciar la búsqueda del mejor arreglo de variables para optimizar el tratamiento de residuos, se hace uso del método simplex, pues presenta la ventaja de que, con un mínimo de experimentos, se pueden observar las condiciones en que el rendimiento llega a zonas favorables, de acuerdo a lo que cada experimentador pretenda.

- Para determinar los experimentos a realizar se debe tomar en cuenta:

- 1.- Cuáles son las variables independientes que van a estudiarse.
- 2.-Cuál variable dependiente se va a optimizar.
- 3.- El establecimiento de los límites para las variables independientes
- 4.- Las condiciones iniciales para los experimentos.

- Según esta técnica, el número de experimentos queda determinado por la siguiente matriz.

EXPERIMENTO	V A R I A B L E S				
NUM.	X_1	X_2	X_3	$X_4 \dots$	X_n
1	$-A_1$	$-A_2$	$-A_3$	$-A_4 \dots$	$-A_n$
2	$+A_1$	$-A_2$	$-A_3$	$-A_4 \dots$	$-A_n$
3	0	$+2A_2$	$-A_3$	$-A_4 \dots$	$-A_n$
4	0	0	$+3A_3$	$-A_4 \dots$	$-A_n$
5	0	0	0	$+4A_4 \dots$	$-A_n$
⋮					
$n+1$	0	0	0	0 ...	$+nA_n$

DONDE:

n = número de variables independientes.

A_i = variación de la variable A sobre el punto inicial.

- Después de realizar los experimentos que determina la matriz de diseño, el método indica que debe reflejarse el punto que haya resultado menos favorable, para ésto, se efectúan los siguientes cálculos:

1.- Desechando el punto más desfavorable, se calcula el promedio de los valores de las variables que se han aceptado, de la manera siguiente:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad \dots 3.1$$

2.- El valor promedio obtenido se duplica, para restarle posteriormente, el valor de la variable independiente que se está desechando (X_r) este valor corresponderá a la nueva condición del experimento.

$$X_{n+1} = 2\bar{X}_i - X_r \quad \dots 3.2$$

3.- Se efectúa el nuevo experimento, obteniéndose el valor para la variable dependiente o variable respuesta y se compara éste con los efectuados en el primer ciclo, observando si el resultado es más favorable.

Se continúa reflejando puntos hasta considerar que la variable respuesta se adecúa al propósito del experimentador.

3.2 GENERALIDADES SOBRE EL MÉTODO SUPERFICIE DE RESPUESTA.

La metodología de superficies de respuesta, es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para modelar y analizar problemas en los cuales una respuesta de interés es influida por varias variables, siendo el objetivo optimizar esta respuesta. Matemáticamente, es posible representar lo anterior de la siguiente manera:

$$Y = f (X_1, X_2, \dots X_n) \pm E \quad \dots 3.3$$

DONDE: Y = Rendimiento ó variable respuesta que se pretende optimizar.

$X_1, X_2, \dots X_n$ = Variables independientes determinantes del experimento.

E = Error ó variabilidad observado en la variable respuesta Y .

Este método resulta recomendable en las cercanías del punto óptimo, pues así sólo será necesario efectuar un mínimo de experimentos, para lograr un buen resultado a partir del diseño original.

Por lo que, para iniciar es importante definir:

- 1.- Las variables independientes.
- 2.- El punto de referencia o inicio.
- 3.- El rango de variabilidad que va a manejarse.

Partiendo de lo anterior, se hace uso de un diseño Octagonal llamado compuesto de segundo orden, (ver figura 3.1), cuya información se utiliza para obtener matemáticamente la superficie de respuesta.

En la mayor parte de los casos, la forma de la relación entre la respuesta y las variables independientes se desconoce, por ello, el primer paso consiste en determinar una aproximación apropiada a la relación de la función real entre "Y" y las mencionadas variables.

El modelo que con mayor facilidad se adapta en la generalidad de los casos cuando se trabaja con dos variables, como en el presente trabajo, es el polinomio de segundo orden de la serie de Taylor.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_1X_2 + b_4 X_1^2 + b_5X_2^2 \pm E \quad \dots 3.4$$

donde:

$b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, b_5$ = coeficientes a determinar.

Establecida la ecuación, para diseñar los experimentos, es necesario descodificar las variables X_1 y X_2 , esto se efectúa por medio de la siguiente ecuación:

$$X = \frac{x - a}{\Delta} \quad \dots 3.5$$

donde:

X = variable codificada

x = valor operacional de la variable

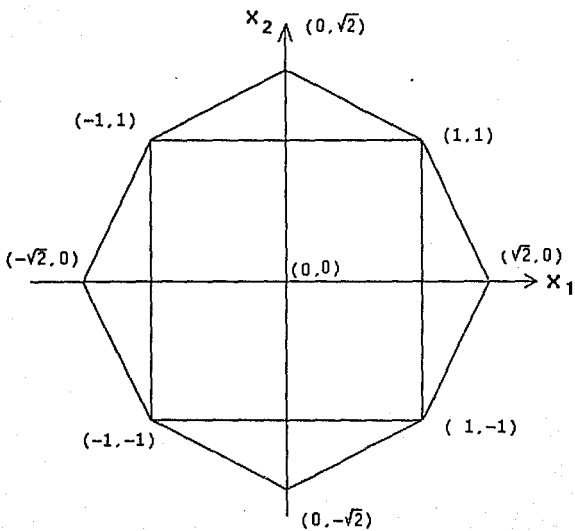
a = origen (valor operacional)

Δ = incremento deseado

Después de efectuar los experimentos se procede a evaluar los coeficientes de regresión, usando para ello el método de mínimos cuadrados, minimizando el error que existe entre la variable respuesta teórica, "Y" y la variable respuesta obtenida experimentalmente, "Y₀".

* Debido a lo elaborado de los cálculos, éstos se presentan en el apéndice 2.

FIGURA 3.1 DIAGRAMA DEL DISEÑO OCTAGONAL



CAPÍTULO IV

EXPERIMENTACIÓN

CAPÍTULO IV

4.1 DETERMINACIÓN DE GRASAS Y ACEITES EN LA MUESTRA ORIGINAL

El mantenimiento general del tanque de almacenamiento de Diesel del cual se generaron los residuos aceitosos que se utilizaron para este trabajo, produjo 35 metros cúbicos de ellos, mismos que fueron depositados provisionalmente en tambores de 200 litros.

El muestreo se realizó teniendo el cuidado de mantener la representatividad de la muestra y se procedió a efectuarle los análisis preliminares de grasas y aceites, que constituyen para esta experiencia, la técnica con que se determinó, además, la variable respuesta. La técnica a la que se hace referencia es la Norma Oficial Mexicana NOM - AA -5 -1980, misma que se presenta en el apéndice 3. El procedimiento que marca esta Norma, sirve para determinar Grasas y Aceites en aguas, pero se ha adaptado para el análisis en residuos. Dicha adaptación se presenta en el mismo apéndice.

A continuación se muestran los resultados:

MUESTRA	CONTENIDO DE GRASAS Y ACEITES (g /kg)	
1	439,74	
2	387.81	
3	398.15	
4	414.63	
5	402.17	PROMEDIO = 408.50

4.2 DISEÑO EXPERIMENTAL DE ACUERDO AL MÉTODO SIMPLEX.

Se ha escogido como variable independiente del proceso:

X_1 = tiempo de reacción (minutos)

X_2 = agua añadida (% en peso).

X_3 = óxido de calcio añadido (% en peso).

Y como variable dependiente ó variable respuesta:

Y = % de grasas y aceites estabilizados en la reacción, en relación con los contenidos en la muestra original.

Como se describe en el apéndice 3, el valor que se obtiene después del análisis, se transforma a porcentaje de la siguiente forma:

$$Y = 100 - (B/A) (100)$$

donde:

A = contenido de grasas y aceites en la muestra original (g/kg).

B = contenido de grasas y aceites en la muestra después del tratamiento (g/kg).

Se escoge como punto de origen ó valores iniciales de las variables las siguientes condiciones:

$$X_1 = 15 \text{ minutos}$$

$$X_2 = 15\% \text{ en peso de H}_2\text{O añadida.}$$

$$X_3 = 150\% \text{ en peso de CaO añadido.}$$

y como límite o rango de variación:

$$\text{Para tiempo de reacción } \Delta X_1 = \pm 20 \text{ minutos}$$

$$\text{Para porcentaje de H}_2\text{O } \Delta X_2 = \pm 45\%$$

$$\text{Para porcentaje de CaO } \Delta X_3 = \pm 200\%$$

Al definir tres variables dependientes, la matriz de diseño para este experimento queda así:

EXPERIMENTO	V A R I A B L E S		
#	X_1	X_2	X_3
1	$-A_1$	$-A_2$	$-A_3$
2	$+A_1$	$-A_2$	$-A_3$
3	0	$+2A_2$	$-A_3$
4	0	0	$+3A_3$

donde:

A_i = Variación de la variable A sobre el valor inicial.

De acuerdo a lo anterior, la variabilidad queda,

Para X_1 :

de $-A_1$ a A_1 ó lo que es igual $2A_1$

siendo el límite de 20 minutos, entonces:

$$2A_1 = 20$$

$$A_1 = 10 \text{ minutos}$$

Para X_2 :

de $-A_2$ a $2A_2$ ó lo que es igual $3A_2$,

siendo el límite de 45% en peso de H_2O , entonces:

$$3A_2 = 45$$

$$A_2 = 15\% \text{ en peso de } H_2O$$

Para X_3 :

de $-A_3$ a $3A_3$ ó lo que es igual $4A_3$

siendo el límite de 200% en peso de CaO , entonces:

$$4A_3 = 200$$

$$A_3 = 50\% \text{ en peso de } CaO$$

Definidas las condiciones de experimentación y aplicando la matriz de diseño, finalmente se tiene:

EXPERIMENTO	X ₁	X ₂	X ₃
	TIEMPO DE REACCION	% EN PESO H ₂ O	% EN PESO CaO
1	15 - 10 = 5	15 -15 = 0	150 - 50 = 100
2	15 + 10 = 25	15 -15 = 0	150 - 50 = 100
3	15	15 +30 =45	150 - 50 = 100
4	15	15	150 + 200= 350

Los resultados encontrados después de efectuar los experimentos se muestran en la siguiente tabla:

EXPERIMENTO	CONCENTRACION DE GRASAS Y ACEITES DESPUES DEL TRAT. (g /kg)	"Y"
		% DE G. Y A. ESTABILIZADO
1	382.63	6.33
2	376.30	7.88
3	342.17	16.24
4	151.94	62.81

Como puede observarse, el punto más desfavorable es el # 1, por lo que le corresponde ser rechazado, para reflejar un nuevo punto. Los cálculos de los nuevos valores de las variables independientes se pueden ver en el apéndice 3.

Las condiciones y los resultados del nuevo experimento son los siguientes:

EXPERIMENTO	X ₁ (MIN)	X ₂ (% H ₂ O)	X ₃ (% CaO)	conc.de G.y A. (g /kg)	"Y" (%)
5	31.6	40	266.6	173.26	57.58

Como no se ha mejorado nuestra variable respuesta, se procede a reflejar el segundo punto de bajo rendimiento, (ver cálculo en apéndice 4). El nuevo diseño resultó así:

EXPERIMENTO	X ₁ (MIN)	X ₂ (% H ₂ O)	X ₃ (% CaO)	conc,de G. y A. (g /kg)	"Y" (%)
6	16	66.67	377.7	118.79	70.92

De acuerdo a los resultados, el mejor experimento corresponde al punto # 6, por lo que se considera, que las condiciones de las variables independientes, son muy apropiadas para ser utilizadas como punto de origen ó inicio en la aplicación del método de superficie de respuesta.

4.3 DISEÑO EXPERIMENTAL DE ACUERDO AL MÉTODO DE SUPERFICIE DE RESPUESTA.

Por observación directa en trabajos de laboratorio realizados anteriormente, se establece que, debido a la rapidez de la reacción, el tiempo de mezclado no es una variable determinante en el proceso, por lo que para facilitar la aplicación del método, se determinan sólo dos variables independientes, siendo éstas los porcentajes en peso de agua y óxido de calcio con que serán tratados los residuos aceitosos, fijando el tiempo de reacción o tiempo de mezclado en 15 minutos. De esta forma se tiene que:

$$X_1 = \% \text{ EN PESO DE H}_2\text{O AÑADIDA.}$$

$$X_2 = \% \text{ EN PESO DE CaO AÑADIDO.}$$

NOTA: Los porcentajes de X_1 y X_2 , son relativos al peso del residuo a tratar.

El punto central ó de inicio de la proyección de la superficie de respuesta cuadrática, quedó establecido con los experimentos llevados a cabo, de acuerdo al método Simplex.

$$X_1 = 65 \% \text{ EN PESO H}_2\text{O AÑADIDA.}$$

$$X_2 = 375 \% \text{ EN PESO CaO AÑADIDO.}$$

Quedando fijo el tiempo de reacción para todos los experimentos.

El rango de variabilidad que se manejará será de:

$$X_1 = \frac{P_{H_2O} - 65}{10}$$

despejando:

$$P_{H_2O} = X_1 (10) + 65$$

y:

$$X_2 = \frac{P_{CaO} - 375}{50}$$

despejando:

$$P_{CaO} = X_2 (50) + 375$$

Sustituyendo los puntos de la figura 3.1 en estas fórmulas, se obtienen finalmente las condiciones ó el diseño del experimento, en sus valores operacionales:

EXPERIMENTO	X ₁	X ₂	P _{H₂O} (EN PESO)	P _{CaO} (EN PESO)
1	0	0	65	375
2	1	1	75	425
3	-1	1	55	425
4	-1	-1	55	325
5	1	-1	75	325
6	$\sqrt{2}$	0	79.1	375
7	0	$\sqrt{2}$	65	445.7
8	$-\sqrt{2}$	0	50.8	375
9	0	$-\sqrt{2}$	65	304.3

y los resultados obtenidos son:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CONC. DE G. Y A. (G /KG) PRIMERA CORR.	119.98	59.39	61.77	144.54	139.35	114.64	46.25	123.41	156.83
CONC. DE G. Y A. (G /KG) SEGUNDA CORR.	119.12	58.25	63.91	145.97	140.26	115.38	48.62	122.13	158.49

que transformados de acuerdo a la ecuación 4.1 dan los valores correspondientes a la variable respuesta "Y" para cada experimento.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Y PRIMERA CORR.	70.63	85.46	84.88	64.62	65.89	71.94	88.67	69.79	61.75
Y SEGUNDA CORR.	70.84	85.74	84.35	64.27	65.66	71.76	88.09	70.10	61.20

En el apéndice 5 se encuentra la tabla de tabulación de sumatorias, cuyos datos son utilizados para aplicar las ecuaciones de evaluación (apéndice 2), de los coeficientes de regresión b_0 , b_1 , b_2 , b_3 , b_4 y b_5 , de la manera siguiente:

$$b_1 = \frac{\sum YX_1}{\sum X_1^2} = \frac{10.01}{16} = 0.626$$

$$b_2 = \frac{\sum YX_2}{\sum X_2^2} = \frac{156.09}{16} = 9.755$$

$$b_3 = \frac{\sum YX_1 X_2}{\sum X_1^2 X_2^2} = \frac{-0.69}{8} = -0.086$$

y un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas:

$$\sum Y = \sum Nb_0 + b_4 \sum X_1^2 + b_5 \sum X_2^2$$

$$\sum YX_1^2 = b_0 \sum X_1^2 + b_4 \sum X_1^4 + b_5 \sum X_1^2 X_2^2$$

$$\sum YX_2^2 = b_0 \sum X_2^2 + b_4 \sum X_1^2 X_2^2 + b_5 \sum X_2^4$$

que sustituyendo valores queda:

$$1325.64 = 18 b_0 + 16 b_4 + 16 b_5$$

$$1168.05 = 16 b_0 + 24 b_4 + 8 b_5$$

$$1200.29 = 16 b_0 + 8 b_4 + 24 b_5$$

resolviendo encontramos:

$$b_0 = 70.735$$

$$b_4 = 0.630$$

$$b_5 = 2.645$$

finalmente la función queda determinada como:

$$Y = 70.735 + 0.626X_1 + 9.755X_2 - 0.086X_1X_2 + 0.630X_1^2 + 2.645X_2^2$$

Derivando parcialmente la función con respecto a cada una de las variables e igualando a cero, obtenemos un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, que resolviendo, dan finalmente, el punto crítico de la función.

$$\frac{\delta Y}{\delta X_1} = 0.626 - 0.086X_2 + 1.26X_1 = 0$$

$$\frac{\delta Y}{\delta X_2} = 9.755 - 0.086X_1 + 5.29X_2 = 0$$

$$X_1 = -0.6234$$

$$X_2 = -1.854$$

descodificando estos valores:

$$P_{H_2O} = (-0.6234)(10) + 65$$

$$P_{CaO} = (-1.854)(50) + 375$$

$$P_{H_2O} = 58.77\% \text{ en peso } H_2O$$

$$P_{CaO} = 282.30\% \text{ en peso } CaO$$

sustituyendo los valores de X_1 y X_2 en la función encontrada tenemos:

$$Y = 70.735 + (0.626)(-0.6234) + (9.755)(-1.854) - (0.086)(-0.6234)(-1.854) + (0.630)(-0.6234)^2 + (2.645)(-1.854)^2$$

$$Y = 61.49\% \text{ DE GRASAS Y ACEITES ESTABILIZADA.}$$

Para determinar si este punto es un máximo, un mínimo ó un punto de inflexión, se evalúa la matriz de Hess para la función.

$$H = \begin{bmatrix} \frac{\delta^2 Y}{\delta X_1^2} & \frac{\delta^2 Y}{\delta X_1 X_2} \\ \frac{\delta^2 Y}{\delta X_1 X_2} & \frac{\delta^2 Y}{\delta X_2^2} \end{bmatrix}$$

$$\frac{\delta^2 Y}{\delta X_1^2} = 1.26$$

$$\frac{\delta^2 Y}{\delta X_2^2} = 5.29$$

$$\frac{\delta^2 Y}{\delta X_1 X_2} = -0.086$$

$$H = \begin{bmatrix} 1.26 & -0.086 \\ -0.086 & 5.29 \end{bmatrix}$$

$$H = 6.6654 - 0.0074 = 6.658$$

El valor positivo obtenido por esta matriz, indica que se trata de una colina invertida, ya que la segunda derivada

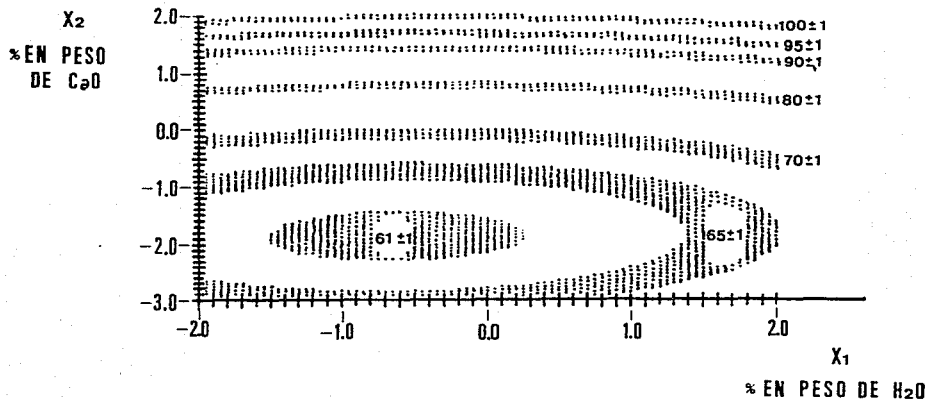
$$\frac{\delta^2 y}{\delta x_1}$$

al ser positiva indica un mínimo y la matriz de Hess, también positiva, indica la forma de una colina.

Resulta conveniente entonces, estudiar la gráfica de esta función, para observar en que región se encuentra localizado él o los puntos máximos para la misma.

La gráfica de la superficie de respuesta se presenta a continuación en la figura 4.3.1.

FIGURA 4.3.1 GRÁFICA DE LA SUPERFICIE DE RESPUESTA



DISCUSIÓN DE RESULTADOS

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Trás la observación directa de la gráfica, se detecta una amplia región de alto rendimiento en:

X_1 = DESDE -2.0 a 2.0 DESDE 45% a 85% de H_2O

Y

X_2 = ENTRE 1.5 y 2.0 ENTRE 450% y 475% de CaO

Esto se constató numéricamente, como puede verse en la siguiente tabla:

	$X_1 = -2$	$X_1 = 2$
X_2	Y	Y
2.0	102.44	104.25
1.5	92.84	94.83
1.0	84.58	86.74
0.5	77.63	79.95
-0.0	72.003	74.51
-0.5	67.01	70.38
-1.0	64.72	67.57
-1.5	63.06	66.08
-2.0	62.73	65.92

La región que se menciona, se encuentra en la gráfica delimitada entre las líneas de $Y = 95$ y $Y = 100$, que corresponden a los dos primeros renglones de valores de la

tabla.

Con la finalidad de observar las diferencias entre las pruebas experimentales y el comportamiento de la función, se efectuó la evaluación del error medio.

$$Y = 70.735 + 0.626X_1 + 9.755X_2 - 0.086 X_1X_2 + 0.630 X_1^2 + 2.645X_2^2$$

X ₁	X ₂	Y _{exp.}	Y _{calc.}	DIFERENCIA	DIFER.CUAD.
0	0	70.735	70.735	0.00	0.00
1	1	85.60	84.305	1.295	1.677
-1	1	84.615	83.225	1.39	1.932
-1	-1	64.445	63.543	0.902	0.814
1	-1	65.75	64.967	0.783	0.613
$\sqrt{2}$	0	71.85	72.880	-1.03	1.061
0	$\sqrt{2}$	88.38	89.820	-1.44	2.074
$-\sqrt{2}$	0	69.945	71.109	-1.164	1.355
0	$-\sqrt{2}$	61.475	62.229	-0.754	0.569

Σ 10.095
 ERROR MEDIO CUAD. 1.1217
 ERROR MEDIO 1.059

Al encontrarse una diferencia del orden de ± 1.06 , podemos afirmar que la función es significativamente confiable para deducir de ella la región donde se observan las condiciones más recomendables para efectuar el tratamiento, de forma tal, que logre degradarse más del 95% de contenido de grasas y aceites del sedimento y cumplir así, con la Norma Técnica Ecológica NTE - CRP - 001/88, que marca "que un residuo es peligroso si contiene más del 5% de aceites".

COMENTARIOS

COMENTARIOS

Al desarrollar este trabajo se ha pretendido fundamentalmente, mostrar a grandes rasgos el marco legal que en materia de Protección Ecológica rige a nuestro País. Los lineamientos que se han establecido, contemplan la protección de los tres elementos vitales para la existencia y desarrollo de la raza humana: aire, agua, suelo.

Dentro de la empresa Petróleos Mexicanos, se han implementado sistemas de control tendientes a abatir la contaminación de los tres elementos mencionados y el abordar el tema de tratamiento para residuos aceitosos, obedece a que, dentro de las actividades petroleras que tienen lugar en la zona Pacífico Norte, una de las problemáticas más relevantes en materia ambiental que puede observarse es precisamente la generación de lodos o residuos peligrosos.

El tratamiento de estos sedimentos con Oxido de Calcio, se ha efectuado de forma netamente empírica y no está sistematizado en todas las instalaciones, de hecho, el llevarlo a la práctica para estabilizar volúmenes muy grandes de lodos (del orden de los 100 m³ cúbicos), puede llegar a constituirse una tarea complicada, además que se obtiene un residuo que, aunque no presenta ya características de peligrosidad, de acuerdo a la Norma, NTE-CRP-002/88, ha aumentado en dos, tres o más veces su volumen, por lo que se continúan buscando métodos que resulten más prácticos, que sean efectivos y que no presenten un fuerte impacto en la

economía.

Toda vez que ha sido necesario aplicar este tratamiento, la proporción adecuada de residuo - agua - óxido de calcio, se determina con dos o tres pruebas de laboratorio, que dan por resultado en la mayoría de los casos, se utilice una concentración sobrada de óxido de calcio; y aunque el residuo final no se constituye como un contaminante, el proceso en sí no puede considerarse cómo óptimo para el caso que se trate.

La optimización mediante un procedimiento estadístico como la efectuada para este trabajo, muestra que no es necesario invertir demasiado tiempo y costo para el desarrollo de las pruebas en forma sistemática, logrando por resultado que la proporción que se busca sea, por supuesto, la más económica, que permita una estabilización de los aceites hasta una condición de NO peligrosidad.

Se ha tratado de demostrar cómo en un solo aspecto de la actividad petrolera, como es la operación de una planta de almacenamiento y distribución, se presentan problemas ambientales que deben ser resueltos y atacados de acuerdo a la normatividad.

Así pues, dentro de la industria del petróleo y dentro de la industria en general, cuando las operaciones normales estén ocasionando contaminación, siempre hay un apartado de la ley que contemplará la corrección del problema.

Por tanto, no debe olvidarse dentro del trabajo del

Ingeniero Químico, que al desarrollar un proceso, además de buscar eficiencia, economía y rapidez, también debe proyectarse para que no se produzcan impactos negativos al medio ambiente.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Gráficamente, las regiones de $Y=95$ y $Y=100$ corresponden a líneas casi rectas horizontales, que van desde -2.0 hasta 2.0 en X_1 , ó sea desde un 45% hasta 85% en peso de agua y de 1.5 a 1.8 en X_2 ó lo que es lo mismo, de 455 a 465% en peso de CaO .

Sobre la región de $Y=95\%$, si se toman valores bajos de X_1 , tendría que aumentarse ligeramente el valor para X_2 , y como, después de todo, económicamente es mejor aumentar la proporción de agua que de Óxido de Calcio, lo más conveniente es trabajar en el extremo derecho de la gráfica, o sea, en $X_1 = 2.0$.

De lo anterior se establece que para este caso, las condiciones idóneas para aplicar el tratamiento son:

$$\begin{array}{l}
 X_1 = 2.0 \quad \longleftrightarrow \quad 85\% \text{ en peso de } \text{H}_2\text{O} \text{ añadida.} \\
 X_2 = 1.6 \quad \longleftrightarrow \quad 455\% \text{ en peso de } \text{CaO} \text{ añadido} \\
 \qquad \qquad \qquad \text{sobre el peso del residuo original} \\
 \text{Tiempo de reacción} = 15 \text{ minutos.}
 \end{array}$$

Se hace la aclaración de que las condiciones se aplican sólo a este caso, porque no todos los sedimentos se obtienen con las mismas características de contenido de aceite y humedad.

Si un sedimento proveniente de un tanque de almacenamiento de producto como Diesel, Tractomex o Gasolina Magna SIN, se observa en condiciones aproximadamente

similares a las de este estudio, sí podría aplicarse el procedimiento aquí descrito, pero de no ser así, partiendo del origen propuesto por el método Simplex, sólo tendrían que desarrollarse las ocho pruebas del método de Superficie de respuesta cuadrática.

Como una aclaración final, este tratamiento NO es aplicable a los sedimentos provenientes de tanques que almacenan gasolina Nova, pues éstos contienen Tetraetilo de Plomo como contaminante adicional y debe efectuarse un tratamiento diferente para eliminarlo o estabilizarlo.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- BARRIOS, SALVADOR.
OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE FIBRA A PARTIR DE LA
PENCA DEL AGAVE TEQUILANA POR MEDIO DEL MÉTODO
DE SUPERFICIE DE RESPUESTAS.
Tesis U.A.G. 1982.

- 2.- CEAC.
PERFIL AMBIENTAL DE PETRÓLEOS MEXICANOS 1982-1988.
Cultura Ecológica A.C. México, 1988.

- 3.- HINES, WILLIAM W. Y MONTGOMERY, DOUGLAS C.
PROBABILIDAD Y ESTADÍSTICA PARA INGENIERÍA Y
ADMINISTRACIÓN.
Editorial. CECSA. México, 1988.

- 4.- LLANOS LÓPEZ JOSE HUMBERTO
OBTENCIÓN DE PULPA DE CELULOSA A PARTIR DE LA PENCA
DEL AGAVE TEQUILANA.
Tesis U.A.G. 1983.

- 5.- MONTGOMERY, DOUGLAS C.
DISEÑO Y ANÁLISIS DE EXPERIMENTOS.
Grupo Editorial IBEROAMERICANA. México, 1991.

6.- PEMEX.

BREVIARIO DE TÉRMINOS Y CONCEPTOS SOBRE ECOLOGÍA Y
PROTECCIÓN AMBIENTAL.

Gerencia de Protección Ambiental, Subdirección
Técnica Administrativa, Petróleos Mexicanos.
México, 1991.

7.- PEMEX.

BIODEGRADACIÓN MICROBIANA DEL PETRÓLEO EN
ECOSISTEMAS ACUÁTICOS.

Gerencia de Coordinación y Control de Protección
Ambiental, Subdirección Técnico Administrativa,
Petróleos Mexicanos, 1988.

8.- PODER LEGISLATIVO.

LEY GENERAL DEL EQUILIBRIO ECOLÓGICO Y LA
PROTECCIÓN AL AMBIENTE.

Editorial PORRUA: México, 1990.

APÉNDICE 1

APÉNDICE I

TÍTULO PRIMERO.- Se contemplan básicamente disposiciones generales y consta de 5 capítulos, abarcando los primeros 43 artículos de la Ley, en los que se establecen los lineamientos básicos.

- Normas preliminares.
- Concurrencia entre la Federación, las entidades federativas y los municipios.
- Atribuciones de la Secretaría y coordinación entre las dependencias y entidades de la administración pública federal.
- Política ecológica.
- Instrumentos de la Política ecológica.

TÍTULO SEGUNDO.- En este capítulo se enmarca todo lo relativo a las Areas Naturales Protegidas y consta de 3 capítulos que van desde el Artículo 44 al 87 de la Ley. Estos capítulos hacen mención a lo siguiente:

- Categorías, declaratorias y ordenamiento de áreas naturales protegidas.
- Sistema Nacional de Areas Naturales Protegidas.
- Flora y Fauna silvestres y acuáticas.

TÍTULO TERCERO.— Se establecen los lineamientos para el aprovechamiento racional de los elementos naturales; el tema es tratado en 3 capítulos comprendidos desde el Artículo 88 al 109 de la Ley, observándose en ellos lo siguiente:

- Aprovechamiento racional del agua y los ecosistemas acuáticos.

- Aprovechamiento racional del suelo y sus recursos.

- Efectos de la exploración y explotación de los recursos no renovables en el equilibrio ecológico.

TÍTULO CUARTO.— Relativo a la Protección del Ambiente, este título consta de 7 capítulos que van del Artículo 110 al 156 de la Ley, a continuación, una descripción de ellos:

- Prevención y control de la contaminación del agua y de la atmósfera.

- Prevención y control de la contaminación del agua y de los ecosistemas acuáticos.

- Prevención y control de la contaminación del suelo.

- **Materiales y Residuos peligrosos.**

- Energía Nuclear.

- Ruido, Vibraciones, Energía Térmica y Lumínica, Olores y Contaminación visual.

TÍTULO QUINTO.— Relativo a la participación social, consta de un capítulo único que comprende los Artículos 157

al 159 y en ellos se establecen procedimientos encaminados a la promoción de acciones ecológicas y la celebración de convenios de protección al ambiente.

TÍTULO SEXTO.- Designado como medidas de Control y de Seguridad, y Sanciones, en este apartado se contemplan, 7 capítulos que van del Artículo 160 al 194, donde se establece lo siguiente:

- Observancia de la Ley.
- Inspección y vigilancia.
- Medidas de Seguridad.
- Sanciones Administrativas.
- Recurso de Inconformidad.
- De los delitos de orden federal.
- Denuncia popular.

Los instrumentos de aplicación de la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente se encuentran asentados en 4 reglamentos, los cuales se nombran a continuación:

1.- Reglamento de la Ley del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en Materia de Impacto Ambiental; publicado el 7 de junio de 1988, entrando en vigor al día siguiente.

2.- Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera; publicado el 25 de noviembre de 1988, entrando en vigor al día siguiente de su publicación y comprende 52 artículos, contenidos en 5 capítulos.

3.- Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en materia de Residuos Peligrosos; publicado el 25 de noviembre de 1988, entrando en vigor al día siguiente de su publicación y comprende 63 artículos, contenidos en 5 capítulos.

4.- Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente para la Prevención y Control de la Contaminación Generada por vehículos automotores que circulan en el Distrito Federal y los

municipios de la zona conurbada. publicado por el Departamento del Distrito Federal el 25 de noviembre de 1988, entrando en vigor al día siguiente y comprende 45 artículos, contenidos en 4 capítulos.

Dentro del marco legal de la Legislación Ambiental, cabe señalar que a la fecha continúan vigentes 2 Reglamentos y la Ley de Aguas Nacionales.

- Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación de las Aguas, emitido por la Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos el 29 de marzo de 1973. Correspondiendo actualmente su aplicación a la Comisión Nacional del Agua.

- Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación originada por la emisión de Ruido; emitido por la Secretaría de Salubridad y Asistencia el 29 de noviembre de 1982 y publicado en el Diario Oficial el 6 de diciembre del mismo año. Actualmente su aplicación le compete a la Secretaría de Desarrollo Social.

- Ley Federal de Aguas; emitida por la Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos el 27 de noviembre de 1992 y publicada en el Diario Oficial de la Federación el 10. de diciembre del mismo año, siendo competencia de la Comisión Nacional del Agua su observancia y aplicación.

Cabe hacer mención que para los efectos de aplicación de la normatividad, la propia Ley, contempla en su Título I, Capítulo V, Sección VI, Artículo 36, la expedición de Normas Técnicas Ecológicas, que definen los procedimientos a seguir para la observación de los lineamientos en todo el ámbito de la Ley.

Para el objetivo de este trabajo, es menester resaltar el marco legal vigente en lo que concierne a los residuos peligrosos, específicamente, la Ley, su Reglamento y las Normas Técnicas Ecológicas emitidas para el control de los mencionados residuos.

La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, contempla dentro del Título Cuarto, denominado "Protección al Ambiente", en el Capítulo V, denotado como "Materiales y Residuos Peligrosos", los artículos comprendidos del 150 al 153, en los que se asientan los fundamentos para su tratamiento, manejo y disposición final, además de designar a las entidades federales que habrán de encargarse de vigilar la aplicación de los ordenamientos.

Las Normas Técnicas Ecológicas y el Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en materia de Residuos Peligrosos, constituyen los instrumentos de los que se vale la Ley para definir sistemáticamente los procedimientos legales y de control para cada situación individual que se presente en los

procesos de extracción, beneficio, transformación, producción, consumo, utilización y de servicio en los que se generen residuos.

A continuación, se mencionan las Normas Técnicas Ecológicas expedidas para normar los procedimientos de determinación, caracterización, análisis y confinamiento de residuos peligrosos.

NTE - CRP - 001/88

Que establece los criterios para la determinación de residuos peligrosos y el listado de los mismos.

Se publicó en el Diario Oficial de la Federación el día 6 de junio de 1988.

NTE - CRP - 002/88

Que establece los procedimientos para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar la toxicidad, al ambiente, de un residuo.

Se publicó en el Diario Oficial de la Federación el día 14 de diciembre de 1988.

NTE - CRP - 003/88

Que establece el procedimiento para determinar la incompatibilidad entre dos ó más de los residuos considerados como peligrosos por la Norma Técnica Ecológica NTE- CRP- 002/88.

Se publicó en el Diario Oficial de la Federación el día

14 de diciembre de 1988.

NTE - CRP - 008/88

Que establece los requisitos que deben reunir los sitios destinados al confinamiento controlado de los residuos peligrosos, excepto de los radiactivos.

Se publicó en el Diario Oficial de la Federación el día 6 de junio de 1988.

NTE - CRP - 009/89

Que establece los requisitos para el diseño y construcción de las obras complementarias de un confinamiento controlado para residuos peligrosos.

Se publicó en el Diario Oficial de la Federación el día 8 de septiembre de 1989.

NTE - CRP - 010/88

Que establece los requisitos que deben observarse para el diseño, construcción y operación de celdas de confinamiento controlado para residuos peligrosos determinados por la Norma Técnica Ecológica NTE-CRP-001/88.

Se publicó en el Diario Oficial de la Federación el día 14 de diciembre de 1988.

APÉNDICE 2

APÉNDICE II

Determinación matemática de los coeficientes de regresión.

La ecuación de superficie de respuesta es:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_1X_2 + b_4X_1^2 + b_5X_2^2 \pm E$$

Para la determinación de los coeficientes, se hace uso de un método que minimiza el error entre la variable respuesta teórica "Y" y la variable respuesta experimental "Y₀".

$$\text{error} = (Y_0 - Y)$$

se pretende que:

$$E = \sum (Y_0 - Y)^2 = \text{mínimo}$$

sustituyendo el valor de Y;

$$E = \sum [Y_0 - (b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_1 X_2 + b_4 X_1^2 + b_5 X_2^2)]^2$$

se deriva el error con respecto a cada uno de los coeficientes y se iguala a cero:

$$\frac{\delta E}{\delta b_0} = 2 \sum (Y - b_0 - b_1 X_1 - b_2 X_2 - b_3 X_1 X_2 - b_4 X_1^2 - b_5 X_2^2)(-1) = 0$$

$$\frac{\delta E}{\delta b_1} = 2 \sum (Y - b_0 - b_1 X_1 - b_2 X_2 - b_3 X_1 X_2 - b_4 X_1^2 - b_5 X_2^2)(-X_1) = 0$$

$$\frac{\delta E}{\delta b_2} = 2 \sum (Y - b_0 - b_1 X_1 - b_2 X_2 - b_3 X_1 X_2 - b_4 X_1^2 - b_5 X_2^2)(-X_2) = 0$$

$$\frac{\delta E}{\delta b_3} = 2 \sum (Y - b_0 - b_1 X_1 - b_2 X_2 - b_3 X_1 X_2 - b_4 X_1^2 - b_5 X_2^2) (-X_1 X_2) = 0$$

$$\frac{\delta E}{\delta b_4} = 2 \sum (Y - b_0 - b_1 X_1 - b_2 X_2 - b_3 X_1 X_2 - b_4 X_1^2 - b_5 X_2^2) (-X_1^2) = 0$$

$$\frac{\delta E}{\delta b_5} = 2 \sum (Y - b_0 - b_1 X_1 - b_2 X_2 - b_3 X_1 X_2 - b_4 X_1^2 - b_5 X_2^2) (-X_2^2) = 0$$

resolviendo se tienen seis ecuaciones:

$$\sum Y_0 = N b_0 + b_1 \sum X_1 + b_2 \sum X_2 + b_3 \sum X_1 X_2 + b_4 \sum X_1^2 + b_5 \sum X_2^2$$

$$\sum Y_0 X_1 = b_0 \sum X_1 + b_1 \sum X_1^2 + b_2 \sum X_1 X_2 + b_3 \sum X_1^2 X_2 + b_4 \sum X_1^3 + b_5 \sum X_1 X_2^2$$

$$\sum Y_0 X_2 = b_0 \sum X_2 + b_1 \sum X_1 X_2 + b_2 \sum X_2^2 + b_3 \sum X_1 X_2^2 + b_4 \sum X_1^2 X_2 + b_5 \sum X_2^3$$

$$\sum Y_0 X_1 X_2 = b_0 \sum X_1 X_2 + b_1 \sum X_1^2 X_2 + b_2 \sum X_1 X_2^2 + b_3 \sum X_1^2 X_2^2 + b_4 \sum X_1^3 X_2 + b_5 \sum X_1 X_2^3$$

$$\sum Y X_1^2 = b_0 \sum X_1^2 + b_1 \sum X_1^3 + b_2 \sum X_1^2 X_2 + b_3 \sum X_1^3 X_2 + b_4 \sum X_1^4 + b_5 \sum X_1^2 X_2^2$$

$$\sum Y X_2^2 = b_0 \sum X_2^2 + b_1 \sum X_1 X_2^2 + b_2 \sum X_2^3 + b_3 \sum X_1 X_2^3 + b_4 \sum X_1^2 X_2^2 + b_5 \sum X_2^4$$

haciendo operaciones y eliminando los términos que son igual a cero, queda:

$$\sum Y_0 = N b_0 + b_4 \sum X_1^2 + b_5 \sum X_2^2$$

$$\sum Y_0 X_1 = b_1 \sum X_1^2$$

$$\sum Y_0 X_2 = b_2 \sum X_2^2$$

$$\sum Y_0 X_1 X_2 = b_3 \sum X_1^2 X_2^2$$

$$\sum Y_0 X_1^2 = b_0 \sum X_1^2 + b_4 \sum X_1^4 + b_5 \sum X_1^2 X_2^2$$

$$\sum Y_0 X_2^2 = b_0 \sum X_2^2 + b_4 \sum X_1^2 X_2^2 + b_5 \sum X_2^4$$

despejando queda:

$$b_1 = \frac{\sum Y_0 X_1}{\sum X_1^2} \qquad b_3 = \frac{\sum Y_0 X_1 X_2}{\sum X_1^2 X_2^2}$$

$$b_2 = \frac{\sum Y_0 X_2}{\sum X_2^2}$$

y un sistema de 3 ecuaciones con 3 incógnitas:

$$\sum Y_0 = Nb_0 + b_4 \sum X_1^2 + b_5 \sum X_2^2$$

$$\sum Y_0 X_1^2 = b_0 \sum X_1^2 + b_4 \sum X_1^4 + b_5 \sum X_1^2 X_2^2$$

$$\sum Y_0 X_2^2 = b_0 \sum X_2^2 + b_4 \sum X_1^2 X_2^2 + b_5 \sum X_2^4$$

APÉNDICE 3

APÉNDICE III

DETERMINACIÓN DE GRASAS Y ACEITES

TRANSCRIPCIÓN DE LA NORMA OFICIAL MEXICANA. NOM-AA-5-1980.
"ANÁLISIS DE AGUAS. DETERMINACIÓN DE GRASAS Y ACEITES".
(ESTA NORMA CANCELA A LA NOM-AA-5-1973). PUBLICADA EN EL
DIARIO OFICIAL EL 8 DE AGOSTO DE 1980.

1.- OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN.

Esta Norma Oficial establece el método para determinar el contenido de grasas y aceites en aguas potables, superficiales o subterráneas, de desechos domésticos o industriales y salinas. El método es recomendable dentro de un intervalo de 5 a 1000 mg/dm cúbico (mg/l) de materia extractable.

2.- REFERENCIAS.

La presente Norma se complementa con las siguientes Normas Oficiales Mexicanas en vigor:

NOM-Z-1 "Sistema general de unidades de medida.
Sistema (SI) de unidades".

NOM-BB-14 "Clasificación y tamaños nominales para utensilios de vidrio usados en el laboratorio".

NOM-AA-3 "Aguas residuales. Muestreo".

3.- RESUMEN DEL MÉTODO.

El método consiste en acidificar una muestra para extraer las grasas y aceites en solución, la grasa es entonces separada por filtración y extraída con un solvente con ayuda del aparato Soxhlet, posteriormente se evapora el solvente y se cuantifica gravimétricamente el material extraído.

4.- DEFINICIONES.

4.1 Agua Residual.

Es el líquido de composición variada proveniente de usos municipal, industrial, comercial, agrícola, pecuario o de cualquier otra índole, ya sea pública o privada y que por tal motivo haya sufrido degradación o alteración en su calidad original.

5.- APARATOS Y EQUIPOS.

5.1 Aparato de extracción Soxhlet.

5.2 Placa de calentamiento, con control de temperatura.

5.3 Bomba de vacío u otra fuente de vacío.

5.4 Estufa eléctrica, capaz de mantener 376 K (103°C).

5.5 Balanza analítica, con precisión de 0.1 mg.

5.6 Estufa de vacío con intervalo de 380 a 500 mm de Hg. y control de temperatura.

5.7 Embudo Buchner de 12 cm de diámetro.

5.8 Material común de laboratorio.

6.- REACTIVOS Y MATERIALES.

Los reactivos que se mencionan, deben ser grado analítico. Cuando se hable de agua se debe entender agua destilada.

6.1 Acido clorhídrico concentrado o sulfúrico.

6.2 Suspensión de tierra de diatomáceas-sílice (Hyflo-supercel o equivalente); 10 g/dm cúbico (g/l) de agua.

6.3 Hexano normal con punto de ebullición de 342 K (69°C) ó freón (1,1,2 tricloro-1,2,2 trifluoretano) de punto de ebullición de 320.5 K (47.5°C).

6.4 Cartuchos de extracción (thimbles).

6.5 Papel filtro de poro medio y de 11cm de diámetro.

6.6 Discos de tela de muselina de 11cm de diámetro.

7.- MUESTREO Y ALMACENAMIENTO.

7.1 Es muy importante cuidar que la muestra sea representativa, ya que las características de las grasas y aceites es agruparse en las superficies de los cuerpos de agua, formando natas en determinadas zonas. El muestreo se hace con frascos de vidrio de boca ancha, de un litro de capacidad, es conveniente llenar bien el frasco.

En caso de grasas y aceites flotantes, la muestra se toma únicamente de la película superficial del agua.

En caso de aceites emulsionados, la muestra se toma de 20 a 30 cm. de profundidad, cuando no haya mucha turbulencia para asegurar una mayor representatividad.

7.2 Mantener preservada la muestra a un pH de 2 ó menor con la adición de 5 cm cúbicos (ml) de HCl concentrado y en refrigeración a 277 K (4°C), se recomienda no almacenarla más de 24 horas.

8.- PROCEDIMIENTO.

8.1 Si la muestra no viene preservada, acidificar como se indica en el inciso 7.2.

8.2 Preparar un filtro con el disco de tela de muselina sobreponiéndole el disco de papel filtro, colocar en el embudo Buchner, humedecer la tela y el papel.

8.3 Con ayuda del vacío, pasar aproximadamente 100 cm cúbicos (ml) de la suspensión de tierras de diatomáceas (hasta la saturación de los poros); se lava con un decímetro cúbico (litro) ó menos de agua y aplicar el vacío hasta que toda el agua haya sido filtrada.

8.4 Pasar la muestra acidificada a través del filtro preparado. Aplicar el vacío hasta que toda el agua haya sido filtrada, recibiendo en un matraz Kitazato de 2 decímetros cúbicos (l)

8.5 Con una pinza transferir a un cartucho de extracción el papel filtro y el material adherido al disco de tela. Limpiar las caras y el fondo del recipiente colector, la tapa, y el embudo Buchner con pedazos de papel

filtro remojado en el solvente que se va a usar teniendo cuidado de transferir todas las capas de grasa formadas, y de recoger todo el material sólido, agregando los pedazos de papel filtro dentro del cartucho de extracción, evitando el manejo manual.

8.6 El filtro del Kitazato es medido con una probeta para cuantificar el volumen de muestra.

8.7 Colocar los cartuchos de extracción en vasos de precipitados, llevar a sequedad en una estufa eléctrica a 376 K (103°C) durante 30 minutos, colocar el cartucho en el aparato de extracción Soxhlet, con el matraz al cual previamente se le ha determinado su masa.

NOTA: Identificar el número de muestras en el vaso de precipitado pero nunca marcar el cartucho.

8.8 Adicionar solvente al matraz hasta la mitad de su capacidad. Colocar 1 cm de altura de algodón en la parte superior del refrigerante. Dejar en reflujo durante 4 horas a partir del primer ciclo de recirculación, controlando las condiciones de temperatura, hasta que de un ciclo cada 3 minutos aproximadamente. Una vez terminado el tiempo de reflujo vaciar y escurrir el solvente que queda en el extractor al matraz.

8.9 Evaporar el solvente en baño María a 358 K (85°C) y pasar el matraz a la estufa de vacío a una temperatura de 333 K (60°), durante 30 minutos.

8.10 Dejar enfriar el matraz en un desecador durante un

período de 30 minutos y determinar su masa.

8.11 Correr una prueba testigo en las mismas condiciones que se mencionan para una muestra, en los incisos del 8.1 al 8.10.

9.- CALCULOS Y RESULTADOS.

9.1 La cantidad de grasas y aceites se calcula por medio de la siguiente fórmula:

$$\text{mg/dm}^3 \text{ (mg/l) de grasas y aceites} = \frac{(M2 - M1) \times 1000}{V}$$

Donde:

M1 = Masa del matraz vacío a masa constante, en g .

M2 = Masa del matraz con muestra, en g .

V = Volumen de muestra en cm. cúbicos (ml).

NOTA: Si la prueba muestra residuo, deberá restarse a la masa de grasa y aceite obtenido.

10.- APÉNDICE.

10.1 Observaciones.

10.1.1 Las muestras no deben preservarse con cloroformo o benzoato de sodio cuando se vayan a hacer

determinaciones de grasa.

10.1.2 Es preferible usar el triclorotrifluoretano en virtud de que no es inflamable.

10.1.3 Se recomienda no usar muestras compuestas, para la determinación.

10.2 Bibliografía.

10.2.1 NOM - R -50 - 1977 Norma Oficial Mexicana "Guía para la Redacción, Estructuración y Presentación de las Normas Oficiales Mexicanas".

10.2.2 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Health Association. American Water Works Association, y Water Pollution Control Federation. 14th. Edition.

10.2.3 British Standard 2690.- 1956. "Methods of Testing Water used in Industry".

10.2.4 Instructivo para la toma y transporte de muestras de agua para análisis físico-químicos y bacteriológicos. 1a. Edición. Dirección General de Usos del Agua y Prevención de la Contaminación .

11.- CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES.

No concuerda con ninguna por no existir Normas Internacionales sobre el tema.

**ESTA TESTS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

ADAPTACIÓN AL MÉTODO

- Si se desea determinar la concentración de grasas y aceites de un material terroso, el procedimiento se sigue del punto 8.8 en adelante.

- El tratamiento preliminar de la muestra consiste en secarla hasta un 0.0% de humedad.

- La muestra seca, se pesa en balanza analítica con exactitud de 0.1mg.

- Se envuelve perfectamente la muestra de peso conocido en papel filtro y se coloca dentro de un cartucho de extracción.

- Se introduce el cartucho en el aparato de extracción Soxhlet siguiendo la técnica, del punto 8.8 en adelante.

- La cantidad de grasas y aceites se calcula por medio de la siguiente fórmula:

$$(g / kg) \text{ DE GRASAS Y ACEITES} = \frac{(P_2 - P_1) \times 1000}{M}$$

- Donde:

P_1 = peso del matraz vacío a peso constante en g.

P_2 = peso del matraz después de reflujo, en g.

M = peso de la muestra analizada.

NOTA: Para determinar el contenido de grasas en la muestra tratada con CaO , no se efectúa el secado de la misma.

APÉNDICE 4

APÉNDICE IV

En el capítulo 3, sección 3.1, se describen los pasos a seguir en el desarrollo de los cálculos para reflejar un nuevo punto.

- El punto menos favorable en los experimentos es el # 1, entonces, para el punto # 5, queda:

$$\bar{X}_1 = \frac{25 + 15 + 15}{3} = 18.33$$

$$2\bar{X}_1 = 36.66$$

$$X_1 = 36.66 - 5 = 31.66$$

$$\bar{X}_2 = \frac{0 + 45 + 15}{3} = 20$$

$$2\bar{X}_2 = 40$$

$$X_2 = 40 - 0 = 40$$

$$\bar{X}_3 = \frac{100 + 100 + 350}{3} = 183.33$$

$$2\bar{X}_3 = 366.66$$

$$X_3 = 366.66 - 100 = 266.66$$

- El siguiente punto a rechazar es el # 2, por lo que el experimento # 6, resulta:

$$\bar{X}_1 = \frac{31.6 + 15 + 15}{3} = 20.5$$

$$2\bar{X}_1 = 41$$

$$X_1 = 41 - 25 = 16$$

$$\bar{X}_2 = \frac{40 + 45 + 15}{3} = 33.33$$

$$2\bar{X}_2 = 66.67$$

$$X_2 = 66.67 - 0 = 66.67$$

$$\bar{X}_3 = \frac{266.6 + 100 + 350}{3} = 238.86$$

$$2\bar{X}_3 = 477.73$$

$$X_3 = 477.73 - 100 = 377.73$$

APÉNDICE 5

APÉNDICE V

TABLA DE SUMATORIAS PARA EL CÁLCULO DE COEFICIENTES DE REGRESION

EXP	X ₁	X ₂	Y	$\sum X_1$	$\sum X_2$	$\sum YX_1$	$\sum YX_2$	$\sum YX_1X_2$	$\sum X_1X_2$	$\sum YX_1$	$\sum YX_2$	$\sum X_1$	$\sum X_2$
1	0	0	70.63	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	+1	+1	85.46	1	1	85.46	85.46	85.46	1	85.46	85.46	1	1
3	-1	+1	84.88	1	1	-84.88	84.88	-84.88	1	84.88	84.88	1	1
4	-1	-1	64.62	1	1	-64.62	-64.62	64.62	1	64.62	64.62	1	1
5	+1	-1	65.89	1	1	65.89	-65.89	-65.89	1	65.89	65.89	1	1
6	$\sqrt{2}$	0	71.94	2	0	101.74	0	0	0	143.88	0	4	0
7	0	$\sqrt{2}$	88.67	0	2	0	125.40	0	0	0	177.34	4	0
8	$\sqrt{2}$	0	69.79	2	0	-98.70	0	0	0	139.58	0	0	4
9	0	$\sqrt{2}$	61.75	0	2	0	-87.33	0	0	0	123.50	0	4
1'	0	0	70.84	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2'	+1	+1	85.74	1	1	85.74	85.74	85.74	1	85.74	85.74	1	1
3'	-1	+1	84.35	1	1	-84.35	84.35	-84.35	1	84.35	84.35	1	1
4'	-1	-1	64.27	1	1	-64.27	-64.27	64.27	1	64.27	64.27	1	1
5'	+1	-1	65.66	1	1	65.66	-65.66	-65.66	1	65.66	65.66	1	1
6'	$\sqrt{2}$	0	71.76	2	0	101.48	0	0	0	143.52	0	4	0
7'	0	$\sqrt{2}$	88.09	0	2	0	124.58	0	0	0	176.18	4	0
8'	$\sqrt{2}$	0	70.10	2	0	-99.14	0	0	0	140.20	0	0	4
9'	0	$\sqrt{2}$	61.20	0	2	0	-86.55	0	0	0	122.40	0	4
Σ	0	0	1325.64	16	16	10.01	156.09	-0.69	8	1168.05	1200.29	24	24

$$\begin{aligned}
 B_0 &= 70.7349 \\
 B_1 &= 0.6261 \\
 B_2 &= 9.7555 \\
 B_3 &= -0.08625 \\
 B_4 &= 0.6303 \\
 B_5 &= 2.6454
 \end{aligned}$$