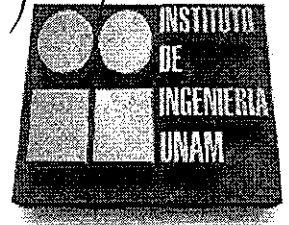


01177



2

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN INGENIERÍA  
INGENIERÍA AMBIENTAL**

**"ESTUDIO DEL PROCESO DE OXIDACIÓN CON OZONO Y FENTON  
COMO PRETRATAMIENTO DE SOSAS GASTADAS"**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA (AMBIENTAL)**

**P R E S E N T A**

***I.Q. ADRIÁN BARRIOS MARTÍNEZ***

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**DIRECTORA DE TESIS: Dra. Ma. TERESA ORTA LEDESMA**

**Ciudad Universitaria, México 2002.**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México que ha sido la base de mi formación profesional.

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

Al Instituto de Ingeniería por las facilidades durante el desarrollo del proyecto.

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

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

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

A la M. en I. Francisca Irene Soler Anguiano por su apoyo y amistad durante mi estancia en la DEPFI.

A mis amigos y compañeros de la DEPFI y II-UNAM, por su amistad y apoyo durante todo este tiempo.

**CAPITULO 1**

<b>1.1</b>	Resumen	<b>1</b>
<b>1.2</b>	La industria del petróleo y el medio ambiente	<b>3</b>
<b>1.3</b>	Generación de contaminantes originados en el proceso de obtención del petróleo	<b>3</b>
<b>1.4</b>	Justificación	<b>4</b>
<b>1.5</b>	Objetivos	<b>5</b>
<b>1.6</b>	Alcances	<b>6</b>

**CAPITULO 2**

<b>2.1</b>	Antecedentes	<b>7</b>
<b>2.2</b>	Origen de las sosas gastadas	<b>7</b>
<b>2.2.1</b>	Proceso mercox	<b>9</b>
<b>2.2.2</b>	Proceso oximer	<b>11</b>
<b>2.3</b>	Generación	<b>12</b>
<b>2.4</b>	Manejo actual de las sosas gastadas en México	<b>15</b>
<b>2.4.1</b>	Riesgos y toxicidad en el manejo de sosas gastadas	<b>16</b>
<b>2.5</b>	Contexto internacional	<b>19</b>
<b>2.5.1</b>	Métodos de tratamiento	<b>19</b>
<b>2.5.2</b>	Oxidación húmeda con aire	<b>21</b>
<b>2.5.3</b>	Biodegradación de fenoles	<b>22</b>
<b>2.5.4</b>	Teoría del agente fenton como oxidante	<b>22</b>
<b>2.6</b>	Ozono	<b>23</b>
<b>2.6.1</b>	Generalidades del ozono	<b>24</b>
<b>2.6.2</b>	Antecedentes del ozono	<b>25</b>
<b>2.6.3</b>	Generación de ozono	<b>26</b>
<b>2.6.4</b>	Contactores de ozono	<b>27</b>
<b>2.6.5</b>	Destrucción del ozono liberado	<b>28</b>
<b>2.6.6</b>	Consideraciones de seguridad	<b>28</b>
<b>2.6.7</b>	El ozono en el tratamiento de agua	<b>29</b>
<b>2.6.8</b>	Principios de oxidación química	<b>31</b>
<b>2.6.9</b>	Tipos de reacciones de oxidación con ozono	<b>32</b>
<b>2.7</b>	Generación y disposición de lodos en el tratamiento de sosas gastadas	<b>33</b>
<b>2.7.1</b>	Manejo de lodos en el contexto internacional	<b>33</b>
<b>2.7.2</b>	Manejo de lodos en México	<b>34</b>
<b>2.7.3</b>	Importancia del aprovechamiento de biosólidos	<b>34</b>

2.7.4	Aplicación de biosólidos al suelo	35
-------	-----------------------------------	----

### ***CAPITULO 3***

3.0	Metología experimental	38
3.1	Introducción	38
3.2	Caracterización	38
3.3	Proceso de oxidación con $O_3$	39
3.3.2	Proceso de oxidación con fenton	41
3.3.3	Proceso de tratamiento de lodos	42
3.4	Comparación de resultados	44

### ***CAPITULO 4***

4.1	Selección e identificación de la muestra	46
4.2	Caracterización de la muestra	47
4.3	Resultados de las pruebas de tratabilidad mediante ozono	47
4.4	Análisis de los resultados de las pruebas estadísticas aplicadas al proceso de oxidación con ozono	48
4.5	Comparación del tratamiento con ozono contra los resultados del proceso Fenton.	50
4.6	Efecto del pH	51
4.7.1	Resultados de la caracterización y pruebas de tratabilidad de los lodos obtenidos en el proceso Fenton.	54
4.7.2	Resultados del acondicionamiento de lodos	55
4.8	Ventajas y desventajas de ambos procesos	58

### ***CAPITULO 5***

5.1	Conclusiones	60
5.2	Recomendaciones	62

### ***BIBLIOGRAFÍA***

63

### ***ANEXOS***

A1.	Diseño experimental	66
A2.	Resultados de las pruebas de tratabilidad	68
A3.	Análisis de variancia y pruebas de Duncan	80
A4.	Medición de ozono en fase gas y fase líquida	85
A5.	Resistencia específica a la filtración (REF)	93

## 1.1 Resumen

En los últimos años, el desarrollo industrial a causado gran impacto en la sociedad; no solo por los avances científicos y tecnológicos, también en lo que se refiere al incremento de contaminantes. En el caso de la industria petrolera, este es un gran problema, ya que en los procesos de: obtención, refinación y destilación del petróleo, se generan un sin número de desechos y subproductos, que a través del tiempo han venido deteriorando el ambiente.

En este trabajo se estudia la generación y tratamiento de sosas gastadas (*waste caustic*) que debido a su complejidad, son un desecho considerado como residuo peligroso. Se presentan los resultados obtenidos del pretratamiento de estos efluentes para la eliminación de Fenoles Totales (FT) y Demanda Química de Oxígeno (DQO), mediante los procesos de oxidación con ozono y Fenton, y la metodología de tratamiento de los lodos generados en el proceso Fenton.

Al realizar las pruebas de tratabilidad mediante ozono se obtuvieron resultados interesantes en el tratamiento en el cuál se diluye al 10% y baja el pH de la sosa gastada hasta 6 unidades. En este tratamiento se alcanza una remoción de DQO y FT de 99.5 y 95 % respectivamente; aplicando 1809 mg O<sub>3</sub>/L (40.2 mg[O<sub>3</sub>]<sub>gas</sub>/L\*min aplicados durante 45 min.

En el proceso Fenton, se obtienen eficiencias de remoción como DQO Y FT mayores al 95 %, aplicando una dosis de Fe<sup>3+</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 2850 y 8550 mg/L respectivamente, con las mismas condiciones de pH, dilución y tiempo de reacción.

Para ambos procesos existe una dependencia importante del pH obteniendo remociones mas altas a pH ácido(entre 3 y 5). En el caso de Fenoles Totales se obtienen remociones más altas debido a que; por un lado, el proceso Fenton no es

un oxidante selectivo, y por otro lado en el proceso con ozono, primero se llevan a cabo las reacciones de los compuestos de azufre (mercapturos, disulfuros y sulfuros) porque tienen constantes de reacción más altas que los fenoles.

Finalmente la producción de lodos (76 mL/L) del proceso Fenton, demanda la implantación de un tren de tratamiento para ellos, para su correcta disposición en un relleno sanitario, el cuál se llevo a cabo en el laboratorio, reportando los resultados del mismo.

## **1.2 La industria del petróleo y el medio ambiente.**

La industria petrolera para su desarrollo requiere realizar operaciones a gran escala como: refinerías, plataformas, oleoductos, etc. Que sin duda afectan al ambiente. Durante muchos años se han venido debatiendo los efectos de los procesos de obtención y transformación del petróleo en el ambiente, debido a que estos pueden tener secuelas graves al ambiente como: derrames, generación de subproductos, etc. Estos efectos son de gran repercusión para nosotros y las siguientes generaciones.

La industria petrolera hace grandes esfuerzos para reducir al mínimo los efectos negativos al ambiente y cumplir con los reglamentos y normas ambientales establecidos. No obstante, esto no es tarea fácil debido a que las operaciones y los procesos de refinación del petróleo involucran grandes riesgos (derrames, explosiones, emisiones a la atmósfera), además de generar una gran cantidad de subproductos y emplear algunas sustancias tóxicas en sus procesos.

## **1.3 Generación de contaminantes originados en el proceso de obtención del petróleo.**

Particularizando el problema de la generación de contaminantes en los procesos de transformación del crudo, este proyecto se enfoca a la generación de sosas gastadas, y al estudio del proceso de tratamiento de las mismas que son un efluente alcalino residual que se genera en la industria petrolera en distintos procesos de refinación, estos efluentes se caracterizan por su valor alto de pH (entre 12 y 13), color de ámbar a negro, olor muy desagradable y tóxicos, considerándolas como residuos peligrosos de alta toxicidad.

Las sosas gastadas son efluentes utilizados en el proceso de lavado cáustico para la eliminación de contaminantes presentes en los productos obtenidos de la destilación



primaria y otros procesos secundarios de refinación, ya sea aplicando el proceso Merox u Oximer (*Berne, 1995*).

Se caracterizan por su alta concentración de compuestos fenólicos, nafténicos y sulfurosos, clasificándose como sulfídicas y nafténicas.

El tratamiento de estos efluentes, puede ser complicado y costoso para aquellas industrias que generan grandes volúmenes de aguas residuales. Tal es el caso de las refinerías, que en la actualidad se debe preocupar por el tratamiento de sus efluentes residuales, y de los lodos generados en sus procesos de tratamiento.

#### **1.4 Justificación**

Actualmente el manejo de las sosas gastadas en las refinerías mexicanas es un problema ambiental, que debe adecuarse minimizando el impacto ambiental. La refinería Miguel Hidalgo en Tula Hidalgo, opta por incinerar sus residuos lo cuál requiere un consumo energético muy elevado. Esta operación elimina los contaminantes presentes en las sosas gastadas, sin embargo, la falta de control en esta operación puede provocar emisiones al ambiente de NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, que no cumplen con la normatividad.

En los últimos años, debido a los cambios en las políticas ambientales de todo el mundo y al notable deterioro en nuestros recursos naturales, es indispensable contar con sistemas de tratamiento que por un lado eliminen los contaminantes presentes y por otro permitan la reutilización de los recursos en alguna parte del proceso.

En México, las políticas ambientales se han orientado hacia un mayor control sobre las emisiones, forzando a las empresas a contar con un Sistema de Mejoramiento Ambiental a corto plazo. De esta manera, se prevé la protección de los recursos naturales; al mismo tiempo permite a las empresas contar con un certificado de

“Industria Limpia” que le permite competir y tener una mayor aceptación en el mercado mundial.

### **1.5 Objetivos**

El objetivo general de este trabajo, consiste en evaluar los pretratamientos físicoquímicos vía oxidación con ozono y Fenton, a una corriente de sosas gastadas proveniente de la refinería Miguel Hidalgo, considerando abatir los compuestos tóxicos de éstas, considerando el tratamiento de los lodos generados en el proceso Fenton.

Los objetivos particulares son:

- Seleccionar y caracterizar el efluente a tratar del muestreo realizado a la refinería Miguel Hidalgo.
- Realizar pruebas de tratabilidad de los procesos seleccionados, por medio de la aplicación de ozono y Fenton a nivel laboratorio.
- Establecer un diseño experimental que permita evaluar la eficiencia de remoción de las variables de respuesta seleccionadas.
- Analizar los efectos que tienen las variables de respuesta DQO y Fenoles Totales, para el tratamiento con ozono, y comparar con los resultados obtenidos del proceso Fenton.
- Realizar pruebas de tratabilidad para los lodos generados del proceso Fenton.
- Proponer un tratamiento para los lodos generados en los procesos aplicados.
- Analizar las ventajas y desventajas entre los tratamientos aplicados.

## **1.6 Alcances**

De las pruebas de tratabilidad, identificar el tratamiento que mejor resultado arroje en cuanto a la remoción de Fenoles Totales (FT) y Demanda Química de Oxígeno (DQO) como variables de respuesta.

Del tratamiento seleccionado se planea la construcción de una planta piloto, teniendo como mira la aplicación a escala industrial del proceso como pretratamiento.

## **ESTADO DEL ARTE DEL TRATAMIENTO Y DISPOSICIÓN ACTUAL DE LAS CORRIENTES DE SOSAS GASTADAS EN EL CONTEXTO INTERNACIONAL.**

### **2.1. ANTECEDENTES**

La mayoría de las refinerías de petróleo se enfrentan a graves problemas, en lo que se refiere a la generación de impurezas cuya presencia en sus productos destilados hace necesario aplicar procesos para su depuración. En los procesos de destilación primaria estas impurezas son ácidos nafténicos y cresílicos. La eliminación de estos compuestos se realiza por depuración alcalina. Otras impurezas son los compuestos sulfurosos que tienen alta actividad corrosiva, como el sulfuro de hidrógeno y algunos mercapturos inferiores; estos se encuentran en las fracciones separadas de la destilación primaria así como de los productos de la desintegración catalítica, térmica, coquización y otros procedimientos secundarios.

Durante su tratamiento con soluciones cáusticas, se extraen los indeseables compuestos de azufre como son los corrosivos mercaptanos y los ácidos cresílicos. En la industria del petróleo ácidos cresílicos, es el nombre que generalmente se usa para referirse en general a los fenoles y compuestos relacionados que se encuentran en el petróleo crudo, o que son formados durante el proceso de craqueo catalítico.

### **2.2 ORIGEN DE LAS SOSAS GASTADAS.**

Los compuestos fenólicos y azufrados son los principales constituyentes de los desechos generados en la industria petroquímica, en la producción de coke y en la refinación de crudo (*Peterson, 1975*). Entre estos desechos se encuentran las sosas gastadas, las cuales pueden alcanzar altas concentraciones de compuestos fenólicos (5-8 g/L) forzando a las refinerías a utilizar mejores técnicas de tratamiento.

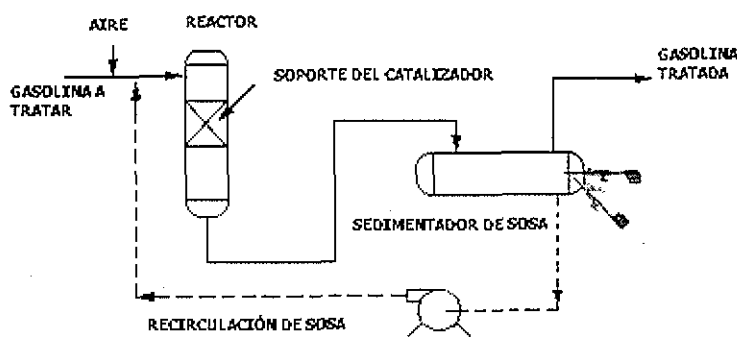
Las sosas gastadas son efluentes residuales altamente alcalinos (pH entre 12 y 13) y se caracterizan principalmente por contar con una coloración ambar a negro, un olor

muy desagradable y una alta toxicidad. Debido a sus características, estas se clasifican dentro de las refinerías como residuos peligrosos.

Los procesos de tratamiento de sosas gastadas se dividen en regenerativos y no regenerativos. Los procesos regenerativos utilizan soluciones de aminas y se aplican solo a gases gastados. Los procesos no regenerativos utilizan soluciones de sosa gastada en combinación con oxidación con aire. Los procesos regenerativos generan tres tipos de sosas gastadas, que son:

- Gastado preliminar sólo por sosa.
- Endulzamiento MEROX o endulzado catalítico en el cual se lleva a cabo la oxidación de Mercapturos RSH a disulfuros RSSR (fig.2.2.1).
- Extracción MEROX ó extracción catalítica, donde se extraen disulfuros de las gasolinas tratadas (fig. 2.2.2).

Las sosas gastadas producidas en una refinería se originan en algunos de los procesos de desulfuración; son efluentes utilizados en los procesos Merox y Oximer de las refinerías para el lavado cáustico de gasolinas, turbosinas y diesel con el fin de eliminar algunos contaminantes tales como el azufre (en forma de Sulfuros), compuestos fenólicos y derivados de estos.



**FIGURA 2.2.1.** Proceso MEROX endulzado catalítico.

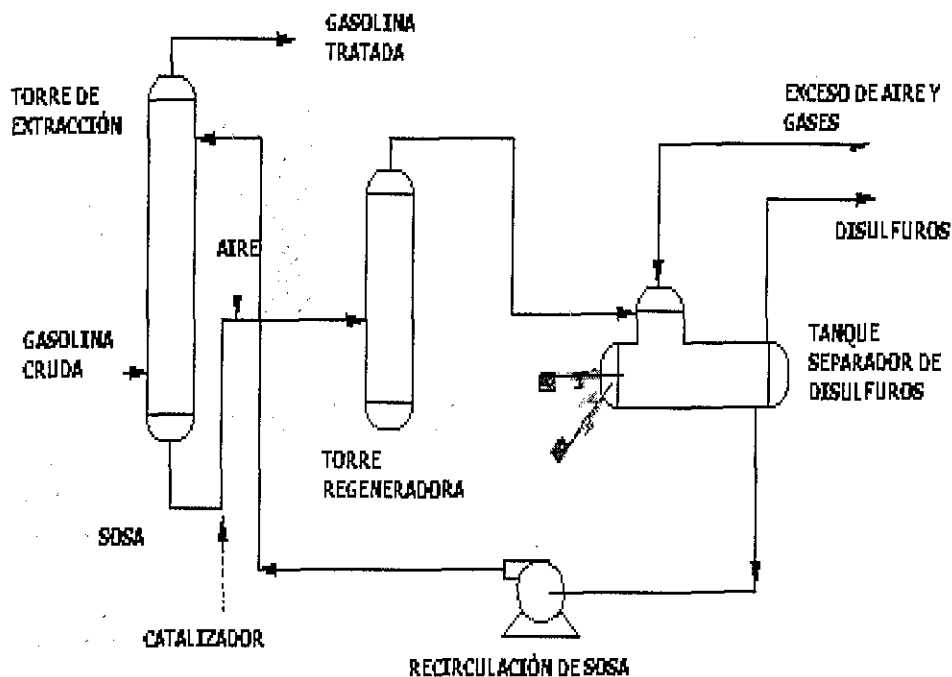
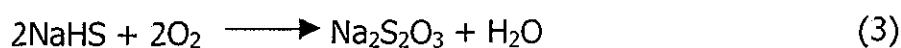
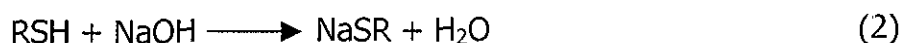
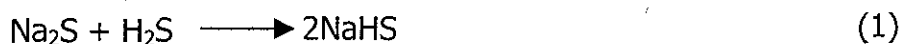
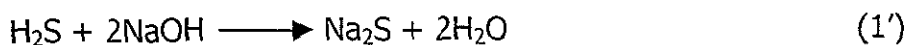


FIGURA 2.2.2. Proceso MEROX extracción catalítica

### 2.2.1 PROCESO MEROX

En este proceso se lleva a cabo una oxidación suave en frío de los mercaptanos (RSH) a disulfuros con aire, en un ambiente alcalino catalizado por un agente quelante como sales de cobalto (*Kalichevsky, 1956*).

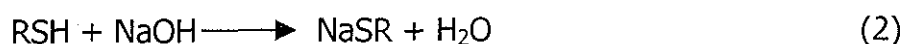
En estos procesos se llevan a cabo cuatro principales reacciones, las primeras dos evitan o reducen el uso de reactivos caros:



Esta serie de reacciones permite la oxidación de los mercaptanos a disulfuros. Los mercaptanos están presentes en concentraciones altas en las gasolinas ligeras y en bajas concentraciones en los gasoleos, donde prevalecen más los disulfuros (*Berne, 1995*).

Estas reacciones se llevan a cabo en una disolución alcalina, como hidróxido de potasio ó hidróxido de sodio, debido a que los mercaptanos de bajo peso molecular son solubles en disoluciones cáusticas (*Bermudez, 1998*).

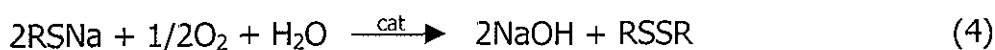
Al estar en contacto las sosas gastadas con la disolución cáustica se lleva a cabo la reacción (2):



Donde se tiene la formación de los mercapturos de sodio, en este caso la extracción de los mercapturos se favorece por:

- a) Baja temperatura
- b) Incremento en el flujo de sosa
- c) Mayor concentración de sosa (14.33%,p/p)
- d) Presencia de aceites ácidos

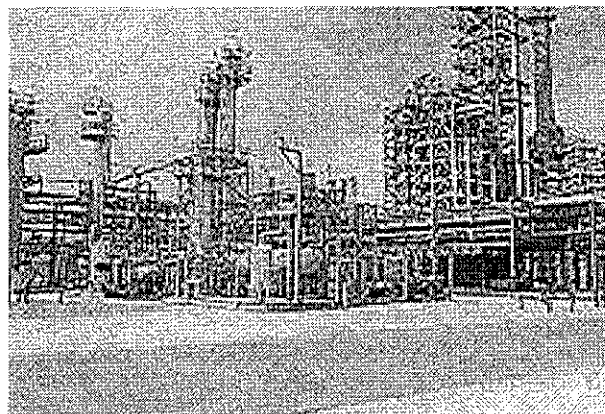
Cabe mencionar que para el mismo peso molecular, el grado de extracción es mayor para los mercapturos normales y disminuye para los secundarios y más para los mercapturos terciarios. Después de la extracción se lleva a cabo la oxidación en presencia del catalizador (sales de cobalto) como se muestra en la reacción (4).



en general la cinética de la reacción se ve favorecida por las siguientes variables:

Incremento de temperatura, incremento de la cantidad de aire, incremento en la velocidad de mezclado y mayor concentración del catalizador. Cabe mencionar que existen límites en estas variables, por ejemplo la temperatura de la sosa no debe exceder de 48 a 60 °C; el catalizador debe estar sobre un soporte sólido y la cantidad de éste varía de 50 a 250 ppm (*Bermúdez, 1998*).

Una de las ventajas del proceso Merox es que utiliza concentraciones de sosa bajas, lo que disminuye los costos.



**Figura 2.2.3.** Unidad de proceso Merox.

### **2.2.2. PROCESO OXIMER**

El proceso Oximer que desarrollo el IMP consta de dos secciones donde se lleva a cabo un lavado cáustico, en la primera se lleva a cabo un prelavado utilizando sosa al 6% en peso y en la otra donde se lleva a cabo el endulzamiento utiliza sosa al 19% en peso.

El proceso se lleva a cabo de la siguiente manera: en la sección de prelavado la sosa se pone en contacto con la gasolina para eliminar el sulfuro de hidrógeno presente; antes de entrar en la etapa de endulzamiento ya que el sulfuro de sodio formado en la alimentación se oxidaría a tiosulfato de sodio, que puede causar interferencias. Después de esta etapa pasa a un tanque separador donde la sosa se recircula y la



gasolina pasa a la etapa de endulzamiento, en esta la gasolina se mezcla con aire y sosa al 19 %, de esta manera los mercaptanos se oxidan a disulfuros. El catalizador se encuentra mezclado con la sosa en fase líquida.

En esta etapa el azufre presente es el mismo pero ahora en forma de disulfuros. Finalmente el efluente pasa a un tanque separador donde por un lado la sosa gastada se recircula a la fase de endulzamiento y por otro lado se obtiene la gasolina tratada. En este proceso la sosa se irá consumiendo por la que se hará necesario remover sosa gastada y reemplazarla con sosa fresca. La sosa se gasta con ácidos débiles como: CO<sub>2</sub>, ácidos nafténicos, ácidos alifáticos, fenoles y otros ácidos presentes; por esta razón la capacidad de extraer de la sosa disminuye.

La ventaja del proceso es que se tiene un mayor tiempo de contacto con la sosa, el aire y el catalizador; ya que se encuentra en un lecho fluido la gasolina, aumentando la conversión de mercapturos a disulfuros (*Bermudez, 1998*).

### 2.3. GENERACIÓN

La generación de sosas gastadas depende del tamaño y tipo de procesos de las refinerías, los efluentes de sosas gastadas se generan en los procesos de tratamiento cáustico, para la producción de nafta, gas LP, turbosina, querosina, gasolina, en los procesos de endulzamiento ó desulfuración de gas destilados intermedios y ligeros. Dependiendo del proceso que provengan, las sosas gastadas se pueden clasificar en tres grupos:

- a) sulfurosas
- b) fenólicas
- c) nafténicas

- **Sosas gastadas sulfurosas:** éstas provienen de corrientes que han sido usadas para remover H<sub>2</sub>S, mercaptanos de hidrocarburos, de estos los metil y etil mercaptanos son solubles en la disolución de sosa y en el caso de los mercaptanos de más de siete carbonos, su solubilidad es muy baja. La densidad de ésta es de 6.6 a 10 % en peso para prevenir formación de cristales de Na<sub>2</sub>S (sulfuro de sodio) en tanque de almacenamiento.
- **Sosas gastadas fenólicas:** éstas se originan cuando se usan las sosas para tratar corrientes de hidrocarburos que contienen ácidos orgánicos, fenoles, cresoles y xilenos conocidos como aceites orgánicos. Estos aceites ácidos usualmente no se encuentran en el crudo, pero son el producto de la reacción de desintegración catalítica en lecho fluido (FCC) y en el proceso de desintegración catalítica térmica (TCC) por lo general estas sosas provienen del lavado de gasolinas de FCC Y TCC. La tabla 2.3.1 muestra la caracterización de los principales compuestos fenólicos presentes en las sosas gastadas.

**Tabla 2.3.1.** Principales compuestos fenólicos.

Nomenclatura	Nombre	Sp gr 4°-18°C	Punto de fusión °C	Solubilidad en agua (g/L)			DQO/DBO
				20°C	40°C	100°C	
<b>Compuestos monohídricos</b>							
Fenol C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	Acido fenilico	1.07	41	70	90		2.3/1.8
o-cresol CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	2-metilfenol	1.04	31		31	56	2.3/1.8
m-cresol	3-metilfenol	1.04	13	20	23	58	2.3/1.8
p-cresol	4-metilfenol	1.03	34	20	24	54	2.3/1.8
2,4 xilenol (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> OH	2,4-dimetilfenol	1.036	26	5	8		2.6/1.4
3,4 xilenol	3,4-dimetilfenol	1.023	65	5	10		2.6/1.4
3,5 xilenol	3,5-dimetilfenol		68				2.6/1.4
α-naptol C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> OH	1-hydroxynaftaleno	1.22	96				2.5/1.8
β-naptol	2-hydroxynaftaleno	1.21	122	1		12	2.5/1.8
<b>Compuestos dihidricos</b>							
Catecol	1,2-bezodiol	1.37	105	450			1.9/1.2
Resorcinol	1,3-bezodiol	1.28	276				1.9/1.2
Hidroquinona C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	1,4-benzodiol	1.35	172				1.9/1.2
<b>Compuestos sulfurados</b>							
Tofenol C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SH	Fenilmercaptano	1.08					2.7/-
o-Tiocresol CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SH	2-toluenotiol	1.08	15				2.8/-

Berne, 1995.

**Sosas gastadas nafténicas:** provienen de disoluciones que han sido utilizadas para remover ácidos nafténicos de kerosina y diesel. Estos ácidos están contenidos naturalmente en fracciones de petróleo, son ácidos carboxílicos cicloparafínicos que ebulen a temperaturas mayores a 175°C (350°F), se encuentran en el crudo y contenido varía de 0.03 a 1.6 % en peso.

Los ácidos nafténicos reaccionan con la sosa formando naftenatos de sodio que son solubles en agua cuando la concentración de sosa es baja, pero forman emulsiones estables si el límite de solubilidad es excedido; por esta razón la concentración de sosa gastada con ácidos nafténicos se controla por debajo de 3° BE. Para la recuperación de estos ácidos se hace mediante la acidificación de l efluente cáustico hasta un pH de 2.5 aproximadamente y se recupera la fase orgánica formada.

La tabla 2.3.2 muestra las plantas donde se generan sosas gastadas en la refinería Miguel Hidalgo en Tula Hidalgo, México.

**Tabla 2.3.2.** Plantas generadoras de sosas gastadas.

Proceso	Flujo descargado (BPD)	L/día
Oximer LPG primario	8.6	1.36
Oximer Gasolina Primaria	44.1	7.00
Oximer Turbosina	34.3	5.45
Merox LPG Catalítico	11.3	1.79
Merox Gasolina Catalítica	22.5	3.57
Oximer LPG Catalítico	12.4	1.97
Oximer Gasolina Catalítica	17.8	2.82
Oximer Pentanos	5.3	0.842
Total	156.3	24.80

*IMP, 1997. Informe técnico.*

Estos datos se obtuvieron de acuerdo a estimaciones realizadas por el IMP, basadas en las capacidades de diseño de los tratamientos cáusticos implementados.

A continuación se muestran las condiciones de cada corriente:

Estado Físico	Presión Normal Kg/cm <sup>2</sup>	Temperatura °C	Forma de recibo
Líquido	1	38	Tubería

*IMP, 1997. Informe técnico.*

## 2.4 MANEJO ACTUAL DE LAS SOSAS GASTADAS EN MÉXICO

En México y en el mundo debido a la naturaleza de las sosas gastadas se les ha clasificado como residuos peligrosos, debido a su naturaleza toxicológica y de difícil destrucción. Se considera un residuo peligroso a aquellos residuos que por sus características corrosivas, tóxicas, venenosas, reactivas, explosivas, inflamables, biológico-infecciosas o irritantes representen un peligro ecológico (*INE, 1998*).

En este momento la disposición actual de las sosas gastadas en algunas de las refinerías se efectúa por incineración, debido a que ésta permite la destrucción completa de los residuos al someterlos a altas temperaturas (mayor a 700°C) en presencia de oxígeno (*IMP, 1997*). Desafortunadamente esta forma de disposición última, no permite la reutilización o recuperación del efluente.

En los incineradores de lecho fluidizado el efluente cáustico se quema a cenizas de Na<sub>2</sub>O –óxido de sodio- en presencia de un lecho caliente de arena o arcilla fluidizado, el gas generado se trata en un lavador de gases húmedos. Sin embargo esta opción no es muy atractiva debido a sus altos costos de capital, operación y alto volumen de gas requerido para producir altas temperaturas y oxidar la materia orgánica, la tabla 2.4.1 muestra el tratamiento de las sosas gastadas en algunas refinerías mexicanas.

**Tabla 2.4.1.** Tratamiento actual de las sosas gastadas en México.

Fuente	Tratamiento
Refinería Miguel Hidalgo (Tula)	Incineración
Refinería Salamanca, Gto.	Incineración
Refinería Salina Cruz Oaxaca	N.D
Complejo Petroquímico Pajaritos	Oxidación con aire/ Neutralización
Complejo Petroquímico la cangrejera	Oxidación con aire/ Neutralización
Complejo Petroquímico Poza Rica	Oxidación con aire/ Neutralización
Refinería Cd. Madero Tamaulipas	Incineración
Refinería Minatitlan Veracruz	N:D
Refinería Cadereyta Nuevo León	N.D

*IMP, 1997. Informe técnico. N.D= No disponible.*

En la mitad de los casos reportados se aplica la incineración de las sosas gastadas, en la otra mitad se aplica la oxidación con aire combinado con la neutralización. En el caso de la oxidación con aire varía un poco según la tecnología aplicada, sin embargo, el agente oxidante utilizado es oxígeno del aire u oxígeno presurizado. El proceso consiste en que los sulfuros y mercapturos al ser oxidados pasan a sulfatos, también son removidos por oxidación parte considerable de los fenoles, aceites y polímeros presentes (*Zimpro, 1991*).

En el proceso de neutralización se lleva a cabo mediante la adición de un ácido fuerte, por lo regular se utiliza ácido sulfúrico. Este ácido reacciona con la sosa, sulfuros, mercapturos, fenolatos y naftenatos para formar  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (sulfato de sodio), agua,  $\text{H}_2\text{S}$ , mercaptanos, fenoles y ácidos nafténicos (*Bermudez, 1998*).

#### **2.4.1. RIESGOS Y TOXICIDAD EN EL MANEJO DE SOSAS GASTADAS**

Los efluentes de sosas gastadas se generan en los procesos de tratamiento cáustico de las refinerías en los procesos de producción de nafta, gas LP, turbosina, querosina

y gasolina en los procesos de endulzamiento, desulfuración de gas y destilados intermedios y ligeros.

#### 2.4.2 RIESGOS Y TOXICIDAD DEL H<sub>2</sub>S Y HCN

En las sosas gastadas se tienen compuestos como mercapturos de sodio, disulfuros que al llevar a cabo la neutralización con ácido, forman sulfuro de hidrógeno y en algunas ocasiones cianuro de hidrógeno, en el caso las sosas gastadas sulfídicas el sulfuro de hidrógeno se aprecia por su característico olor a huevo podrido y es un compuesto con propiedades muy peligrosas la tabla 2.4.2 muestra sus principales características.

**Tabla 2.4.2.** Propiedades del sulfuro de hidrógeno.

<b>Propiedades</b>	<b>Características</b>
Toxicidad	Alta
Densidad	Posee una densidad mayor a la del aire, por lo que se acumula en las partes bajas.
<b>Flamabilidad</b>	Se enciende espontáneamente a 260°C (comparado con 537°C para el metano). Forma una mezcla explosiva en el aire cuando el contenido de sulfídrico está 4-44% en volumen (comparado con 5-15% para metano).
Insidioso	Algunas personas intoxicadas con silfihidrico no perciben su olor característico a huevo podrido antes de alcanzar la concentración umbral peligrosa de 50-100 ppm.
Corrosividad	Es capaz de corroer al acero SAE 1020.

En el caso del cianuro de hidrógeno es un ácido muy débil, pero muy venenoso, de baja viscosidad, con un olor característico a almendras amargas y es un producto altamente peligroso cuando se expone al calor, flamas u oxidantes. Forma mezclas explosivas con el aire; puede polimerizar exotérmicamente a pH entre 5 y 11. Esta reacción de polimerización se lleva a cabo entre el HCN y iones cianuro por lo que la presencia de agua y calor contribuyen a que esta reacción se lleve a cabo; para evitar estos riesgos, debe almacenarse con un contenido menor al 1% en peso de agua en lugares frescos y debe ser inhibido con ácido sulfúrico, fosfórico o acético. La

cantidad de ácido utilizada como inhibidor debe ser perfectamente controlada ya que un exceso de ácidos fuertes como sulfúrico clorhídrico o nítrico provocan la hidrólisis violentamente explosiva del HCN. La relación entre el  $H_2SO_4$  y HCN a la que puede presentarse este tipo de reacción es de 1:1 o 2:1. Además el calor puede acelerar la reacción con el ácido estabilizador y provocar la polimerización directa. El HCN es un líquido incoloro con características mostradas en la tabla 2.4.3:

**Tabla 2.4.3.** Propiedades y características del HCN.

Propiedades	Características
Toxicidad	Alta
Densidad	Densidad del vapor (31°C)= 0.947
Flamabilidad	Se enciende espontáneamente a 260°C (comparado con 537°C para el metano). Forma una mezcla explosiva en el aire cuando el contenido de cianhídrico está 6-41% en volumen (comparado con 5-15% para metano)
Riesgos a la salud	Por ser un material sumamente venenoso, puede ser fatal si se inhala, se ingiere o es absorbido a través de la piel. es un veneno protoplasmático no acumulativo, es decir que puede ser eliminado totalmente. Se combina con enzimas sanguíneas que regulan la transferencia de oxígeno en la membrana celular; por lo que si no se elimina rápidamente se presenta la muerte por falta de oxígeno en las células. Los síntomas de envenenamiento por cianuros incluyen cansancio adormecimiento, dolor de cabeza, pulso rápido, náusea y piel enrojecida. Entre el 20 y 60 % de la gente es insensible al olor del HCN por lo que lo hace más peligroso; por ello es necesario que las personas que trabajan con éste compuesto porten detectores adecuados. Una concentración de entre 50 y 60 mg es la dosis fatal promedio. Algunos antídotos son: nitrito y tiosulfato de sodio, pero solo pueden ser administrados por personal autorizado.

En general es de suma importancia tomar precauciones extremas en el manejo de las cosas gastadas

## 2.5 CONTEXTO INTERNACIONAL

Existen diferentes procesos aplicados al tratamiento y disposición de sosas gastadas en el mundo, en general siguen una metodología en la que antes del reuso se evapora en un tanque de evaporación instantánea los hidrocarburos ligeros disueltos, si las opciones de reuso se terminan, entonces se disponen estos efluentes para su posterior tratamiento. En el caso de las sosas gastadas sulfídicas tienen pocas opciones de reuso, por lo que su tratamiento final es muy importante antes de su disposición final.

### 2.5.1 MÉTODOS DE TRATAMIENTO

Dentro de los métodos de tratamiento aplicados a las sosas gastadas, se tienen tres opciones diferentes, las cuales son las siguientes:

- a) Físicos
- b) Químicos
- c) Última disposición

➤ **Tratamientos físicos:** dentro de los tratamientos físicos se tiene la extracción líquido-líquido. Por medio de ésta se lleva a cabo la separación de compuestos presentes en una disolución líquida por el contacto con otra disolución inmiscible en la que estos compuestos son más solubles. Esta técnica de tratamiento se aplica en gran medida a efluentes de refinería para la remoción de fenoles. Los disolventes más comúnmente usados se muestran en la tabla 2.5.1.



**Tabla 2.5.1.** Disolventes usados en la extracción de fenoles.

Tipo	Compuesto
Aromáticos	Benceno Tolueno Cumeno
Ésteres y cetona	n-propil acetato n-butil acetato sec-butil acetato metil-iso-butil cetona metil-n-butil cetona
Éteres	Eter isopropílico Éter etílico
Aceites ligeros	Aceite lubricante de 24.5°API
Mezclas de disolventes	Benceno-tricloroetileno Ésteres y ácidos orgánicos
Otros	Fosfatos de tricresilo

- **Tratamientos químicos:** dentro de los tratamientos químicos tenemos a los que involucren una reacción con la solución de sosas o con los contaminantes presentes en ellas. De estos tenemos, la neutralización ya sea con ácidos ( $H_2SO_4$ ) o con un gas como  $CO_2$  (*Martínez, 1999*); la oxidación húmeda con aire y la oxidación con  $H_2O_2$ , donde los sulfuros son oxidados hasta sulfatos, los mercaptanos a disulfuros y los fenoles son oxidados a quinonas.
- **Tratamientos de última disposición:** estos tratamientos no permiten la reutilización o recuperación del efluente, dentro de estos tratamientos esta la incineración, donde el efluente cáustico, se quema a ceniza de oxido de sodio, en presencia de un lecho caliente (800 °C). Esta opción no es nada atractiva debido a sus altos costos de operación y la gran cantidad de combustible requerido. Esta técnica se aplica principalmente a efluentes pequeños con altas concentraciones de compuestos altamente tóxicos y olorosos (*Bermudez, 1998*).

## 2.5.2 OXIDACIÓN HÚMEDA CON AIRE

Este método se usa en la desactivación de sosas gastadas y se basa en una oxidación en fase acuosa de los compuestos orgánicos a elevadas presiones y temperaturas, las cuales van de 150-320°C y 150-400 psig respectivamente. El agente oxidante utilizado, es el oxígeno del aire comprimido o gas oxígeno presurizado. El proceso consiste en que los sulfuros y mercapturos al ser oxidados pasan a sulfatos y también son removidos por oxidación una parte de los fenoles, aceites y polímeros presentes en la corriente.

La corriente por oxidar se bombea al sistema y se introduce el oxígeno o aire comprimido y la mezcla se calienta en un intercambiador de calor, es necesario utilizar una fuente externa de calor para iniciar el proceso de oxidación húmeda para mantener la temperatura de oxidación, si el calor liberado en la reacción no es suficiente.

Después de este calentamiento la corriente es retenida en el reactor el tiempo necesario para completar el tiempo requerido de oxidación, posteriormente el efluente oxidado es dirigido al intercambiador de calor para precalentar la mezcla de entrada y ser enfriado a la vez, una vez que está frío es enviado a un separador para remover los gases no condensables de la fase líquida.

La oxidación de sulfuros inorgánicos a sulfatos, depende principalmente de la temperatura ya que no es completa a bajas temperaturas, puesto que pasan a tiosulfatos a 100°C o menos. Por otro lado la conversión de los fenoles se lleva a cabo a relativamente baja temperatura, pero se completa a 150°C y lógicamente los fenoles de alto peso molecular reaccionan más lentamente y completan su destrucción a 175°C.

En cuanto a los aceites no miscibles presentes si sé mantienen un rango de 100-500 ppm se eliminan a 200°C, sin embargo si exceden 1000 ppm, la temperatura de oxidación será de 240°C para que puedan ser removidos.

### 2.5.3. BIODEGRADACIÓN DE FENOLES

Para los tratamientos biológicos, los microorganismos pueden ser aerobios o anaerobios, en ambos casos el fenol es la fuente de sustrato, el pH debe ser controlado así como la concentración de nitratos y sulfatos; por esta razón la sosa gastada se debe mandar a un proceso de desulfurización y neutralización antes del tratamiento biológico.

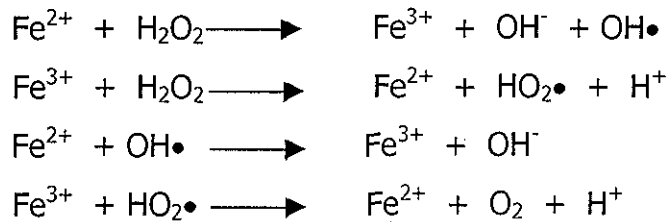
Para el sistema de lodos activados convencional, se pueden degradar concentraciones de 100 a 450 mg/L de fenol, con una eficiencia de 95 % con tiempos de residencia de 19 a 38 horas, pH de 7 a 8.5 y temperatura de 36 a 40 °C (**Grosso, 1995**).

Existe una gran desventaja de los procesos biológicos, en el tratamiento de compuestos fenólicos y es debido a la toxicidad de los mismos; aun a concentraciones bajas (menores a 200mg/L) que pueden causar inhibición del crecimiento microbiano en las plantas de tratamiento de aguas residuales. Sin embargo existe algunos microorganismos degradadores de fenoles, por ejemplo: *Pseudomonas sp.*, *Alcaligenes sp.*, *Rhodococcus sp.*, *Sarcinas*, *Desulfovibrio sp.*, *Microplana sp.*, *Bacillus sp.*, y algunos generos de *Nocardia* y *Acinetobacter* (**Grosso, 1995**).

### 2.5.4 TEORIA DEL AGENTE FENTON COMO OXIDANTE

El agente fenton es una mezcla de peróxido de hidrógeno y sales de hierro, éste agente es seleccionado por los siguientes atributos:

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



El radical libre hidroxilo ( $\text{OH}\bullet$ ) generado como un producto intermedio de la serie de reacciones es un oxidante muy fuerte y no selectivo para un amplio rango de compuestos orgánicos. La magnitud de la constante de segundo orden para las reacciones entre  $\text{OH}\bullet$  y los compuestos orgánicos, generalmente se ubica en un intervalo de  $10^9$ - $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ , valores que indican un intervalo instantáneo de oxidación. Además, uno de los productos finales de descomposición es el oxígeno, que podría soportar la actividad microbiana aeróbica (*Ravikumar, J. X, 1994*).

El proceso de oxidación Fenton se lleva a cabo en cinco etapas que son: ajuste de pH, oxidación-reducción, neutralización,, coagulación y precipitación, por lo que las sustancias orgánicas son removidas en dos etapas, oxidación y coagulación (*Whan, 2000*).

Por otra parte, el agente Fenton requiere de condiciones ligeramente ácidas para que la reacción sea efectiva.

## 2.6. OZONO

### **2.6.1 GENERALIDADES DEL OZONO**

Aunque el ozono ha sido conocido y usado en el tratamiento del agua durante más de 100 años, su uso como desinfectante y oxidante en la industria del agua no tiene amplia difusión. Las estadísticas no son muy confiables, pero probablemente lo usan menos de 1 por ciento de las plantas de tratamiento de agua en el mundo.

La principal razón de su poco uso son los costos. Comparado con el cloro, es mucho más costoso. Por ello es comprensible que su uso nunca se haya difundido, ya que la industria del agua siempre ha tratado de proveer agua potable al menor costo.

Sin embargo, esta situación está cambiando y en realidad muy rápidamente. Los reglamentos para los subproductos de la desinfección en Europa y Estados Unidos y las pautas de organizaciones internacionales, como las de la Organización Mundial de la Salud, obligan a las empresas de agua a reducir los trihalometanos en el agua potable, lo que en muchos casos hace imposible el uso continuo del cloro. Este hecho, junto con la insistencia de los consumidores de recibir agua potable sin sabor ni olor, apunta al uso del ozono ya que no sólo desinfecta sino que también reduce el color y olor mediante la oxidación de las sustancias orgánicas que se encuentran en el agua.

Esta característica del ozono, lo ha hecho cada vez más atractivo para el tratamiento no sólo de agua potable sino de agua residual municipal e industrial. En los últimos años el ozono ha sido utilizado para el pretratamiento de efluentes complejos para eliminar ó favorecer la eliminación de compuestos tóxicos o indeseables, como: fenoles, sulfuros mercapturos, etc. Esta eliminación se puede llevar a cabo debido a la oxidación que se puede llevar a cabo por una acción directa del ozono, o por una oxidación indirecta mediante los radicales hidroxilo formados en el medio acuoso.

## 2.6.2 ANTECEDENTES DEL OZONO

El ozono puede ser considerado como un proceso de tratamiento excelente, sin embargo, su uso en las plantas de tratamiento de agua es muy bajo. No obstante, como se muestra en la siguiente evolución, se le conoce desde hace más de cien años (*Rice, 1986*):

1785 von Marum describe un olor característico en una máquina electrostática. 1801 Cruikshank percibe el mismo olor en un ánodo.

1840 Schoenbein le da el nombre de ozono por la palabra griega "ozein" que significa "heder, oler".

1857 Werner von Siemens diseña un generador de ozono, de tipo dieléctrico cilíndrico.

1893 Oudshoorn, se construye la primera planta de Holanda.

1906 Niza, Francia, planta Bon Voyage, "lugar de nacimiento de la planta de tratamiento de agua por ozonización".

En los Estados Unidos, antes de 1980 había menos de 10 plantas, en 1995 había cerca de 100 plantas y más de 50 se encuentran en la etapa de diseño o construcción (*DeMers, 1996*). En Europa hay miles de plantas. Entonces, ¿por qué no hay más plantas que usen ozono? La sencilla razón es que la industria del agua siempre ha estado preocupada por los costos y ha tratado de proporcionar agua al costo más bajo posible. La tabla 2.6.2 muestra los costos relativos y representativos de los productos químicos usados en las plantas de tratamiento de agua e indica claramente que el cloro es el desinfectante menos costoso (*Akness, 1996*). Pero cuando se le considera junto con otros productos químicos, el costo no es muy elevado.

Tabla 2.6.2. Precio unitario de productos químicos

Producto químico	P.U \$/kg	Dosis mg/L	Costo/1.000m <sup>3</sup> Agua
Ozono	,50	3	6
Cloro	,10	4	2
KMNO <sub>4</sub>	,60	4	10
CAP (carbono)	,20	5	4
Alumbre	,06	25	8
Polifosfato	,60	1	2

La situación está cambiando y en realidad muy rápidamente. Los nuevos reglamentos para la calidad del agua potable, en particular la preocupación por los subproductos de la desinfección, como los trihalometanos, hacen que el uso del cloro ya no sea una opción. Además, la inactivación de virus y otros microorganismos como el *Cryptosporidium* requeriría altas dosificaciones de cloro que causarían mayores concentraciones de subproductos. Por consiguiente, la elección ideal es un desinfectante potente con bajos niveles de producción de subproductos. Comparado con otros desinfectantes como el cloro, cloraminas y el dióxido de cloro, el ozono es el desinfectante más potente y también el de más rápida acción.

### 2.6.3 GENERACIÓN DE OZONO

Hay tres componentes en un sistema de ozonización: el generador de ozono, el contactor de ozono y un dispositivo de destrucción de ozono. El ozono se produce en un generador de ozono. El gas de insumo puede ser aire u oxígeno puro. Se aplica un voltaje alto (6,000-20,000 V) a dos electrodos y este voltaje produce un arco eléctrico. En este, parte del O<sub>2</sub> se transforma en O<sub>3</sub>.

El ozono es muy inestable y se revierte en O<sub>2</sub> en minutos. Por esta razón, el ozono debe generarse en el lugar. Cerca de 1 a 10 por ciento del oxígeno que fluye por los electrodos se transforma en ozono. Cuando se utiliza aire como gas de insumo, la

concentración de ozono varía entre 1 y 4 por ciento. Cuando se usa oxígeno puro, la concentración se encuentra entre 4 y 12 por ciento por peso. Cerca de 80 a 95 % de la energía se convierte en calor y se debe retirar con el electrodo conectado a tierra, generalmente mediante enfriamiento por agua. Las variables operativas son la energía aplicada, la eficiencia y el diseño del generador, el flujo del gas de insumo y la temperatura.

Los sistemas que proveen aire tienen que extraer el polvo y la humedad del aire. Esto se puede hacer mediante el uso de filtros, secadoras y compresores. Se necesita mucha maquinaria y supervisión. El sistema de oxígeno puro usa oxígeno líquido (OXL) y es mucho más sencillo. Sólo se necesita un vaporizador.

#### **2.6.4 CONTACTORES DE OZONO**

Para que el ozono haga su trabajo de desinfección y oxidación, debe ser traído al agua y dispersado de la manera más sutil posible. Generalmente, esto se realiza a través de difusores de burbujas menudas ubicados en cámaras de deflectores o en un contactor tipo turbina. Los difusores de cámara de deflectores parecen ser los más comunes y el número de cámaras, su geometría, el sistema del difusor y su operación varían de planta en planta y están sujetos a la experiencia de los ingenieros de diseño.

Un contactor de ozono característico generalmente tiene varios compartimientos en serie con difusores de burbuja en el fondo. En el primer compartimiento, el agua fluye hacia abajo en sentido contrario de las burbujas que ascienden y en el segundo compartimiento el agua fluye hacia arriba. Las cámaras se cubren para prevenir el escape de ozono y aumentar la presión parcial del ozono en el contactor. Las cámaras adicionales garantizan el tiempo de contacto entre el ozono y el agua. Cada una de las cámaras tiene puntos de muestreo para que se pueda determinar la concentración de ozono en cada cámara. Esto es necesario para calcular la



concentración del producto y tiempo de retención a fin de conseguir el valor requerido de concentración por tiempo (CT).

### **2.6.5. DESTRUCCIÓN DEL OZONO LIBERADO**

El gas liberado de los contactores de ozono generalmente excede el límite establecido por la Occupational Safety and Health Administration (Administración de la Seguridad y Salud Ocupacional, OSHA) de 0,1 ppm por volumen y consiguientemente el ozono restante se tiene que reciclar o destruir. El gas liberado pasa primero por un desempañador que captura gotitas de agua en una malla de acero inoxidable. Luego, el gas se calienta y pasa por una unidad de destrucción que contiene un catalizador para acelerar el proceso. El requisito de energía oscila entre 1 a 3 kW por 100 pcpme ( $3 \text{ m}^3/\text{min}$ ) del flujo de gas (*DeMers, 1996*).

### **2.6.6 CONSIDERACIONES DE SEGURIDAD**

El ozono existe naturalmente en el ambiente. Probablemente las concentraciones a corto plazo más grandes ocurren cuando los rayos de las tormentas producen ozono. En el ambiente de oficina, el ozono se detecta cerca de las fotocopiadoras. Los soldadores están expuestos al ozono producido por el arco durante el proceso de soldadura. Y los residentes que viven en grandes urbes como Denver, Los Angeles, ciudad de México, Bogotá, Caracas, São Paulo, etc., están expuestos a concentraciones de ozono entre 0,5 a 1,0 ppm cuando el escape de los automóviles e industrias reacciona con la luz solar.

Como el ozono es un oxidante fuerte, produce reacciones en el tejido humano, en particular en los pulmones, lo que perjudica la respiración. Los ojos y la nariz también se ven afectados. La OSHA ha establecido los límites para los ambientes de trabajo que se presentan en la tabla 2.6.5.

**Tabla 2.6.5.** Exposición límite al ozono

Olor detectable	0,01-0,05 ppm
tos/irritación	1 ppm
8 min	4 ppm
1 min	0,1 ppm
límite OSHA 8 h	0,3 ppm
límite OSHA 15 min	10.000 ppm

En una planta de tratamiento de agua, los monitores de ozono vigilan continuamente las concentraciones de ozono en el agua de las celdas del contactor, en el aire del escape de gas, y en el aire ambiental en y alrededor de la construcción de ozono. Las alarmas generales se activan a una concentración de 0,1 ppm y los generadores de ozono se cierran instantáneamente a una concentración de 0,3 ppm. Esto es un gran avance frente a la prueba del "olfato" usada en las plantas antiguas de Europa (*Reiff, 1992*).

Los cierres de los sistemas de ozono debido a fugas han sido poco comunes, pero sí ocurren debido a fugas alrededor de accesorios y grifos de muestreo. Pero los operadores en plantas de tratamiento de agua probablemente están mejor protegidos que los residentes urbanos.

### **2.6.7 EL OZONO EN EL TRATAMIENTO DE AGUA.**

El ozono es un gas inestable, altamente corrosivo y tóxico tanto en agua como en aire. Se descompone rápidamente en presencia de materia oxidable. Debido a sus características el ozono debe ser generado en el sitio donde va a ser usado, y puede ser producido a partir de aire atmosférico o de oxígeno.

De acuerdo a las investigaciones el ozono tiene una serie de características que lo hacen atractivo para la purificación del agua como son:

#### VENTAJAS

- Es un oxidante fuerte que reacciona rápidamente con la mayoría de los compuestos orgánicos y microorganismos como esporas, quistes y algas presentes en las aguas naturales y residuales.
- Se produce a partir del oxígeno atmosférico por medio de energía eléctrica lo que dentro de la tecnología moderna constituye un proceso altamente atractivo considerando la disponibilidad de aire y de los avances en la generación de energía eléctrica.
- Altamente eficiente en el control de olores, sabores, remoción de color, remoción de hierro y magnesio.
- Acción desinfectante efectiva en un amplio intervalo de pH.
- Efectivo esporicida y viricida (de 300 a 3000 veces más rápido que el cloro) en periodos de contacto cortos.
- No requiere almacenamiento, se genera en el sitio de aplicación.

#### DESVENTAJAS

- No tiene acción residual
- Altos requerimientos de energía eléctrica.
- Altos costos de operación.
- La mezcla de ozono-aire producida es poco soluble en agua.
- El proceso es menos flexible que el cloro para poder ajustarse a las variaciones de flujo y calidad del agua.

## 2.6.8 PRINCIPIOS DE OXIDACIÓN QUÍMICA.

Históricamente, la primera definición que se tuvo de las reacciones de oxidación estuvo basada en la simple adición de oxígeno ó la pérdida de hidrógeno, pero muy pronto se puso en evidencia que este concepto no tomaba en cuenta las reacciones de oxidación en las que no eran intercambiados ni hidrógeno ni oxígeno.

Así se introdujo la teoría general de intercambio electrónico, según la cual cualquier sustancia que actúe como un aceptor de electrones es un agente oxidante y cualquier sustancia que actúe como donador de electrones es un agente reductor. Según este razonamiento, un elemento puede comportarse como agente oxidante ó reductor según su estado de oxidación y las condiciones de la reacción.

Toda reacción de oxidación lleva implícita una reacción de reducción y otra de oxidación, por lo que al proceso total se le llama óxido- reducción ó redox. (*Vázquez, 1995*).

El objetivo de la oxidación en el tratamiento de aguas es convertir las sustancias químicas nocivas en sustancias que no sean peligrosas ni dañinas. Debe tomarse 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 dañinas y/o tóxicas (*Montes, 2000*). Estas sustancias incluyen:

- Sustancias inorgánicas como son:  $Mn^{2+}$ ,  $Fe_{2+}$ ,  $CN^{-}$ ,  $SO_3^{-}$ , etc.
- Sustancias orgánicas como son fenoles, aminas y microorganismos como bacterias, virus, etc.

Las aplicaciones de la oxidación al tratamiento de potabilización de agua están actualmente limitadas principalmente por razones de tipo económico.

- El tratamiento de agua impone ciertas restricciones al tipo de oxidantes que debe usarse, con respecto a los residuos tóxicos u otros efectos perjudiciales. Idealmente, ningún residuo del oxidante debe permanecer al terminar el tratamiento.

Existen solamente algunos agentes oxidantes que cumplen estos requisitos, los cuales se mencionan a continuación: (*Vázquez, R. 1996*).

- Oxígeno ó aire
- Ozono
- Peróxido de hidrógeno
- Permanganato de potasio
- Cloro ó hipocloritos
- Dióxido de cloro

### **2.6.9. TIPOS DE REACCIONES DE OXIDACIÓN CON OZONO**

El ozono producido en fase gas es transferido al agua a tratar en solución acuosa, puede actuar con varios componentes mediante:

- Reacción directa con ozono molecular
- Reacción con especies radicales formadas cuando el ozono se descompone en agua

Las formas extremas de resonancia de la molécula de ozono favorecen los mecanismos de oxidación directa en la cual pierde un átomo de oxígeno; el ozono puede reaccionar como un dipolo, un agente electrófilo o un agente nucleófilo. El

ataque electrofilico es el que más se presenta actuando sobre los compuestos aromáticos, aminas y mercaptanos. Este ataque le permite al ozono atacar moléculas en sitios con alta densidad electrónica como las aromáticas, donde sustituye grupos donadores de electrones. En el caso de reacción directa con el agua forma oxidantes secundarios del tipo radicales libres como  $\text{OH}^\cdot$  y  $\text{HO}_2^\cdot$ .

## **2.7 GENERACIÓN Y DISPOSICIÓN DE LODOS EN EL TRATAMIENTO DE SOSAS GASTADAS**

Después de eliminar distintas impurezas de los hidrocarburos a tratar mediante el proceso Fenton los lodos generados se caracterizan por su alta concentración de contaminantes como son: compuestos fenólicos, nafténicos y sulfurosos; siendo esta su principal clasificación.

Al aplicar el proceso de tratamiento de oxidación vía fenton, estos efluentes, generan lodos después del proceso, que en este caso es muy importante, debido a que el efluente a tratar es muy complejo y está caracterizado como un residuo peligroso

### **2.7.1 MANEJO DE LODOS EN EL CONTEXTO INTERNACIONAL**

Actualmente la tendencia de manejo y disposición de lodos, consiste en proporcionarle el tratamiento y estabilización adecuado para ubicarlos en la categoría de Biosolidos e integrarlos a un ciclo u proceso en el cuál sean aprovechables, sin alterar el ambiente.

En los Estados Unidos los lodos de origen municipal se pueden reusar cuando presentan bajas concentraciones de elementos contaminantes regulados por la EPA en su apartado 503, como por ejemplo: As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Se y Zn, debido a su contenido de materia orgánica, nitrógeno y fósforo, que son compuestos utilizados como fertilizantes naturales. El inconveniente de estos lodos, es que no se pueden reusar sin estabilizarlos, ya que contienen un alto contenido de microorganismos patógenos. En este mismo apartado, también se restringe el uso de lodos en la

agricultura cuando se detecta un máximo de  $2 \times 10^6$  UFC/g (Unidades Formadoras de Colonias), de lodo seco de coliformes fecales (biosólido tipo B); por otro lado el uso sin restricción cuando no se detectan microorganismos patógenos siendo un biosólido tipo A. (*EPA 1994*).

### 2.7.2 MANEJO DE LODOS EN MÉXICO

En México, los lodos obtenidos del tratamiento de aguas residuales se consideran un residuo peligroso, que hace que la disposición y tratamiento sea, se regule por el proyecto de Norma NOM-ECOL-004-2000, obliga a que sean tratados para su posterior disposición. Este proyecto de norma especifica los límites máximos permitidos de contaminantes en lodos y biosólidos para su aprovechamiento y disposición final. Esta norma define a los biosólidos como sigue:

“Lodos provenientes de las plantas de tratamiento de aguas residuales que por su contenido de nutrientes y por sus propias características o por las adquiridas después de un proceso de estabilización pueden ser susceptibles de aprovecharse.”

Un aspecto importante de este estudio consiste en determinar sus características de acuerdo a la norma para evaluar su uso y disposición final, la factibilidad de su manejo como biosólido y con esto su posible aplicación al suelo como fertilizante.

### 2.7.3 IMPORTANCIA DEL APROVECHAMIENTO DE BIOSÓLIDOS

Actualmente se estima que cerca del 40% de los biosólidos generados en los Estados Unidos son aprovechados benéficamente (*EPA, 1999*). Se espera que esta cifra aumente en lo subsecuente debido a que las opciones de disposición se están haciendo aún más limitadas. En el caso de la disposición en rellenos sanitarios, resulta cada vez son más complicado de implementar debido a la carencia de lugares en donde establecerlos así como al incremento en las cuotas de disposición. En cuanto a la incineración, ésta requiere de un capital muy elevado y está sujeta a

normas de emisiones atmosféricas cada vez más estrictas, además de producir cenizas que suelen ser difíciles de manejar.

La transformación de biosólidos en abono, que produce un acondicionador de suelos comercializable, está adquiriendo popularidad porque es un medio económico y flexible de reutilizar los nutrientes y la materia orgánica de los lodos.

Dentro del aprovechamiento benéfico de los biosólidos, la actividad mayormente utilizada es la aplicación de biosólidos en suelos. Adicionalmente se están desarrollando tecnologías entre las que se encuentran la conversión en alimento para animales, tabiques, cemento, aceite y agregados para caminos.

#### **2.7.4 APLICACIÓN DE BIOSÓLIDOS AL SUELO**

La aplicación al suelo de los biosólidos resulta en el mejoramiento de las propiedades del suelo, que resulta de dos componentes de los biosólidos: nutrientes para las plantas y materia orgánica, ambos componentes presentan un recurso significativo para la agricultura y otros usos.

Las propiedades benéficas de los biosólidos se derivan de 13 elementos esenciales, los macronutrientes son: nitrógeno, fósforo, azufre, potasio, magnesio y calcio. Los micronutrientes esenciales son: hierro, manganeso, zinc, cobre, boro molibdeno, y cloro. Además elementos benéficos que compensan los efectos tóxicos de otros elementos o que remplazan algunas funciones menos específicas de los nutrientes minerales son: sodio, silicio y cobalto.

Todos estos elementos representan componentes potencialmente benéficos de los biosólidos utilizados en un sistema suelo cultivo (*Girovich M.J 1996*).

Consiste en la dispersión en la superficie o la incorporación o inyección de los biosólidos en el suelo con la finalidad de mejorar las características del mismo.



Los biosólidos pueden aplicarse al suelo con objetivos de producción agrícola, producción forestal, como mejoradores o fertilizantes en áreas en rehabilitación que han sido perturbadas.

En todos los casos la aplicación es diseñada con el fin de proveer tratamiento adicional a los biosólidos. La luz solar, los microorganismos del suelo, y la desecación se combinan para destruir patógenos y sustancias orgánicas potencialmente tóxicas. Los metales traza son atrapados en la matriz del suelo y los nutrientes son tomados por las plantas y convertidos en biomasa útil. (*Metcalf y Eddy, 1989*)

En el desarrollo de un sistema de aplicación de biosólidos en suelo se deben tomar en consideración los siguientes aspectos (*Castrejon A. 2002*):

- Caracterización de la calidad y cantidad del lodo.
- Revisión de la legislación federal, estatal y local.
- Evaluación y selección del sitio.
- Determinación de los parámetros de diseño del proceso. (tasa agronómica, requerimientos del suelo, aplicación de metodología y agenda).

La aplicación de biosólidos en suelo puede proveer las siguientes ventajas:

- En la mayoría de los casos es menos costosa que los métodos de disposición.
- Mejora la aptitud del suelo para el cultivo, aumenta la retención de agua y facilita el transporte de nutrimentos.
- Evita la explotación de suelos naturales, en el caso de sustratos de vivero.
- Los biosólidos pueden reemplazar la utilización de fertilizantes comerciales.
- En tierras forestales acelera el crecimiento de los árboles.
- En sitios en rehabilitación permite la introducción de vegetación en tierras infértiles, y sirve para controlar la erosión.

Los biosólidos poseen características que favorecen el suelo, entre ellas se encuentran el contenido de materia orgánica, macro y micronutrientes los cuales son esenciales para el suelo y el crecimiento de las plantas.

## **3.0 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

### **3.1 INTRODUCCIÓN**

Al estar en contacto con las sosas gastadas se deben tomar medidas de seguridad muy específicas debido a características tales como: alta alcalinidad, al olor desagradable, presencia de mercapturos, sulfuros, fenolatos, sulfuro de hidrógeno disuelto, etc. Debido a la presencia estos efluentes son considerados como residuos peligrosos por la Norma oficial Mexicana NOM-052-ECOL-1993 para control de residuos peligrosos.

### **3.2 CARACTERIZACIÓN**

Para este proyecto el muestreo de las sosas gastadas fue realizado en la refinería Miguel Hidalgo ubicado en Tula Hidalgo, de un tanque donde se mezclan las corrientes que provienen de 8 plantas de sosas gastadas. La muestra se conservó bajo refrigeración a 4°C para su posterior caracterización y tratamiento en el laboratorio.

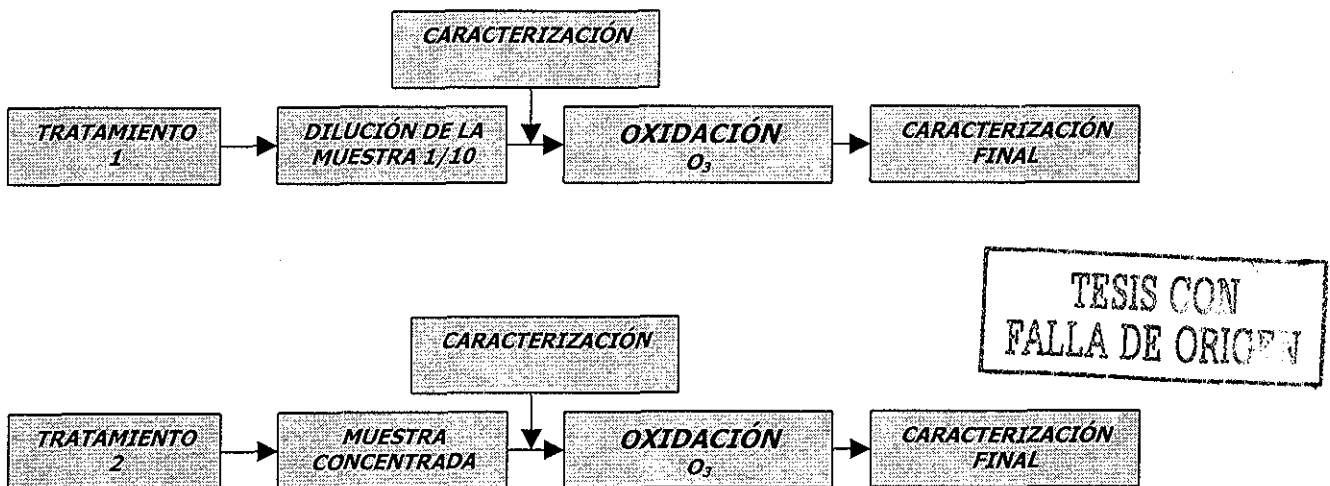
Para determinar el tratamiento más viable se llevo a cabo una caracterización, los parámetros caracterizados así como el equipo analítico empleado se muestran en la tabla 3.2.1.

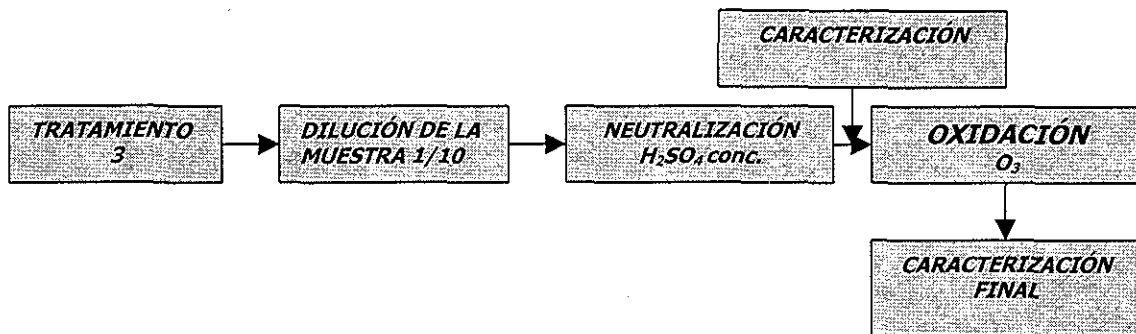
**Tabla 3.2.1.** Parámetros y técnicas analíticas utilizadas.

Análisis	Método	Equipo
DQO	Oxidación-Digestión	Kid para DQO HACH.
Fenoles Totales	Colorimétrico	EPA 4-aminoantipirina
pH	Potenciométrico	Potenciometro marca HACH, Mod. 43800
Sólidos disueltos totales	Electrométrico	Conductimetro marca HACH, Mod. 46600
Sólidos sedimentables	Optico	Cono de Immhoff
Sulfuros	Potenciométrico	Potenciómetro marca HACH, Mod. 43800, con electrodo indicador sulfuro de plata-plata.
Mercapturos	Potenciométrico	Potenciómetro marca HACH, Mod. 43800, con electrodo indicador sulfuro de plata-plata.

### 3.3 PROCESO DE OXIDACIÓN CON O<sub>3</sub>

Posterior a la caracterización se llevaron a cabo las pruebas de tratabilidad (la selección de éstas es en función diseño experimental propuesto, del que se hablara posteriormente\*\*) mediante oxidación con O<sub>3</sub>. Para éstas se aplicaron tres tratamientos con condiciones diferentes, éstas se realizaron de acuerdo al diagrama de flujo 3.2.1.





**Diagrama 3.2.1.** Pruebas de tratabilidad con ozono

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

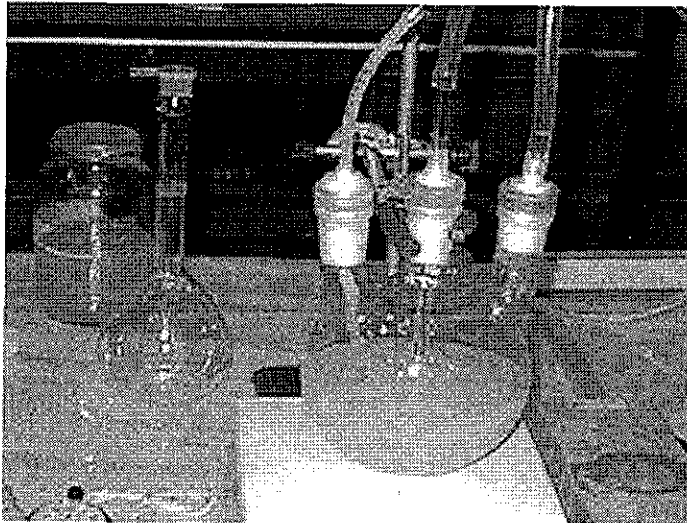
El desarrollo de estos tratamientos se lleva a cabo de la siguiente manera:

Para todos los tratamientos primero se llevo a cabo la caracterización de la muestra y se midieron los siguientes parámetros que se muestran en la tabla 3.2.1. Para el tratamiento 1 se diluyo la muestra 1:10 de acuerdo a que el estudio previo **(Martínez, 2002)** muestra esta dilución como la más apropiada para su manejo en el laboratorio. Acto seguido se aplicó una dosis de 40.2 mg O<sub>3</sub> /min durante 120 minutos. Finalmente se volvieron a medir los mismos parámetros (tabla 3.2.1) al final de la oxidación.

Para el tratamiento 2 la dosis de O<sub>3</sub> fue la misma pero no se diluyo la muestra antes de la aplicación del mismo, al terminar la reacción, se midieron los mismos parámetros mostrados en la tabla 3.2.1.

Para el tratamiento 3, igual que en el tratamiento 1 se diluyó la muestra, solo que en éste, se neutralizo hasta un pH de 6 antes de la aplicación de la misma dosis de ozono, finalmente se midieron los mismos parámetros que se muestran en la tabla 3.2.1.

Los tres tratamientos se llevaron a cabo en un reactor de un litro completamente agitado, dosificando ozono mediante un generador de ozono marca Emery Trailigaz modelo Lox, 120 VCA, 60 Hz, 0.4 KVA. A intervalos de 15 minutos, durante 2 horas. La fotografía 3.2.2 muestra el sistema empleado.



**Fotografía 3.2.2.** Sistema de reacción con O<sub>3</sub>.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

A los resultados obtenidos en estas pruebas se les aplicó el \*\*diseño por bloques completos al azar (Anexo I) y las pruebas de Duncan, las cuales permitieron la selección del mejor tratamiento. Cabe mencionar que para poder aplicar este diseño de experimental, fue necesario realizar previamente pruebas de normalidad, independencia y homoscedasticidad para corroborar el hecho de que los datos cumplen con éstas y sea posible la aplicación de estadísticos (Anexo II).

### 3.3.2 PROCESO DE OXIDACIÓN CON FENTON

En el caso del proceso de oxidación mediante reacción Fenton, la metodología fue la descrita en el estudio presentado por Martínez, 2002; en la tesis "Pretratamiento Fenton para la remoción de fenoles y DQO de sosas gastadas de refinerías".

### 3.3.3 PROCESO DE TRATAMIENTO DE LODOS

El tratamiento de los lodos generados en la reacción Fenton, se muestra en el diagrama 3.3.1 y se realizo de la siguiente manera:

Primero se llevó a cabo una caracterización de los mismos, los parámetros se muestran en la tabla 3.3.1, que se muestra a continuación.

**Tabla 3.3.1.** Caracterización, métodos y técnicas de análisis de lodos

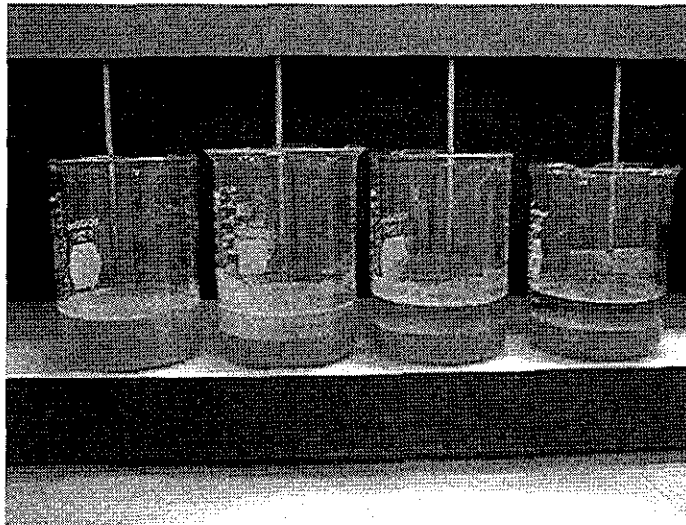
Análisis	Método	Fuente
Fenoles Totales	Colorimétrico	EPA 4-aminoantipirina
PH para muestras acuosas	Potenciométrico	Potenciometro marca HACH, Mod. 43800
Sólidos Totales	Secado 105 °C	<b>APHA-AWWA-WPCF, 1989</b>
Sólidos volátiles	Secado 550°C	APHA-AWWA-WPCF, 1989
Sólidos sedimentables	Optico	Cono de Immhoff
Metales	Extracción-absorción atómica	métodos EPA 6010M, EPA 7196A, EPA 7470
Nitrógeno Total	Digestado	AOACa (1978). Referred in NMX-AA-24-1984 for total Nitrogen determination
Fósforo	Colorimetrico	AOACa (1978). Refereed in NMX-AA-094-1985 for total Phosphor determination
CRETIB	Varios	NOM-052-ECOL-1993.

Además de estos parámetros químicos se determinaron otros físicos que son la resistencia específica a la filtración (REF) anexo V, y el índice de estabilidad a la centrifugación (CSI), estas pruebas nos ayudan a seleccionar procesos de deshidratación y determinar dosis específica de polímero para su acondicionamiento.

Después de la caracterización se llevó a cabo la etapa de acondicionamiento, ésta se realizo adicionando un polímero de alto peso molecular. La dosificación del polímero se determino en función de la literatura para procesos de deshidratado, 0-2 mg

polímero/g de sólido seco. (Girovich, M.J 1996) y de dosis conocidas aplicadas a lodos similares:

El sistema se muestra en la fotografía 3.3.1.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Fotografía 3.3.1. Acondicionamiento de lodos

Posteriormente se llevo a cabo la neutralización de los lodos, adicionando cal. La dosis aplicada, se determino experimentalmente, por no tener algún antecedente de este tipo de tratamiento.

Finalmente se llevo a cabo una caracterización final de los lodos, para verificar las concentraciones de contaminantes y poder disponerlos sin problema.

El diagrama 3.3.1 muestra el proceso de tratamiento completo.

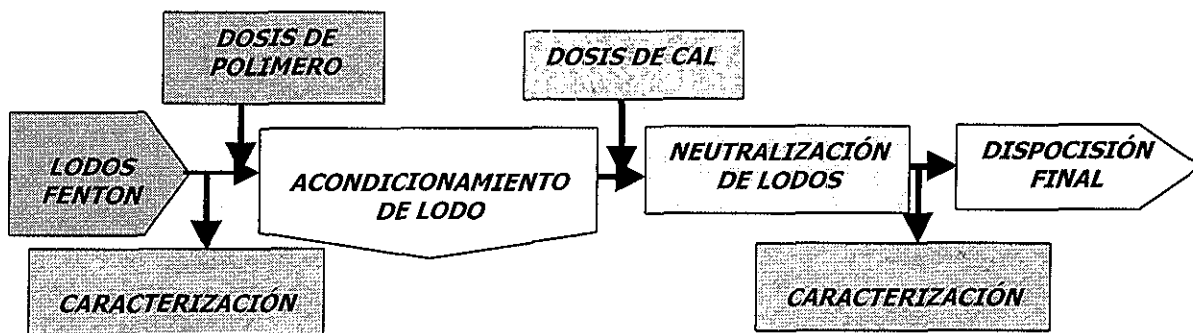


Diagrama 3.3.1. Proceso de tratamiento de lodo Fenton



### **3.4 COMPARACIÓN DE RESULTADOS**

Finalmente a los mejores resultados obtenidos de los tratamientos del proceso de oxidación con O<sub>3</sub>, se comparan con los del proceso Fenton.

Este capítulo muestra los resultados obtenidos en la realización del proyecto de tesis, ordenados de la siguiente manera:

- a) selección e identificación de la muestra
- b) caracterización
- c) resultados de las pruebas de tratabilidad mediante el proceso de oxidación con ozono
- d) análisis de los resultados obtenidos de las pruebas estadísticas aplicadas, su diseño experimental y el análisis de los efectos observados
- e) comparación del mejor tratamiento mediante oxidación con ozono comparado con los resultados obtenidos en el proceso Fenton
- f) resultados de la caracterización y las pruebas de tratabilidad de los lodos obtenidos con el proceso Fenton
- g) ventajas y desventajas de ambos procesos

#### 4.1 Selección e identificación de la muestra

La selección de la muestra se llevo a cabo en función de la disponibilidad de la misma y en relación a la uniformidad de las pruebas obtenidas en el tratamiento Fenton *(Martínez, 2002)*.

Se selecciono la número tres por ser la más representativa durante el muestreo en la refinería, debido a que proviene de un tanque donde se mezclan tres corrientes de sosas gastadas.

Posteriormente se llevo a cabo la caracterización y las pruebas de tratabilidad. Para el control de cada tratamiento se propuso la siguiente nomenclatura en función de las características y propiedades de cada uno:

**Tabla 4.1.1** Nomenclatura de los tratamientos

<b>Proceso de oxidación</b>	Ozono	
<b>Muestra</b>	Sosa gastada	
<b>Lote</b>	3 (L3)	
<b>Tipo</b>	Diluida (1:10)	D
	Concentrada	C
	Neutralizada: muestra diluida (1:10) y neutralizada a pH 6	N
<b>Número de muestra</b>	01	
	02	

Las pruebas de tratabilidad se llevaron a cabo con las muestras por duplicado por cada tratamiento con la siguiente clave:

Tratamiento 1: L3D01 y L3D02

Tratamiento 2: L3C01 y L3C02

Tratamiento 3: L3N01 y L3N02

## 4.2 Caracterización de la muestra

La tabla 4.2 muestra la caracterización de las sosas gastadas, esta muestra fue empleada en ambos tratamientos reduciendo de esta manera los factores de desviación, al momento de la comparación.

**Tabla 4.2.** Caracterización de sosas gastadas.

<b>Parámetro</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valor</b>
DQO	mg/L	580000
Fenoles Totales	mg/L	3390
pH		13.2
SDT	mg/L	207000
Conductividad	mhos/cm	412
Sulfuros	mg/Kg	37400
Mercapturos	mg/Kg	720

Al analizar los resultados de la caracterización, se puede observar claramente lo complejo de este tipo de efluentes, para su tratamiento, e inclusive para su manejo. Los parámetros más sobresalientes por su alto valor que otorgan la característica de residuo peligroso son: los fenoles totales, el pH y los compuestos de azufre que proporcionan al efluente su carácter reactivo.

## 4.3 Resultados de las pruebas de tratabilidad mediante ozono

Para el proceso de oxidación con ozono se obtuvieron los resultados mostrados en el anexo II. Es importante mencionar que en dicha matriz de resultados, se muestran los resultados por duplicado de cada prueba, por ejemplo la tabla 3.1, los resultados para FT Y DQO de todas las pruebas realizadas.

**Tabla 3.1.** Resultados de las pruebas de tratabilidad con ozono.

FENOLES TOTALES (mg/L)												
TIEMPO minutos	L3N02	L3C02	L3N02	L3C01	L3D02	L3C02	L3N01	L3C01	L3D01	L3N01	L3D02	L3D01
0	375.56	785	375.56	803.50	280	805.6	295.56	785	280	375.56	280	280
15	366.95	749.26	366.95	785.00	37.58	749.26	256.31	757.12	52.053	366.95	37.58	37.5
30	398.23	686.77	182.23	688.00	44.91	686.77	179.88	844.37	76.75	398.23	44.91	45.1
45	172.55	601.18	172.55	767.00	36.87	601.18	131.84	785.87	65.99	172.55	36.87	36.8
60	115.83	746.38	115.83	865.00	33.02	746.38	93.85	754.92	74.08	115.83	33.02	35.2
75	82.87	846.92	82.87	893.00	38.23	846.92	57	812.43	77.5	82.87	38.23	40.5
90	41.32	628.43	41.32	794.52	35.51	628.43	31.07	755.26	71.25	41.32	35.51	34.98
105	26.4	620.85	26.4	755.70	65.7	620.85	25.15	745.05	82.47	26.4	65.7	62.83
120	24.2	645.06	24.2	682.00	83.93	645.06	15.78	648.73	79.46	24.2	83.93	75.3
DQO (mg/L)												
TIEMPO minutos	L3N02	L3C02	L3N02	L3C01	L3D02	L3C02	L3N01	L3C01	L3D01	L3N01	L3D02	L3D01
0	3200	580000	3200	580000	58000	580000	3210	580000	58000	3210	58000	58000
15	2010	393000	2010	394000	23200	381000	3100	390000	22000	3090	23400	21900
30	1930	344000	1930	324000	21500	372000	3000	336000	18500	3130	21700	18700
45	1770	376000	1770	382000	21500	363000	2730	392000	12800	2720	20700	13100
60	1610	364000	1610	366000	20700	361000	2460	364000	9700	2470	20500	10100
75	1630	366000	1630	369000	18200	360000	1850	359000	7700	1780	18700	8000
90	1560	370000	1560	369000	20100	365000	1800	363000	7000	1780	20300	7500
105	1560	331000	1560	333000	16000	340000	1780	356000	9000	1810	14300	9000
120	1500	351000	1500	371000	13600	357000	1680	365000	10100	1770	14000	9900

**Apéndice III**

A estos resultados se aplicaron las pruebas estadísticas mencionadas en el capítulo de metodología y que se muestran en los anexos I, II y III.

#### 4.4 Análisis de los resultados de las pruebas estadísticas aplicadas al proceso de oxidación con ozono

La dilución (1:10) de las sosas gastadas se fijó antes de iniciar las pruebas de oxidación con ozono, en función, de que el proceso el proceso de oxidación con Fenton (*Martínez, 2002*), demostró esta dilución como óptima y segura en el laboratorio; de esta manera, se pudo comparar los dos procesos de oxidación con las mismas condiciones iniciales.

Para el proceso de oxidación con ozono el análisis del diseño experimental, y la prueba de intervalos múltiples de Duncan (anexo III) revelan que los tres

tratamientos son diferentes. Sin embargo, en el caso del tratamiento en que se diluye y neutraliza el efluente antes de la aplicación del ozono tiene menos desviación en sus resultados, siendo éste el más adecuado.

En la etapa de neutralización con ácido sulfúrico, la reacción que se lleva a cabo es exotérmica (de 20 a 60°C), favoreciendo, por un lado, las reacciones de hidrólisis (formación de H<sub>2</sub>S) y por otro las reacciones de neutralización (formación de sales como sulfitos y sulfatos). En nuestro caso no se llevo a cabo el análisis de esta etapa, sin embargo, cabe mencionar que durante la neutralización de las sosas, la concentración de los sulfatos aumenta y la liberación de H<sub>2</sub>S es constante durante toda la reacción. En esta etapa se alcanza una remoción del 100% de los compuestos de azufre sulfuros, disulfuros y mercapturos (menos de 1 mg/Kg).

Por otro lado, el diseño experimental y las pruebas de Duncan revelan una gran diferencia entre los tratamientos en los que se diluyo la muestra y el tratamiento en que se trabajo con la muestra sin diluir (anexo III). Se observa que el efecto de la dilución de las sosas gastadas tiene una relación importante en la eficiencia de remoción de las variables de respuesta DQO y FT (más de 95%) en los tratamientos en que se diluyo antes de oxidar se observó que la cantidad de ozono necesaria para oxidar es totalmente cubierta, debido a que la concentración de contaminantes disminuye y las reacciones se completan en menor tiempo.

Para el caso de la DQO, la comparación entre los tratamientos revela el mismo comportamiento, observándose igualmente, en caso del tratamiento diluido y neutralizado, mejores resultados en la remoción de este parámetro (99% pasando de 580 g/L a 3.1 g/L).

Al relacionar estos dos comportamientos con la comparación entre los tratamientos de la variable pH, se puede apreciar que la diferencia entre los tratamientos es más

significativa, siendo el tratamiento 3 el que presenta una variación más importante (anexo III).

Las figuras 4.5.1 y 4.5.2 muestran que a pH ácidos la eficiencia de remoción de las variables DQO y FT se ve favorecida alcanzando valores superiores al 90 %.

Cabe mencionar que la prueba de Duncan muestra que entre los tratamientos, 1 y 3 no existe una diferencia muy significativa entre las variables DQO y FT esto indica que la selección de uno u otro tratamiento dependerá también de otros parámetros o estudios.

#### **4.5 Comparación del tratamiento con ozono contra los resultados del proceso Fenton.**

La tabla 4.5.1 muestra la comparación de los resultados obtenidos entre los dos procesos para tiempos de reacción de 30 minutos a 45 min.

La dosis de ozono aplicada fue de 1809 mg/L (40.2 mg [O<sub>3</sub>]<sub>gas</sub> /L\*min, aplicados durante 45 min). Para el caso del proceso Fenton la dosis de Fe<sup>3+</sup> y de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue de 2850 mg/L y 8550 mg/L respectivamente.

**Tabla 4.5.1** Comparación de resultados de los procesos Fenton y Ozono.

Parámetro	Unidades	Ozono	% Remoción	Fenton	% Remoción
DQO	mg/L	3130	99.5	15000	95
Fenoles totales	mg/L	181	95	130	98
Sólidos Sedimentables	mL/L	0	0	76	
Sulfuros	mg/Kg	< 1	100	< 1	100
Mercapturos	mg/Kg	< 1	100	< 1	100

Las eficiencias de remoción del proceso de oxidación con ozono son mejores, 99.5 % para la DQO y 95% para los FT, con una menor dosis de ozono. La tabla muestra que

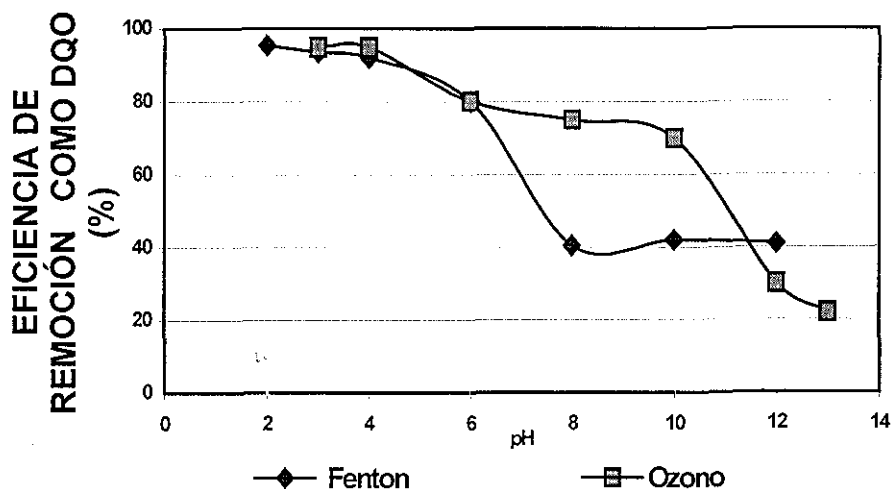
en el proceso Fenton se generan 76 mL de lodo por cada litro de sosa tratada durante la reacción, siendo esto una gran desventaja contra el proceso de ozonación en el cual no se aprecia la generación ningún residuo sólido. Para los compuestos de azufre, la remoción se considera como íntegra, obteniendo una concentración final inferior a 1 mg/Kg.

#### 4.6 EFECTO DEL pH

Debido a que el pH tiene un efecto importante en la eficiencia de remoción de las variables de respuesta DQO y FT., se analizó su efecto graficando estas variables en ambos procesos para su comparación. Las condiciones experimentales utilizadas en las gráficas 4.6.1 y 4.6.2 las son las siguientes:

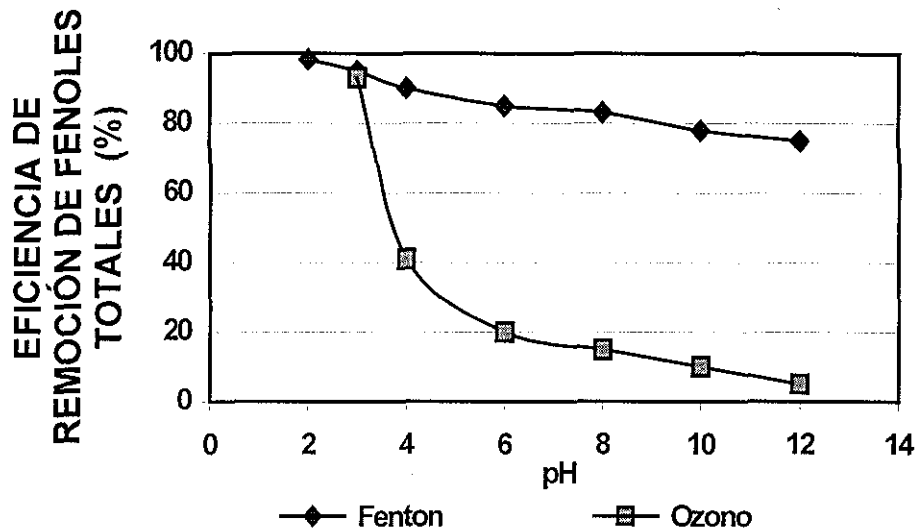
- Dilución 1:10
- Tiempo de reacción de 30 a 45 min
- Concentración de:
  - $O_3 = 1809 \text{ mg/L}$
  - $Fe^{3+} = 2850 \text{ mg/L}$
  - $H_2O_2 = 8550 \text{ mg/L}$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



**Figura 4.6.1.** Efecto del pH en la eficiencia de remoción de la DQO.





**Figura 4.6.2.** Efecto del pH en la eficiencia de remoción de Fenoles Totales.

La figura 4.6.1 muestra la comparación entre los procesos Fenton y Ozono y para la variable de respuesta DQO. En ambos procesos, la eficiencia de remoción aumenta a medida que el pH disminuye. A partir de pH 6 las eficiencias son superiores al 80 %.

Por otro lado, la figura 4.6.2 muestra la eficiencia de remoción de FT en función de la variación del pH para ambos procesos.

Primeramente, se puede observar que tanto la ozonación como el proceso Fenton tiene dependencia al pH para la remoción de FT. En el intervalo de 12 a 5 unidades de pH, se observa una ligera remoción de 2 a 30 % de Fenoles totales, en el proceso de oxidación con ozono, esto se debe a la presencia de compuestos de azufre que tienen una constante de reacción con ozono mucho mayor que la de los fenoles.

Por ejemplo para los sulfuros y disulfuros las constantes de reacción con ozono publicadas por *Hoigné and Bader, en 1985* son de  $10^6$  y  $10^9$  respectivamente, mientras que, para los fenoles se reportan constantes de  $0.246 \cdot 10^3$  (*Langlais, 1991*) a pH alcalinos, por esta razón la competencia entre reacciones se ve

favorecida hacia a los compuestos de azufre y con esto la eficiencia de remoción de los fenoles es menor a este pH.

Sin embargo, cuando el pH va disminuyendo, hasta alcanzar un valor de 6, la reacción de oxidación de los sulfuros y disulfuros se ha completado formando sulfitos y sulfatos (**Langlais, 1991**). Con esto la reacción con los fenoles da inicio y por ello razón la eficiencia de remoción aumenta hasta valores cercanos al 95% en este pH.

Por otra parte la generación del radical hidroxilo ( $\text{OH}\bullet$ ) en el proceso Fenton tiene la característica de ser un oxidante muy fuerte y no selectivo para un amplio rango de compuestos orgánicos teniendo constantes de reacción de  $10^9$  y  $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$  (**Gallard y De Daat, 2000**), lo que permite la oxidación de los fenoles; por esta razón la tendencia con una pendiente cercana a cero indica que la reacción con  $\text{OH}\bullet$  se lleva a cabo de una manera eficiente alcanzando remociones superiores al 75%.

#### 4.7.1 Resultados de la caracterización y pruebas de tratabilidad de los lodos obtenidos en el proceso Fenton.

Los resultados obtenidos en la caracterización de los lodos generados en el proceso de oxidación con Fenton y su comparación con valores típicos reportados por la EPA y la legislación Mexicana, CRETIB, se presentan en la tabla 4.7.1.

**Tabla 4.7.1** Resultados experimentales de la caracterización de los lodos Fenton.

Parámetro	Lodos Fenton	Todos los lodos <sup>a*</sup>		US EPA <sup>b</sup> 503.13	Límites CRETIB
		Rango	Típico		
Sólidos Totales (%)	<b>7.2</b>	-	-	-	-
Sólidos Volátiles (% ST)	<b>2.2</b>	-	-	-	-
pH	<b>2.3</b>	-	-	-	<b>2.0-12.5</b>
N Total (g/kg)	<b>0</b>	<1-176	33	-	-
P (g/kg)	<b>0.4</b>	<1-143	23	-	-
As (mg/kg)	<b>&lt; 0.037</b>	1.1-230	10	75	5.0
Ba (mg/kg)	<b>0.155</b>	-	-	85	100.0
Cd (mg/kg)	<b>0.016</b>	3-3410	16	85	1.0
Cr (mg/kg)	<b>0.020</b>	10-99000	500	-	5.0
Ni (mg/kg)	<b>0.010</b>	2-3520	82	420	5.0
Hg (mg/kg)	<b>0.0002</b>	0.02-106000	0.55	57	0.2
Pb (mg/kg)	<b>0.023</b>	13-19700	500	840	5.0
Se (mg/kg)	<b>0.045</b>	-	-	100	1.0

<sup>a</sup> Chaney tertiary, and unspecified sludges.

<sup>b</sup> U.S EPA 503.13. Dry weight basis.

<sup>c</sup> NH<sup>3</sup>+Kjeldahl N in g/L

\*R. Droste (1997).

De la comparación de los resultados de los lodos Fenton se puede apreciar que todos los parámetros cumplen con la legislación y con los límites CRETIB. Sin embargo, el único parámetro que está muy cerca del límite mínimo permisible es el pH, con un valor de 2.3 casi llegando al límite de 2; siendo ésta una posible causa de corrosión por protones. En cuanto a la concentración de metales en todos los casos el valor encontrado está muy por debajo de los valores normados por la EPA y CRETIB.

La tabla 4.7.2 muestra los resultados obtenidos de nutrientes Nitrógeno y Fósforo (N,P) en los lodos así como la concentración de Fenoles y DQO.

**Tabla 4.7.2.** Concentración de N, P, Fenoles totales y DQO

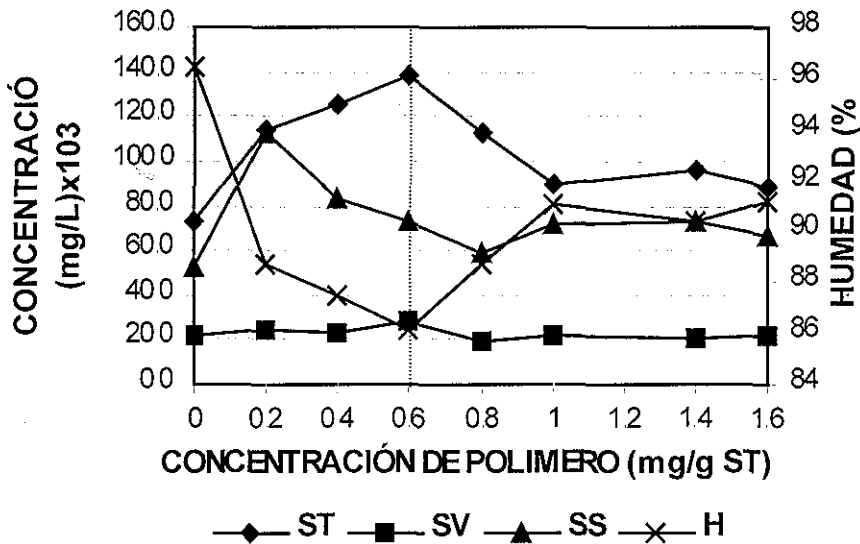
PÁRAMETRO	CONCENTRACIÓN
NITRÓGENO TOTAL	0
FÓSFORO TOTAL	0.0004 g/Kg
FENOLES TOTALES	3.12 mg/L
DQO	3885 mg/L

Los valores correspondientes a los nutrientes obtenidos en los lodos resultan ser insuficientes para satisfacer los requerimientos promedio de un suelo común por lo que no se recomienda su uso como mejorares de suelo adicionalmente éstos contienen aún una pequeña concentración de fenoles (3.12 mg/L), que si bien se encuentra por debajo de los límites permisibles reportados por la legislación mexicana del CRETIB (5 mg/L), un proceso de acondicionamiento, es recomendable o aconsejable.

#### 4.7.2 Resultados del acondicionamiento de lodos

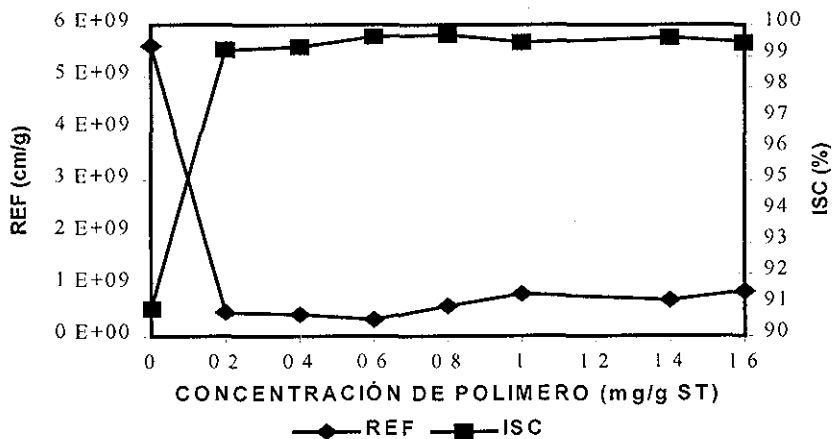
El lodo obtenido durante el proceso Fenton (**Martínez, 2002**) presentó una alta humedad, un tiempo de sedimentación alto y la ausencia de formación de flóculos. Debido a ello, se aplicó un acondicionamiento mediante el uso de un polímero de alto peso molecular con el fin de aumentar tanto el tamaño del flóculo formado como la concentración de sólidos y disminuyendo indirectamente, el volumen de lodo mejorando así su capacidad de deshidratación. La dosificación inicial del polímero se determinó en función de datos bibliográficos (**Girovich, 1996**) correspondientes a dosis conocidas aplicadas a lodos similares para procesos de deshidratado (0-2 mg polímero/g de sólido seco). Los resultados de los parámetros físicos controlados en el deshidratado de lodo, se muestran en la gráfica 3.3.1.

Para interpretar los datos obtenidos se hace una gráfica los valores de las variables REF, ISC, comportamiento de sólidos y % de humedad. En la gráfica 4.7.2 se observa que mientras la humedad disminuye, la concentración de sólidos aumenta a medida que la concentración de polímero aumenta.



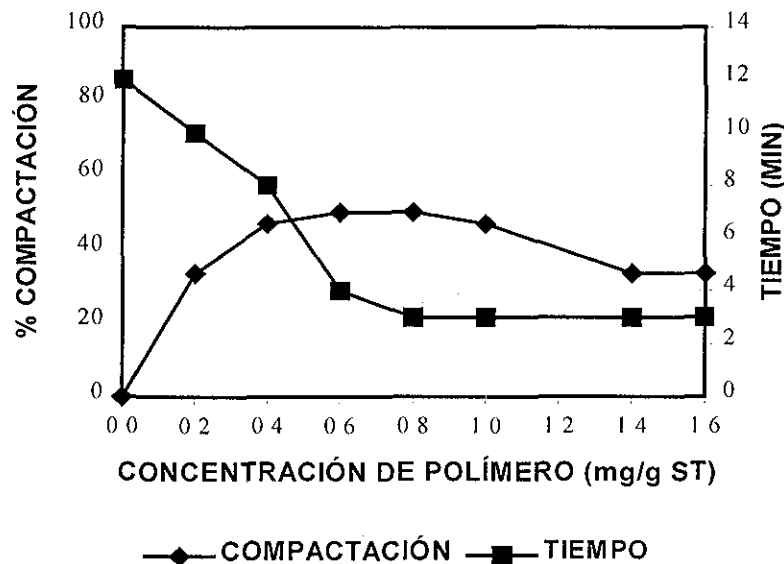
Gráfica 4.7.2. Efecto del polímero en los sólidos y humedad

Se observa igualmente, que al aumentar la concentración de polímero en el lodo, la concentración de ST aumenta y disminuye la concentración de SS, encontrando un punto de inflexión en 0.6 mg de polímero/g ST de lodo.



Gráfica 4.7.3. Efecto del polímero en la REF e ISC.

Cuando se grafican los resultados de la REF contra la concentración de polímero (gráfica 4.7.3), se observa como la tendencia de la resistencia disminuye en orden de un exponente. Este fenómeno indica que el lodo acondicionado con polímero mejora el proceso de deshidratación y al relacionarlos con los datos de la gráfica 4.7.4, donde se muestra el tiempo de sedimentación y el porcentaje de compactación de lodo, observamos que para dosis cercanas a 0.6 mg de polímero/g de ST, el tiempo de sedimentación se reduce alcanzando un valor máximo por debajo de los 3 minutos. Este proceso permite reducir el volumen de lodo en un 60% del volumen inicial, disminuyendo con esto los costos en su disposición y manejo.



**Gráfica 4.7.4.** Efecto del polímero en el tiempo de compactación del lodo.

En resumen la dosis óptima de acondicionamiento que arroja los mejores efectos en la disminución de volumen, humedad y tiempo de sedimentación de lodo permitiendo abatir costos en el manejo y tratamiento de los lodos es de 0.6 mg de polímero/g ST.

Posterior al acondicionamiento del lodo es recomendable llevar a cabo la neutralización con hidróxido de calcio; para mantener un pH neutro y así disponer los lodos sin riesgos y evitar problemas de corrosión. La selección de hidróxido se efectuó en función de su fácil manejo y bajo costo. La selección de la dosis óptima fue 0.029 Kg hidróxido/ Kg de ST, ya que por lo regular el hidróxido se utiliza para la estabilización de lodos llevándolos hasta un pH de 12. Los resultados de la neutralización se muestran en la tabla 4.7.4.

**Tabla 4.7.4.** Efecto de la cal en la neutralización del lodo acondicionado.

MUESTRA	pH inicial	DOSIS DE CAL (Kg CAL /Kg ST)	INTERVALO DE NEUTRALIZACIÓN	
			pH inicial	pH final
LODO	2.65	0.018	3.92	5.09
LODO ACONDICIONADO	2.65	0.022	3.99	4.16
<b>LODO ACONDICIONADO (0.6 mg/l)</b>	2.65	<b>0.029</b>	<b>8.13</b>	<b>6.67</b>
LODO ACONDICIONADO (0.6 mg/l)	2.65	0.036	10.02	10.01
LODO ACONDICIONADO (0.6 mg/l)	2.65	0.072	12	11.57
LODO ACONDICIONADO (0.6 mg/l)	2.65	0.360	12.54	12.6

Un análisis CRETIB realizado al lodo generado (anexo VI), revela crecimiento nulo de coliformes fecales y totales, en los cultivos en Endo -c-agar, m FC agar, Agar bacteriológico y Agar FLO. Por otra parte, el análisis revela algunas trazas de metales tóxicos. En lo que respecta a fenoles totales, se reporta un valor de 3.12 mg/L, quedando muy por abajo del límite máximo permisible.

#### **4.8 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE AMBOS PROCESOS**

Por los resultados obtenidos en ambos procesos, se ve que tienen grandes ventajas, por ejemplo, para ambos procesos el efecto del pH resulta ser determinante en la remoción de las variables de respuesta debido a que en esta etapa se eliminan los compuestos de azufre, con esto la DQO sólo depende de la aportación de los fenoles.

Sin embargo existe una dependencia del pH importante en el proceso de oxidación con Fenton en la eficiencia de remoción de DQO y FT, debido a que la eficiencia de remoción de ambas aumenta al disminuir el pH, alcanzando los mejores resultados a pH's entre 3 y 5, donde la eficiencia de remoción es de 95%.

Desgraciadamente el proceso Fenton, tiene la desventaja de generar lodos en su tratamiento (76 mL/L). Este lodo generado por la reacción Fenton, tiene una concentración remanente de FT, que aunque no rebasa los límites máximos permisibles, pueden ser la causa de inhibir procesos biológicos, y su valor de pH; puede considerarse como concentración tóxica por estar cerca de límite inferior de 2.

Por otra parte la baja concentración de sólidos volátiles y la ausencia de nutrientes en los lodos, hacen que estos no sean considerados como biosólidos, y tengan que ser dispuestos en un relleno sanitario.

En lo que se refiere al ozono, éste no parece formar lodos, eliminando así los gastos originados en su tratamiento. Esto hace al proceso de ozonación muy atractivo para su aplicación, debido a que alcanza remociones mayores al 95 % a pH ácidos.



## 5.1 CONCLUSIONES

A partir de los objetivos planteados y en función de los resultados obtenidos, se pueden mencionar las siguientes conclusiones:

Se llevo a cabo la selección y caracterización de la sosa gastada, la cuál muestra principalmente una concentración elevada de Fenoles Totales y DQO.

Se establecieron los parámetros (variables) y condiciones de operación para el proceso de oxidación con ozono y se aplicó un diseño experimental que permitió comparar diferentes tratamientos de oxidación con ozono y evaluar el comportamiento de las variables de respuesta DQO y FT.

La remoción de los compuestos de azufre se lleva a cabo principalmente en la neutralización, donde los sulfuros y mercapturos reaccionan con el ácido para formar  $H_2S$  y sulfatos. En esta el gas que se forma principalmente es  $H_2S$ . Altamente tóxico con una concentración umbral peligrosa de 50 a 100 ppm, además de formar mezclas explosivas con el aire en un rango de 4-44%.

El análisis de variancia y las pruebas de Duncan, muestran que el mejor tratamiento para la eliminación de Fenoles totales y DQO resultó ser el L3N01, donde se diluye la sosa gastada al 10% y se baja el pH hasta 6, antes de iniciar la oxidación con ozono. Éste alcanza una eficiencia de remoción de DQO de 99.5% y de FT de 95%.

Para ambos procesos el efecto del pH resulta ser determinante en la remoción de las variables de respuesta DQO y FT debido a que en esta etapa se eliminan los compuestos de azufre, con esto la DQO sólo depende de la aportación de los fenoles otros compuestos presentes.

Existe una dependencia del pH importante en el proceso de oxidación con ozono, la competencia entre reacciones se ve favorecida hacia a los compuestos de azufre debido a que las constantes de reacción de estos son mucho mayores ( $3 \cdot 10^9$ ) a la de los fenoles ( $0.2 \cdot 10^3$ ). Cuando el pH va disminuyendo, hasta alcanzar un valor de 6, la reacción de oxidación de los sulfuros y disulfuros se a completado formando sulfitos, sulfatos y  $H_2S$  (**Langlais, 1991**). Con esto la reacción con los fenoles da inicio, por esta razón la eficiencia de remoción aumenta hasta valores cercanos al 95% en este pH.

La generación del radical hidroxilo ( $OH\bullet$ ) en el proceso Fenton tiene la característica de ser un oxidante muy fuerte y no selectivo para un amplio rango de compuestos orgánicos teniendo constantes de reacción de  $10^9$  y  $10^{11} M^{-1} seg^{-1}$  (**Gallard y De Daat, 2000**), lo que permite la oxidación de los fenoles; por esta razón la tendencia con una pendiente cercana a cero indica que la reacción con  $OH\bullet$  se lleva a cabo de una manera eficiente alcanzando remociones superiores al 75%.

El proceso Fenton tiene la desventaja de generar lodos en su tratamiento (76 mL/L) ocasionando gastos extras debido al tratamiento que se deriva; pudiendo ser una limitante para su elección.

Las concentraciones finales de FT, compuestos de azufre y DQO quedan por debajo de los límites permisibles; quitando el carácter de residuos peligrosos a las sosas gastadas.

Las concentraciones de contaminantes en el lodo generado por la reacción Fenton, no rebasan los límites máximos permisibles; sin embargo, en el caso de los compuestos fenólicos, que son inhibidores de los procesos biológicos, y su valor de pH; pueden considerarse como concentraciones tóxicas por estar cerca de los límites.

La ausencia de nutrientes en los lodos, hacen que estos no sean considerados como biosolidos.

El acondicionamiento de lodo con polímero resulta atractivo, ya que reduce el volumen de lodo en un 60% en menos de 5 minutos, minimizando así los costos de manejo y disposición.

La concentración remanente de fenoles en los lodos hacen que estos deban ser dispuestos en un relleno sanitario. Por otro lado el valor de pH de 2.3 unidades, hacen que en el tratamiento de lodos sea necesario llevar a cabo una neutralización con cal en seco, evitando así problemas por corrosión y reactividad.

Finalmente la alta eficiencia de remoción, tanto en DQO como en FT; y la ventaja de no generar lodos en su tratamiento hacen que el proceso con ozono sea una buena opción para el pretratamiento de las sosas gastadas.

## **5.2 RECOMENDACIONES**

En virtud de que las sosas gastadas son un efluente altamente tóxico, la parte de la seguridad, tanto en el manejo, almacenaje y tratamiento resulta ser de gran importancia, para evitar accidentes.

Se recomienda realizar un estudio de factibilidad económica que permita hacer una elección adecuada, en función del costo de los reactivos empleados en cada uno de los procesos comparados. Por otro lado se propone llevar a cabo la optimización del proceso para ambos casos de tratamiento, considerando la amplia variabilidad en la composición de la sosa gastada.

## BIBLIOGRAFÍA

1. AOACa (1978). *American Organisation Agriculture Chemistry* Referred in NMX-AA-24-1984 for total Nitrogen determination.
2. AOACb (1978). *American Organisation Agriculture Chemistry* Refereed in NMX-AA-094-1985 for total Phosphor determination.
3. APA (1994). *A plan english guide to the EPA*, parts 503 biosolids rule. U.S.A.
4. APHA-AWWA-WPCF (1995). *Standard methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19 edn., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, D.C., U.S.A.
5. ASTM (1990). *Standard Test Methods for pH of Water*, Designation: D 1293-84.
6. Bermúdez M. 1998. Caracterización con el fin de revalorizar y reutilizar las corrientes de sosas gastadas de las refinerías. México D.F.
7. Berné F. Cordonnier J, F. 1982. Industrial water treatment. Refining petrochemicals and gas processing technuques. Ed. Gulf publishing company.
8. Castrejon A. 2002. "evaluación de la calidad de lodos residuales de México". XIII Congreso nacional: Una gestión ambiental por el bien del planeta. FEMISCA México.
9. Coackley , P.C, and Jones B.R.S. "Vacuum sludge filtration I. Unterpretation of results by the concept Specific resistance." *Sew. Ind. Wastes*. 28 1956.
10. Copa W. 1991. Aplicación de oxidación húmeda con aire para el tratamiento de sosas gastadas. Reporte técnico 45.
11. Christensen G. L: and Dick R: I: (1985). *Specific resistance measurements: Methods and procedures*. J. of Environ. Engng. Vol. III, No. 3 pp. 258-271.
12. Christensen Lee G. "Communication. Units for Specific resistance." *Journal WPCF*, volume 55 number 4, 417.
13. DeMers L.D. et.al. Ozone system energy optimization handbook, AWWA Research Foundation, 1996.

14. Droste R. (1997). *Theory and practice of wastewater treatment*, Biological Wastewater treatment, pp. 70-799.
15. EPA. 1999. Biosolids generation, use and disposal in the EEUU.
16. Girovich M.J. (1996). *Biosolids treatment and management*. New York. USA. pp.453
17. Instituto Mexicano del Petróleo, 1997. Informe técnico de las corrientes de sosas gastadas de la refinería Miguel Hidalgo. Informe técnico preliminar.
18. International Ozone association: [www.int-ozone-assoc.org](http://www.int-ozone-assoc.org)
19. Kalichevsky, Kobe, 1956. "Petroleum Refining with Chemicals". Elsevier publishing company, New York.
20. Martínez A. 2002. "Pretratamiento Fenton para la remoción de fenoles y DQO de sosas gastadas de refinerías". México D.F.
21. Martínez O. 1999. "Modelamiento cinético e hidrodinámico de un reactor de dispersión gas-líquido y su integración al nuevo proceso de tratamiento de sosas gastadas basado en el uso de CO<sub>2</sub> gaseoso". México D.F.
22. Mexican regulations NOM-052-ECOL-93 and NOM-053-ECOL-93 (1993). Partially relied to the *Code of Federal Regulation* (1991), title 40, part. 260, U.S.A.
23. MPR Service, Inc.(1999). *Processing Spent Caustics*, In: <http://www.mprserve.com/mprox/>. Oxidation Service Group, Dickinson, Texas, U.S.A.
24. Orta T. Barrios A, Matamoros H. 2001. Characterisation of refinery sludges from spend caustic treated by Fenton reaction. Sludge management: regulation, treatment, utilisation and disposal. IWA.
25. Ravikumar J. X and Gurol M. D: 1994. Fenton's reagent as a chemical oxidant for soil contaminants. In chemical oxidation. technologies for the nineties, vol. 2. Edited by Wesley w. Eckenfelder; A. R. Bowers, J. A. Roth. Lancaster Pennsylvania.
26. Rice R. G. Analytical aspects of ozone treatment of water and wastewater. Lewis publishers. 1986.

27. Sammer O. Ghobrial F. Al- Musainia S. 1990. *Wastewater sludge characteristics in relation to potential dewatering technology a case study*, J. Environ. Sci. A 25(4), pp. 367-379.
28. Shih-Hsiung Sheu and Hung-Shang Weng (2001), *Treatment of olefin plant spent caustic by combination of neutralisation and Fenton reaction*, Water Research, Vol. 35 n° 8, pp. 2017-2021.
29. US EPA (1994) A Plain English Guide To The EPA 503 Biosolids Rule. EPA/832/R-93/003.
30. Whan, Kant Yun and Kyung-Yub Hwang. 2000. Effects of the reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. Water Res. Vol. 34. No. 10.
31. William D. C., Joseph A. M. And David A. B. (1992). *The application of wet air oxidation on the treatment of spent caustic liquor*. Chemical Oxidation technologies of the Nineties, pp. 299-310. Technomic Publishing Co. Inc. PA, U.S.A.
32. ZIMPRO. 1991. The application of wet air oxidation to the treatment of spent caustic liquor. Report technical No. 415

## **A1. DISEÑO EXPERIMENTAL**

Cuando se espera que la variación en las unidades experimentales (tratamientos) (u.e) pueden alterar los verdaderos efectos en los tratamientos, se plantea un método que propone manejar la heterogeneidad de las unidades experimentales mediante bloques al azar.

El diseño de bloques completos al azar es un diseño con aleatorización restringida en el cuál las unidades experimentales se ordenan primero en grupos homogéneos (bloques) y después los tratamientos se asignan aleatoriamente dentro de los bloques.

El objetivo clave de conjuntar en bloques las unidades experimentales es hacerlas tan homogéneas como sea posible dentro de cada bloque y hacerlos diferentes bloques lo suficientemente heterogéneos entre sí para reducir la variabilidad debida a las unidades experimentales. Cuando el tratamiento ocurre el mismo número de veces en cada bloque, el diseño se denomina balanceado.

En el caso del proceso de oxidación con ozono, se aplico el diseño llamado "Diseño con bloques completos al azar, bloqueando el tiempo el cuál se sabe de antemano tendrá un efecto significativo en el proceso. De esta manera es factible efectuar la comparación de los tratamientos aplicados, aislando estadísticamente la variación del tiempo.

### **Análisis del experimento estadístico**

Para el análisis de los datos del proceso de oxidación con ozono se tomaron en cuenta algunas consideraciones:

- Como no se cuenta con información de cómo se realiza el muestreo, se decide trabajar con una sola muestra de sosas gastadas, considerada como la más representativa.
- Para los dos procesos (Ozono, Fenton) se realizó una dilución 1:10 para poder comparar nuestros resultados con los obtenidos en un estudio previo (**Martínez, 2002**), el cuál demostró que esa dilución como la más manejable y segura a nivel el laboratorio.

Para aplicar el modelo seleccionado, es necesario primeramente verificar los supuestos de independencia graficando los errores aleatorios o residuos estimados en el orden en el cuál se toma la información y al no observar ninguna estructura en especial se confirma que los datos pueden considerarse independientes.

Para verificar y cumplir el supuesto requerido por el modelo empleado de normalidad de los datos, aplicando la prueba de residuos estimados en papel de probabilidad normal aritmético, en el cuál se ve una distribución de los puntos tendiendo a una línea recta la cuál supone la presencia de una ley de probabilidad normal.

Para cumplir con la aplicación del modelo se llevo a cabo el análisis de comparación de medias para los tres tratamientos con un nivel de significancia del  $\alpha = 5\%$ , y se verifico la diferencia entre tratamientos con las pruebas de Duncan.

Finalmente al seleccionar el mejor tratamiento mediante oxidación con ozono, se realiza un modelo de regresión para comparar con el proceso de oxidación mediante reacción Fenton (**Martínez, 2002**) para identificar la relación entre las variables seleccionadas DQO y FT.



## **A.2 Resultados de las pruebas de tratabilidad**

Se tomaron muestras por duplicado de cada prueba realizada, de tal manera que de cada tratamiento se obtuvieron cuatro resultados; la nomenclatura aplicada para el control de las muestras se definió de la siguiente manera:

Tratamiento: Ozono

Muestra: sosa gastada

Lote: 3 (L3)

Tipo: Diluida (D)

Concentrada (C)

Neutralizada (N)

Número de muestra: 01 y 02

De tal manera que las pruebas de tratabilidad se llevaron a cabo con las muestras por duplicado por cada tratamiento con la siguiente clave:

Tratamiento 1, muestra diluida 1:100

L3D01 y L3D02

Tratamiento 2, muestra concentrada:

L3C01 y L3C02

Tratamiento 3, muestra diluida 1:100 y neutralizada a pH 6:

L3N01 y L3N02

### A2.1 Cálculos de prueba de normalidad e independencia.

Para corroborar el hecho de que los datos cumplen con las suposiciones de normalidad, se contruye una gráfica de probabilidad normal de los residuos. Esta gráfica representa la distribución acumulada de los residuos sobre papel tipo normal, cuya escala hace que si la distribución es normal sea una recta.

Para construir esta gráfica es necesario calcular los residuos y la probabilidad acumulada ( $P_k$ ).

Para los residuos el modelo a utilizar es el siguiente:

$$e_{ij} = y_{ij} - \bar{y}_i.$$

Es decir los residuos del  $i$ -ésimo tratamiento se determinan restando el promedio a cada observación del tratamiento, finalmente se grafican para analizar la correlación entre ellos.

Para el cálculo de la probabilidad acumulada  $P_k$  el modelo es el siguiente:

$$P_k = (k - 1/2) / N$$

Donde:

$K$  es el orden ascendente de los residuos

$N$  número total de muestras

Así se construyó la siguiente matriz de resultados, seleccionando las muestras al azar y el tiempo en minutos.

**Tabla A2.1.** Resultados de las pruebas de tratabilidad con ozono.

FENOLES TOTALES (mg/L)												
TIEMPO minutos	L3N02	L3C02	L3N02	L3C01	L3D02	L3C02	L3N01	L3C02	L3D01	L3N02	L3D02	L3D02
0	375.56	785	375.56	803.50	280	805.6	295.56	785	280	375.56	280	280
15	366.95	749.26	366.95	785.00	37.58	749.26	256.31	757.12	52.053	366.95	37.58	37.5
30	398.23	686.77	398.23	688.00	44.91	686.77	179.88	844.37	76.75	398.23	44.91	45.1
45	172.55	601.18	172.55	767.00	36.87	601.18	131.84	785.87	65.99	172.55	36.87	36.8
60	115.83	746.38	115.83	865.00	33.02	746.38	93.85	754.92	74.08	115.83	33.02	35.2
75	82.87	846.92	82.87	893.00	38.23	846.92	57	812.43	77.5	82.87	38.23	40.5
90	41.32	628.43	41.32	794.52	35.51	628.43	31.07	755.26	71.25	41.32	35.51	34.98
105	26.4	620.85	26.4	755.70	65.7	620.85	25.15	745.05	82.47	26.4	65.7	62.83
120	24.2	645.06	24.2	682.00	83.93	645.06	15.78	648.73	79.46	24.2	83.93	75.3
DQO (mg/L)												
TIEMPO minutos	L3N02	L3C02	L3N02	L3C01	L3D02	L3C02	L3N01	L3C01	L3D01	L3N01	L3D02	L3D01
0	3200	580000	3200	580000	58000	580000	3210	580000	58000	3210	58000	58000
15	2010	393000	2010	394000	23200	381000	3100	390000	22000	3090	23400	21900
30	1930	344000	1930	324000	21500	372000	3000	336000	18500	3130	21700	18700
45	1770	376000	1770	382000	21500	363000	2730	392000	12800	2720	20700	13100
60	1610	364000	1610	366000	20700	361000	2460	364000	9700	2470	20500	10100
75	1630	366000	1630	369000	18200	360000	1850	359000	7700	1780	18700	8000
90	1560	370000	1560	369000	20100	365000	1800	363000	7000	1780	20300	7500
105	1560	331000	1560	333000	16000	340000	1780	356000	9000	1810	14300	9000
120	1500	351000	1500	371000	13600	357000	1680	365000	10100	1770	14000	9900
SDT (g/L)												
TIEMPO minutos	L3N02	L3C02	L3N02	L3C01	L3D02	L3C02	L3N01	L3C01	L3D01	L3N01	L3D02	L3D01
0	18.6	480	18.8	481.00	22.3	481	18.8	480.00	22.1	19	22.2	19.8
15	18.4	482.5	18.5	478.50	22.2	482	20.1	479.00	22.1	20.1	21.1	19.9
30	19.9	435	20	431.00	21.9	434.5	19	431.00	23.3	19.1	21.9	20.3
45	19.6	417	19.9	413.00	22.2	417.5	20.1	413.00	19.61	20.1	22.1	18.3
60	18.7	458.5	18.8	456.00	24.2	458	20	450.00	23.6	20	24.1	21.3
75	18	441	18.1	439.00	24.4	441.5	21	440.00	26.1	22	24.3	22.5
90	18.4	489.5	18.4	487.00	27	491	19.5	490.00	24.3	19.8	26.9	21.5
105	19.3	504.5	19.4	501.50	21.7	503.5	18.6	501.00	24.5	18.5	21.7	21.7
120	18.8	466.5	18.8	463.50	21.7	467.5	18.6	463.50	25.1	18.5	21.8	22.5
pH												
TIEMPO minutos	L3N02	L3C02	L3N02	L3C01	L3D02	L3C02	L3N01	L3C01	L3D01	L3N01	L3D02	L3D01
0	6.03	12.8	6.7	12.8	11.5	12.8	6	12.8	11.5	6	11.6	11.76
15	5.62	12.73	6.3	12.76	11.39	12.76	4.53	12.74	11.19	5.11	11.2	11.2
30	3.06	12.63	3.81	12.73	10.19	12.73	3.38	12.7	10.32	3.95	10.2	10.3
45	2.98	12.59	3.44	12.67	10.15	12.65	3.29	12.68	10.16	3.78	10.11	10.14
60	2.96	12.46	3.35	12.58	9.99	12.55	3.17	12.65	10.04	3.56	10.01	10.01
75	2.89	12.41	3.27	12.53	9.76	12.44	3.18	12.57	9.92	3.4	9.89	9.88
90	2.81	12.37	3.1	12.39	9.55	12.39	3.09	12.48	9.75	3.35	9.68	9.78
105	2.85	12.36	3.05	12.34	9.6	12.35	3.01	12.4	9.54	3.26	9.6	9.57
120	2.87	12.33	3.02	12.3	9.5	12.31	3.02	12.35	9.5	3.05	9.49	9.49

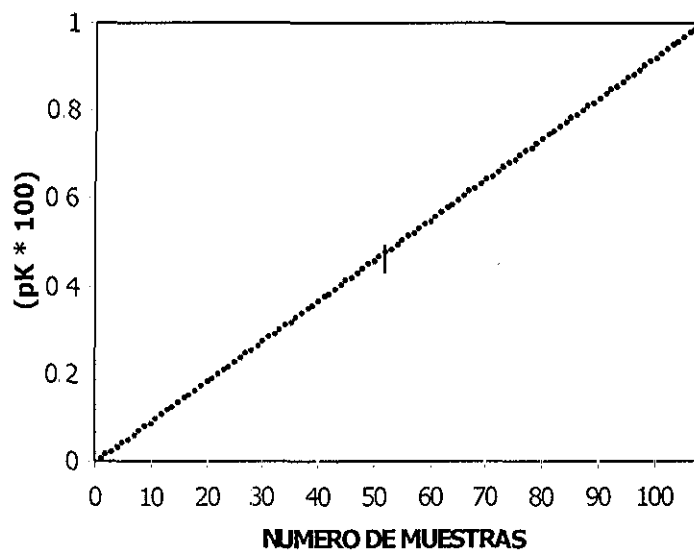
## A.2.2 Suposición de normalidad para Fenoles Totales.

La forma para comparar la suposición de normalidad consiste en hacer un histograma de los residuos y graficarlos en una hoja de probabilidad normal.

**Tabla A2.2.** Cálculos de residuos y probabilidad para pruebas de normalidad e independencia para FT.

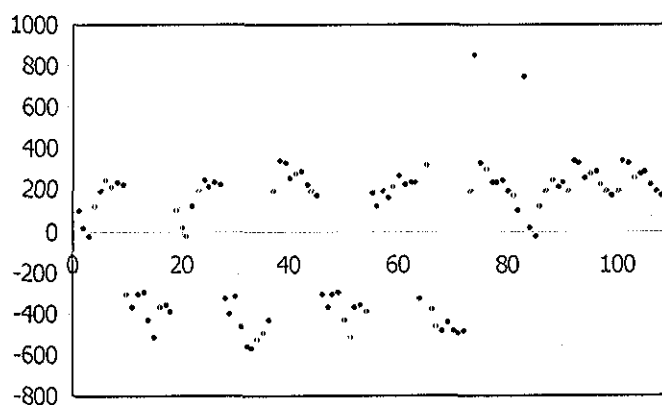
K	Residuo	Pk	Pk*100	K	Residuo	Pk	Pk*100	K	Residuo	Pk	Pk*100
1	-568.06	0.00463	0.46296	37	-23.884	0.33796	33.7963	73	226.597	0.6713	67.1296
2	-554.22	0.01389	1.38889	38	-23.884	0.34722	34.7222	74	228.454	0.68056	68.0556
3	-532.94	0.02315	2.31481	39	13.2594	0.35648	35.6481	75	228.454	0.68981	68.9815
4	-521.98	0.03241	3.24074	40	13.2594	0.36574	36.5741	76	230.507	0.69907	69.9074
5	-521.98	0.04167	4.16667	41	13.2594	0.375	37.5	77	232.448	0.70833	70.8333
6	-495.41	0.05093	5.09259	42	101.221	0.38426	38.4259	78	233.892	0.71759	71.7593
7	-493.68	0.06019	6.01852	43	101.221	0.39352	39.3519	79	233.892	0.72685	72.6852
8	-487.49	0.06944	6.94444	44	101.221	0.40278	40.2778	80	233.892	0.73611	73.6111
9	-487.43	0.0787	7.87037	45	123.899	0.41204	41.2037	81	235.142	0.74537	74.537
10	-484.76	0.08796	8.7963	46	125.888	0.4213	42.1296	82	236.698	0.75463	75.463
11	-470.02	0.09722	9.72222	47	125.888	0.43056	43.0556	83	236.874	0.76389	76.3889
12	-468.56	0.10648	10.6481	48	125.888	0.43981	43.9815	84	242.075	0.77315	77.3148
13	-444.14	0.11574	11.5741	49	166.598	0.44907	44.9074	85	242.075	0.78241	78.2407
14	-435.6	0.125	12.5	50	168.724	0.45833	45.8333	86	242.075	0.79167	79.1667
15	-435.6	0.13426	13.4259	51	168.724	0.46759	46.7593	87	247.445	0.80093	80.0926
16	-429.35	0.14352	14.3519	52	177.354	0.47685	47.6852	88	261.568	0.81019	81.0185
17	-404.79	0.15278	15.2778	53	177.822	0.48611	48.6111	89	261.568	0.81944	81.9444
18	-392.41	0.16204	16.2037	54	181.221	0.49537	49.537	90	261.638	0.8287	82.8704
19	-392.41	0.1713	17.1296	55	190.327	0.50463	50.463	91	267.945	0.83796	83.7963
20	-376.91	0.18056	18.0556	56	194.466	0.51389	51.3889	92	275.578	0.84722	84.7222
21	-369.05	0.18981	18.9815	57	194.592	0.52315	52.3148	93	277.758	0.85648	85.6481
22	-369.05	0.19907	19.9074	58	194.592	0.53241	53.2407	94	277.758	0.86574	86.5741
23	-366.85	0.20833	20.8333	59	194.948	0.54167	54.1667	95	284.445	0.875	87.5
24	-366.85	0.21759	21.7593	60	194.948	0.55093	55.0926	96	286.715	0.88426	88.4259
25	-360.56	0.22685	22.6852	61	194.948	0.56019	56.0185	97	286.715	0.89352	89.3519
26	-360.56	0.23611	23.6111	62	196.781	0.56944	56.9444	98	297.596	0.90278	90.2778
27	-328.85	0.24537	24.537	63	196.781	0.5787	57.8704	99	322.89	0.91204	91.2037
28	-326.72	0.25463	25.463	64	196.781	0.58796	58.7963	100	328.156	0.9213	92.1296
29	-313.65	0.26389	26.3889	65	196.781	0.59722	59.7222	101	329.246	0.93056	93.0556
30	-312.42	0.27315	27.3148	66	197.462	0.60648	60.6481	102	329.436	0.93981	93.9815
31	-312.42	0.28241	28.2407	67	216.928	0.61574	61.5741	103	329.436	0.94907	94.9074
32	-308.22	0.29167	29.1667	68	220.257	0.625	62.5	104	342.629	0.95833	95.8333
33	-308.22	0.30093	30.0926	69	220.257	0.63426	63.4259	105	342.629	0.96759	96.7593
34	-302.74	0.31019	31.0185	70	220.257	0.64352	64.3519	106	342.709	0.97685	97.6852
35	-302.74	0.31944	31.9444	71	226.067	0.65278	65.2778	107	752.96	0.98611	98.6111
36	-23.884	0.3287	32.8704	72	226.067	0.66204	66.2037	108	848.52	0.99537	99.537

De la matriz de resultados anterior se gráfica la probabilidad  $P_k$ .



**Gráfica A2.2.1.** Probabilidad normal de los residuos para los datos de FT.

Para verificar la independencia de los de los datos obtenidos experimentalmente se graficán los residuos contra el tiempo.



**Gráfica A2.2.2.** Gráfica de residuos contra tiempo para los datos de FT.

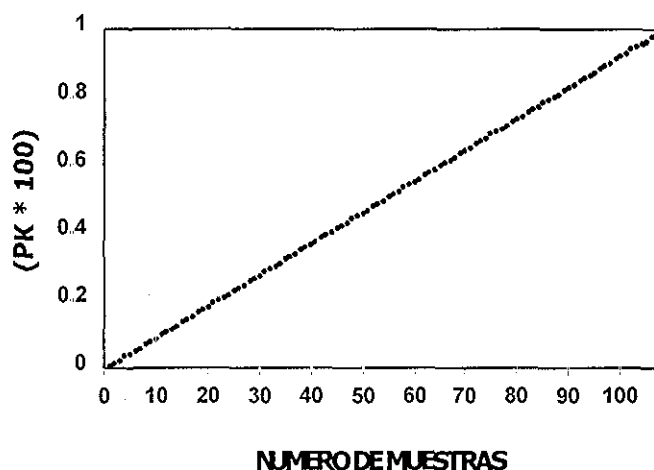
### A.2.3 Suposición de normalidad para DQO

Para comparar la suposición de normalidad e independencia se procede de la misma manera.

**Tabla A2.3.** Cálculos de residuos y probabilidad para pruebas de normalidad e independencia para DQO.

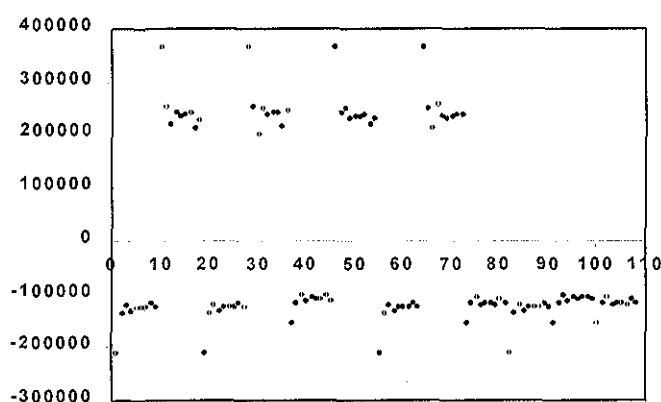
K	Residuo	Pk	Pk*100	K	Residuo	Pk	Pk*100	K	Residuo	Pk	Pk*100
1	-210535	0.00463	0.46296	37	-119708	0.33796	33.7963	73	201801	0.6713	67.1296
2	-210535	0.01389	1.38889	38	-119408	0.34722	34.7222	74	213083	0.68056	68.0556
3	-210525	0.02315	2.31481	39	-119199	0.35648	35.6481	75	213801	0.68981	68.9815
4	-210525	0.03241	3.24074	40	-119069	0.36574	36.5741	76	215083	0.69907	69.9074
5	-155735	0.04167	4.16667	41	-118424	0.375	37.5	77	221801	0.70833	70.8333
6	-155735	0.05093	5.09259	42	-118124	0.38426	38.4259	78	222083	0.71759	71.7593
7	-155735	0.06019	6.01852	43	-117313	0.39352	39.3519	79	226163	0.72685	72.6852
8	-155735	0.06944	6.94444	44	-116913	0.40278	40.2778	80	230493	0.73611	73.6111
9	-136216	0.0787	7.87037	45	-116358	0.41204	41.2037	81	232163	0.74537	74.537
10	-136216	0.08796	8.7963	46	-116358	0.4213	42.1296	82	232876	0.75463	75.463
11	-135136	0.09722	9.72222	47	-116326	0.43056	43.0556	83	233876	0.76389	76.3889
12	-135126	0.10648	10.6481	48	-116226	0.43981	43.9815	84	233988	0.77315	77.3148
13	-130738	0.11574	11.5741	49	-116138	0.44907	44.9074	85	235617	0.78241	78.2407
14	-130738	0.125	12.5	50	-116108	0.45833	45.8333	86	236988	0.79167	79.1667
15	-129788	0.13426	13.4259	51	-115026	0.46759	46.7593	87	236988	0.80093	80.0926
16	-129778	0.14352	14.3519	52	-114938	0.47685	47.6852	88	237617	0.81019	81.0185
17	-125823	0.15278	15.2778	53	-114826	0.48611	48.6111	89	238083	0.81944	81.9444
18	-125823	0.16204	16.2037	54	-114738	0.49537	49.537	90	238988	0.8287	82.8704
19	-125603	0.1713	17.1296	55	-111808	0.50463	50.463	91	239876	0.83796	83.7963
20	-125583	0.18056	18.0556	56	-111238	0.51389	51.3889	92	240163	0.84722	84.7222
21	-125403	0.18981	18.9815	57	-111008	0.52315	52.3148	93	241617	0.85648	85.6481
22	-125403	0.19907	19.9074	58	-110838	0.53241	53.2407	94	242617	0.86574	86.5741
23	-124553	0.20833	20.8333	59	-108918	0.54167	54.1667	95	242774	0.875	87.5
24	-124543	0.21759	21.7593	60	-108918	0.55093	55.0926	96	242876	0.88426	88.4259
25	-124494	0.22685	22.6852	61	-107924	0.56019	56.0185	97	243493	0.89352	89.3519
26	-124494	0.23611	23.6111	62	-107424	0.56944	56.9444	98	246163	0.90278	90.2778
27	-124344	0.24537	24.537	63	-107283	0.5787	57.8704	99	249493	0.91204	91.2037
28	-124274	0.25463	25.463	64	-107083	0.58796	58.7963	100	249801	0.9213	92.1296
29	-123338	0.26389	26.3889	65	-106513	0.59722	59.7222	101	251774	0.93056	93.0556
30	-123338	0.27315	27.3148	66	-106313	0.60648	60.6481	102	254774	0.93981	93.9815
31	-123158	0.28241	28.2407	67	-103699	0.61574	61.5741	103	255774	0.94907	94.9074
32	-123068	0.29167	29.1667	68	-103618	0.625	62.5	104	259493	0.95833	95.8333
33	-120383	0.30093	30.0926	69	-103499	0.63426	63.4259	105	366265	0.96759	96.7593
34	-120269	0.31019	31.0185	70	-101918	0.64352	64.3519	106	366265	0.97685	97.6852
35	-120269	0.31944	31.9444	71	-100699	0.65278	65.2778	107	366265	0.98611	98.6111
36	-119883	0.3287	32.8704	72	-100499	0.66204	66.2037	108	366265	0.99537	99.537

De la matriz de resultados anterior se gráfica la probabilidad  $P_k$ .



**Gráfica A2.3.1.** Probabilidad normal de los residuos para los datos de DQO.

Para verificar la independencia de los de los datos obtenidos experimentalmente se graficán los residuos contra el tiempo.



**Gráfica A2.3.2.** Gráfica de residuos contra tiempo para los datos de DQO.

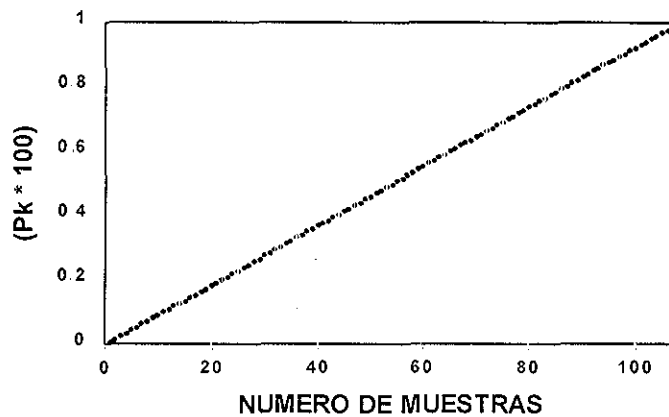
## A.2.4 Suposición de normalidad para SDT

**Tabla A2.4.** Cálculos de residuos y probabilidad para pruebas de normalidad e independencia para SDT.

K	Residuo	Pk	Pk*100	K	Residuo	Pk	Pk*100	K	Residuo	Pk	Pk*100
1	-162.83	0.00463	0.46296	37	-147.4	0.33796	33.7963	73	261.133	0.6713	67.1296
2	-162.73	0.01389	1.38889	38	-147.3	0.34722	34.7222	74	261.133	0.68056	68.0556
3	-162.03	0.02315	2.31481	39	-147.2	0.35648	35.6481	75	265.133	0.68981	68.9815
4	-161.93	0.03241	3.24074	40	-147.1	0.36574	36.5741	76	265.633	0.69907	69.9074
5	-159.63	0.04167	4.16667	41	-146.4	0.375	37.5	77	272.925	0.70833	70.8333
6	-159.63	0.05093	5.09259	42	-146.1	0.38426	38.4259	78	272.925	0.71759	71.7593
7	-159.63	0.06019	6.01852	43	-146.1	0.39352	39.3519	79	276.425	0.72685	72.6852
8	-159.38	0.06944	6.94444	44	-144.8	0.40278	40.2778	80	276.925	0.73611	73.6111
9	-159.38	0.0787	7.87037	45	-143.8	0.41204	41.2037	81	277.508	0.74537	74.537
10	-158.28	0.08796	8.7963	46	-143.49	0.4213	42.1296	82	278.508	0.75463	75.463
11	-157.98	0.09722	9.72222	47	-143.39	0.43056	43.0556	83	279.508	0.76389	76.3889
12	-156.83	0.10648	10.6481	48	-142.5	0.43981	43.9815	84	280.008	0.77315	77.3148
13	-156.28	0.11574	11.5741	49	-142	0.44907	44.9074	85	283.9	0.78241	78.2407
14	-155.3	0.125	12.5	50	-141.9	0.45833	45.8333	86	289.9	0.79167	79.1667
15	-155.2	0.13426	13.4259	51	-140.49	0.46759	46.7593	87	291.9	0.80093	80.0926
16	-155.03	0.14352	14.3519	52	-139.49	0.47685	47.6852	88	292.4	0.81019	81.0185
17	-154.83	0.15278	15.2778	53	-139.08	0.48611	48.6111	89	294.6	0.81944	81.9444
18	-154.83	0.16204	16.2037	54	-138.99	0.49537	49.537	90	294.6	0.8287	82.8704
19	-154.63	0.1713	17.1296	55	-138.98	0.50463	50.463	91	297.6	0.83796	83.7963
20	-153.83	0.18056	18.0556	56	-138.18	0.51389	51.3889	92	298.6	0.84722	84.7222
21	-153.8	0.18981	18.9815	57	-138.08	0.52315	52.3148	93	304.8	0.85648	85.6481
22	-153.6	0.19907	19.9074	58	-137.78	0.53241	53.2407	94	305.3	0.86574	86.5741
23	-153.6	0.20833	20.8333	59	-137.19	0.54167	54.1667	95	306.367	0.875	87.5
24	-153.48	0.21759	21.7593	60	-137.09	0.55093	55.0926	96	306.367	0.88426	88.4259
25	-152.6	0.22685	22.6852	61	-136.18	0.56019	56.0185	97	307.367	0.89352	89.3519
26	-151.6	0.23611	23.6111	62	-136.18	0.56944	56.9444	98	307.367	0.90278	90.2778
27	-151.53	0.24537	24.537	63	-135.39	0.5787	57.8704	99	308.3	0.91204	91.2037
28	-151.5	0.25463	25.463	64	-134.78	0.58796	58.7963	100	308.8	0.9213	92.1296
29	-151.43	0.26389	26.3889	65	-133.57	0.59722	59.7222	101	309.225	0.93056	93.0556
30	-151.33	0.27315	27.3148	66	-132.27	0.60648	60.6481	102	311.725	0.93981	93.9815
31	-150.88	0.28241	28.2407	67	-132.26	0.61574	61.5741	103	312.225	0.94907	94.9074
32	-150.78	0.29167	29.1667	68	-131.97	0.625	62.5	104	313.225	0.95833	95.8333
33	-150.4	0.30093	30.0926	69	-131.77	0.63426	63.4259	105	319.675	0.96759	96.7593
34	-150.3	0.31019	31.0185	70	-131.77	0.64352	64.3519	106	320.175	0.97685	97.6852
35	-150.1	0.31944	31.9444	71	-129.77	0.65278	65.2778	107	322.175	0.98611	98.6111
36	-150.1	0.3287	32.8704	72	-129.67	0.66204	66.2037	108	323.175	0.99537	99.537

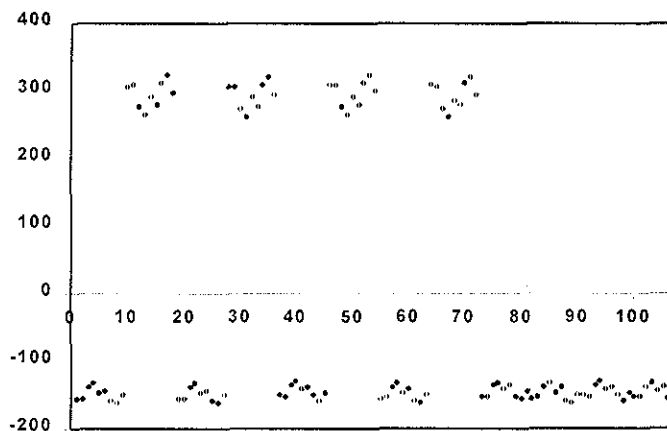


De la matriz de resultados anterior se gráfica la probabilidad  $P_k$ .



**Gráfica A2.4.1.** Probabilidad normal de los residuos para los datos de SDT.

Para verificar la independencia de los de los datos obtenidos experimentalmente se graficán los residuos contra el tiempo.



**Gráfica A2.4.2.** Gráfica de residuos contra tiempo para los datos de SDT.

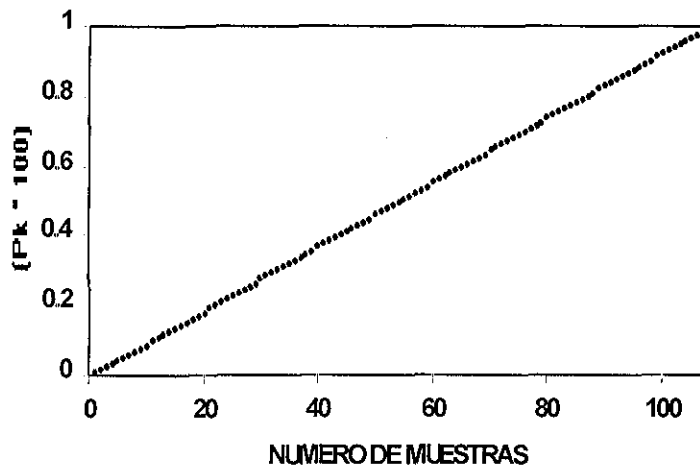
## A2.5 Suposición de normalidad para pH

Finalmente se presenta los resultados de la prueba de normalidad e independencia de la variable pH.

**Tabla A2.5.** Cálculos de residuos y probabilidad para pruebas de normalidad e independencia para pH.

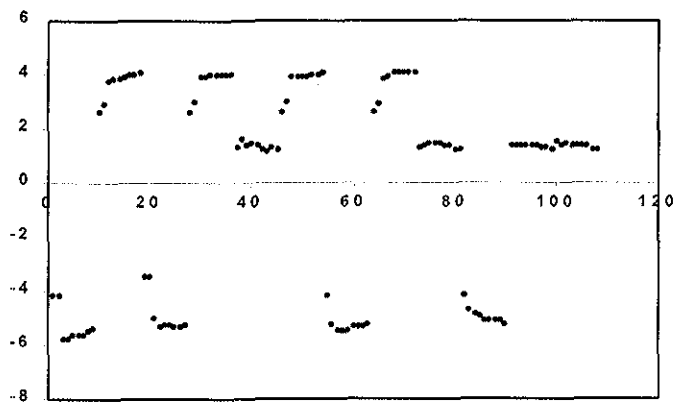
K	Residuo	Pk	Pk*100	K	Residuo	Pk	Pk*100	K	Residuo	Pk	Pk*100
1	-5.7733	0.00463	0.46296	37	1.155	0.33796	33.7963	73	2.60917	0.6713	67.1296
2	-5.74	0.01389	1.38889	38	1.2125	0.34722	34.7222	74	2.60917	0.68056	68.0556
3	-5.6508	0.02315	2.31481	39	1.22083	0.35648	35.6481	75	2.60917	0.68981	68.9815
4	-5.6217	0.03241	3.24074	40	1.22083	0.36574	36.5741	76	2.60917	0.69907	69.9074
5	-5.585	0.04167	4.16667	41	1.23083	0.375	37.5	77	2.93583	0.70833	70.8333
6	-5.4775	0.05093	5.09259	42	1.23083	0.38426	38.4259	78	2.94583	0.71759	71.7593
7	-5.4533	0.06019	6.01852	43	1.2425	0.39352	39.3519	79	2.96583	0.72685	72.6852
8	-5.4408	0.06944	6.94444	44	1.24833	0.40278	40.2778	80	2.96583	0.73611	73.6111
9	-5.43	0.0787	7.87037	45	1.2725	0.41204	41.2037	81	3.79667	0.74537	74.537
10	-5.3992	0.08796	8.7963	46	1.2725	0.4213	42.1296	82	3.84917	0.75463	75.463
11	-5.3317	0.09722	9.72222	47	1.285	0.43056	43.0556	83	3.86667	0.76389	76.3889
12	-5.3175	0.10648	10.6481	48	1.30917	0.43981	43.9815	84	3.87	0.77315	77.3148
13	-5.305	0.11574	11.5741	49	1.30917	0.44907	44.9074	85	3.89667	0.78241	78.2407
14	-5.295	0.125	12.5	50	1.355	0.45833	45.8333	86	3.89667	0.79167	79.1667
15	-5.28	0.13426	13.4259	51	1.35667	0.46759	46.7593	87	3.89833	0.80093	80.0926
16	-5.2775	0.14352	14.3519	52	1.36667	0.47685	47.6852	88	3.92833	0.81019	81.0185
17	-5.2642	0.15278	15.2778	53	1.36833	0.48611	48.6111	89	3.93	0.81944	81.9444
18	-5.2608	0.16204	16.2037	54	1.37833	0.49537	49.537	90	3.93917	0.8287	82.8704
19	-5.2492	0.1713	17.1296	55	1.37917	0.50463	50.463	91	3.95	0.83796	83.7963
20	-5.2492	0.18056	18.0556	56	1.385	0.51389	51.3889	92	3.96	0.84722	84.7222
21	-5.2417	0.18981	18.9815	57	1.39	0.52315	52.3148	93	3.96917	0.85648	85.6481
22	-5.2192	0.19907	19.9074	58	1.39583	0.53241	53.2407	94	3.975	0.86574	86.5741
23	-5.1117	0.20833	20.8333	59	1.39917	0.54167	54.1667	95	3.995	0.875	87.5
24	-5.0675	0.21759	21.7593	60	1.39917	0.55093	55.0926	96	3.995	0.88426	88.4259
25	-5.0508	0.22685	22.6852	61	1.40583	0.56019	56.0185	97	4.0125	0.89352	89.3519
26	-5.045	0.23611	23.6111	62	1.40583	0.56944	56.9444	98	4.01833	0.90278	90.2778
27	-5.0233	0.24537	24.537	63	1.40833	0.5787	57.8704	99	4.0225	0.91204	91.2037
28	-4.94	0.25463	25.463	64	1.40917	0.58796	58.7963	100	4.03083	0.9213	92.1296
29	-4.8833	0.26389	26.3889	65	1.42	0.59722	59.7222	101	4.0325	0.93056	93.0556
30	-4.6842	0.27315	27.3148	66	1.42917	0.60648	60.6481	102	4.03917	0.93981	93.9815
31	-4.1908	0.28241	28.2407	67	1.43	0.61574	61.5741	103	4.04083	0.94907	94.9074
32	-4.1908	0.29167	29.1667	68	1.44	0.625	62.5	104	4.05833	0.95833	95.8333
33	-4.1742	0.30093	30.0926	69	1.46667	0.63426	63.4259	105	4.06083	0.96759	96.7593
34	-4.1608	0.31019	31.0185	70	1.48667	0.64352	64.3519	106	4.0725	0.97685	97.6852
35	-3.4942	0.31944	31.9444	71	1.56917	0.65278	65.2778	107	4.08083	0.98611	98.6111
36	-3.4908	0.3287	32.8704	72	1.59583	0.66204	66.2037	108	4.085	0.99537	99.537

De la matriz de resultados anterior se gráfica la probabilidad  $P_k$ .



**Gráfica A2.5.1.** Probabilidad normal de los residuos para los datos de pH.

Para verificar la independencia de los de los datos obtenidos experimentalmente se graficán los residuos contra el tiempo.



**Gráfica A2.5.2.** Gráfica de residuos contra tiempo para los datos de pH.

La forma de correlación de los datos en la gráfica indica que la independencia entre los datos y la variancia constante se cumple.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Al realizar las pruebas de normalidad y de independencia de los datos obtenidos se puede apreciar que todas las muestras entre sí son independientes, al presentar una dispersión de los valores de los residuos tanto positiva como negativa en el orden aleatorio en que se tomaron las muestras analizadas demuestran que cumplen con la suposición de independencia y de variancia constante; por otro lado se puede comprobar que tienen un comportamiento de probabilidad normal; al graficar la probabilidad de los residuos y obtener una tendencia a una línea recta se corrobora éste hecho.

Por ésta razón, al realizar los cálculos estadísticos del experimento se pueden usar los promedios de cada variable y así poder comparar cada tratamiento.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

### AIII. Analisis de variancia y pruebas de Duncan

Después de realizar las pruebas de normalidad e independencia de los datos obtenidos del modelo, que corroboran estas condiciones; se aplicó el análisis de variancia y la prueba de Duncan.

Para el análisis de variancia propone una comparación entre medias de cada tratamiento siendo ésta la  $H_n$ :

$$H_n: H_1 = H_2 = H_3$$

En todos los casos esta Hipótesis fue rechazada, ya que la F calculada fue mayor en todos los casos.

Para las pruebas de duncan el análisis mostró que:

En el caso de las variables FT, DQO y SDT el tratamiento 2 presenta una diferencia muy significativa.

Para la variable de respuesta pH el tratamiento 3 presenta un cambio drástico a lo largo del experimento presentando una diferencia significativa con el tratamiento 1 y 2.

FENÓLES TOTALES mg/L		DILUIDA		CONCENTRADA		NEUTRALIZADA		Y <sub>i</sub>	(Y <sub>i</sub> ) <sup>2</sup>	PROMEDIO
TIEMPO								Y <sub>i</sub>	(Y <sub>i</sub> ) <sup>2</sup>	P <sub>Y<sub>i</sub></sub>
0	280	794.78	339.82					1414.6025	2001.100.233	471.534167
15	45.6708	757.60	313.1475					1116.41325	1246378.545	372.13775
30	58.335	718.79	254.4275					1031.5475	1064090.245	343.849167
45	53.745	688.82	188.86					901.42	812558.0164	300.473333
60	54.275	779.74	105.92					939.935	883477.8042	313.311667
75	58.195	648.89	73.0775					980.165	960723.4272	326.721667
90	53.7975	705.13	40.235					799.1625	638660.7014	266.3875
105	72.745	716.68	27.9325					817.34	668044.6756	272.446667
120	78.795	649.01	20.72					748.5225	560285.933	249.5075
Y <sub>j</sub>	755.558	6659.41	1334.14							
(Y <sub>j</sub> ) <sup>2</sup>	570868	4434741.55	1779929.54							
promedios	83.9509	739.9344444	148.2377778							
		<b>SUMA DE CUADRADOS</b>						<b>5387786</b>	<b>8749.10825</b>	<b>8835319.58</b>
		<b>SUMA</b>						<b>8749.11</b>		<b>2916.36942</b>

MEDIA=	171.0172479	G.L	M de cuadrados
b=	9		
N=	27		
a=	3		
SSt =	2552715.344		
SST=	110036.3353	2	55018.16766
SSB=	2353656.404	8	294207.0505
SSE=	89022.60475	16	5563.912797

F0=	9.888395
Ft=	3.4
F0>Ft	NO SE ACEPTA Hn
CONCLUSION:	POR LO TANTO LOS TRES TRATAMIENTOS SON DIFERENTES

<b>PRUEBA DE DUNCAN</b>	
SSE=	89022.6047
MEDIA DE CUADRADOS DEL ERROR	5563.9128
MS/n=	1854.6376
G.L DEL ERROR= N-K	24
RANGOS	r(2,24)= 2.92
	r(3,24)= 3.07
(MS <sub>i</sub> /n) <sup>2</sup> (RANGOS)=	5415.541789
	5693.737429
<b>DIFERENCIAS ENTRE MEDIAS</b>	
3-2=	-591.6966667
3-1=	64.28686111
2-1=	655.9835278
CONCLUSION:	AL COMPARAR LOS TRATAMIENTOS 3 Y1 SE PUEDE APRECIAR QUE LA DIFERENCIA NO ES TAN SIGNIFICATIVA SIENDO IMPORTANTE PARA LA SELECCION DEL TRATAMIENTO.

28

TIEMPO	DILUIDA	CONCENTRADA	NEUTRALIZADA	Yi	(Yi)2	PROMEDIO
0	58000	580000	3205	641205	4.11144E+11	P <sub>Y</sub> 213735
15	22625	389500	2577.5	414702.5	1.71978E+11	138234.167
30	20100	344000	2500	366600	1.34396E+11	122200
45	17025	378250	2252.5	397527.5	1.58028E+11	132509.167
60	15250	363750	2040	381040	1.45191E+11	127013.333
75	13150	363500	1720	378370	1.43164E+11	126123.333
90	13725	366750	1682.5	382157.5	1.46044E+11	127385.833
105	12075	340000	1680	353755	1.25143E+11	117918.333
120	11900	361000	1610	374510	1.40258E+11	124836.667
Y <sub>j</sub>	183850	3486750	19267.5			
(Y <sub>j</sub> )2	3.4E+10	1.21574E+13	371236556.3	1.21916E+13		
promedios	20427.8	387416.6667	2140.833333			
		SUMA DE CUADRADOS		1.4E+12		
		SUMA		3689867.50		

MEDIA=	24200.50312	G:L	M de cuadrados
b=			9
N=			27
a=			3
SSt =	8.95623E+11		
SST=	20851456756	2	10425728378
SSB=	8.50358E+11	8	1.06295E+11
SSE=	24413404887	16	1525837805

F0= 6.83279  
 Ft= 3.4  
 F0>Ft  
 CONCLUSION: NO SE ACEPTA H<sub>0</sub> POR LO TANTO LOS TRES TRATAMIENTOS SON DIFERENTES

PRUEBA DE DUNCAN

SSE=	2.4413E+10
MEDIA DE CUADRADOS DEL ERROR	1525837805
MS/n=	508612602
G.L DEL ERROR = N-K	24
RANGOS	2.92
r(2,24)=	3.07
(MS/n)*(RANGOS)=	1485148797
	1561440688
DIFERENCIAS ENTRE MEDIAS	
3-2=	-385275.8333
3-1=	-18286.94444
2-1=	366988.8889
CONCLUSION:	AL COMPARAR LOS TRATAMIENTOS SE PUEDE APRECIAR QUE LA DIFERENCIA ES MUY SIGNIFICATIVA EN TODOS LOS TRATAMIENTOS.

TIEMPO	DILUIDA	CONCENTRADA	NEUTRALIZADA	Y <sub>i</sub>	(Y <sub>i</sub> ) <sup>2</sup>	PROMEDIO
0	21.6	480.5	18.8	520.9	271336.81	P <sub>yi</sub>
15	21.325	480.5	19.275	521.1	271545.21	173.633333
30	21.85	432.875	19.5	474.225	224889.3506	173.7
45	20.5525	415.125	19.925	455.6025	207573.638	158.075
60	23.3	455.625	19.375	498.3	248302.89	151.8675
75	24.325	440.375	19.775	484.475	234716.0256	166.1
90	24.925	489.375	19.025	533.325	284435.5556	161.491667
105	22.4	502.625	18.95	543.975	295908.8006	177.775
120	22.775	465.25	18.675	506.7	256744.89	168.9
Y <sub>j</sub>	203.053	4162.25	173.3			
(Y <sub>j</sub> ) <sup>2</sup>	41230.3	17324325.06	30032.89			
promedios	22.5614	462.472222	19.25555556			
		<b>SUMA DE CUADRADOS</b>		1939507.6	4538.6025	2295453.171
		<b>SUMA</b>		4538.60		1512.8675

MEDIA	58.49635491	G-L	M de cuadrados
b=		9	
N=		27	
a=		3	
SSt =	1176584.892		
SST=	2228.365983	2	1114.182992
SSB=	1169920.45	8	146240.0563
SSE=	4436.075633	16	277.2547271

F0=	4.019
Ft=	3.4
CONCLUSION:	Fo > Ft NO SE ACEPTA H <sub>0</sub> POR LO TANTO LOS TRES TRATAMIENTOS SON DIFERENTES

PRUEBA DE DUNCAN	SSE=	4436.07563
MEDIA DE CUADRADOS DEL ERROR		277.254727
MS/n=		92.4182424
G.L DEL ERROR= N-K		24
RANGOS	r(2,24)= r(3,24)=	2.92 3.07
(MS/n)*(RANGOS)=		269.8612677 283.724004
DIFERENCIAS ENTRE MEDIAS		
	3-2=	-443.2166667
	3-1=	-3.305833333
	2-1=	439.9108333
CONCLUSION:	AL COMPARAR LOS TRATAMIENTOS 3 Y 1 SE PUEDE APRECIAR QUE LA DIFERENCIA NO ES TAN SIGNIFICATIVA SIENDO IMPORTANTE PARA LA SELECCION DEL TRATAMIENTO.	



53

ANEXO III

PH	TIEMPO	DILUIDA	CONCENTRADA	NEUTRALIZADA	Yi.	(Yi.) <sup>2</sup>	PROMEDIO
	0	11.59	12.8	6.1825	30.5725	934.6777563	Pyi
	15	11.245	12.7475	5.39	29.3825	863.3313063	10.1908333
	30	10.2525	12.6975	3.55	26.5	702.25	9.79416667
	45	10.14	12.6475	3.3725	26.16	684.3456	8.833333333
	60	10.0125	12.56	3.26	25.8325	667.3180563	8.72
	75	9.8625	12.4875	3.185	25.535	652.036225	8.610833333
	90	9.69	12.4075	3.0875	25.185	634.284225	8.395
	105	9.5775	12.3625	3.0425	24.9825	624.1253063	8.3275
	120	9.485	12.3225	2.99	24.8075	615.4120563	8.26916667
Y.i		91.865	113.0325	34.06			
(Y.i) <sup>2</sup>		8439.18	12776.34606	1160.0836	22375.60788		
promedios		10.2072	12.55916667	3.784444444			
		<b>SUMA DE CUADRADOS</b>		<b>2501.6005</b>	<b>238.9575</b>	<b>6377.780531</b>	<b>79.6525</b>
		<b>SUMA</b>		<b>238.96</b>			

MEDIA	7.760877598	G.L.	M de cuadrados
b=		9	
N=		27	
a=		3	
SS <sub>t</sub> =	386.7602167		
SST =	11.08659167	2	5.543295833
SSB =	371.3384014	8	46.41730017
SSE =	4.335223611	16	0.270951476

F<sub>0</sub> = 20.46  
 F<sub>t</sub> = 3.4  
 CONCLUSIÓN: F<sub>0</sub> > F<sub>t</sub>  
 NO SE ACEPTA H<sub>0</sub>  
 POR LO TANTO LOS TRES TRATAMIENTOS SON DIFERENTES

**PRUEBA DE DUNCAN**

SSE =	4.33522361
MEDIA DE CUADRADOS DEL ERROR	0.27095148
MS/n =	0.09031716
G.L DEL ERROR = N-K	24
RANGOS	r(2,24) = 2.92 r(3,24) = 3.07
(MS/n)*(RANGOS) =	0.263726103 0.277273677
<b>DIFERENCIAS ENTRE MEDIAS</b>	
3-2 =	-8.774722222
3-1 =	-6.422777778
2-1 =	2.351944444
<b>CONCLUSIÓN:</b>	AL COMPARAR LOS TRATAMIENTOS 2 Y 1 SE PUEDE APRECIAR QUE LA DIFERENCIA NO ES TAN SIGNIFICATIVA SIENDO IMPORTANTE PARA LA SELECCIÓN DEL TRATAMIENTO.

## **A 4. MEDICIÓN DE OZONO EN FASE GAS Y FASE LÍQUIDA.**

### **DISCUSIÓN GENERAL.**

El problema encontrado en la medición de ozono residual en solución acuosa es estrictamente una consecuencia de la naturaleza del ozono; se descompone en solución acuosa, se desorbe del contactor y reacciona instantáneamente con muchos contaminantes orgánicos e inorgánicos usualmente encontrados en agua.

### **DETERMINACIÓN DE OZONO EN FASE ACUOSA.**

Este método colorimétrico es cuantitativo, selectivo y simple y reemplaza a los métodos basados en determinación de oxidantes totales. Es aplicable en agua de lagos, ríos, aguas subterráneas conteniendo manganeso, agua subterránea extremadamente dura y agua residual tratada biológicamente.

### **PRINCIPIO:**

La disminución de la absorbancia es lineal con el incremento de la concentración. La constante de proporcionalidad a 600 nm es  $0.42 \pm 0.01 \text{ cm/mg/L}$ .

Interferencias:

El peróxido de hidrógeno y peróxidos orgánicos decoloran el reactivo de indigo muy lentamente, el peróxido de hidrógeno no interfiere si el ozono se mide en menos de 6 horas después de añadir los reactivos. Los peróxidos orgánicos pueden reaccionar con mayor rapidez. Fe (III) no interfiere, Mn (III) no interfiere, pero es oxidado por el ozono a formas que decoloran el reactivo. El cloro también interfiere, pero puede ser enmascarado por el ácido malónico. El bromo, que puede formarse por oxidación de  $\text{Br}^-$ , interfiere (1 mol HOBr corresponde a 0.4 moles de ozono).

**INSTRUMENTAL:**

- Espectrofotómetro

**REACTIVOS:**

- Solución madre Indigo:

En un matraz aforado de 1 L, agregar 1 mL de ácido fosfórico concentrado y añadir con agitación 770 mg de trisulfonato potásico de índigo, diluir hasta el aforo. Una dilución de 1: 100 exhibe una absorbancia de  $0.2 \pm 0.010$  cm a 600 nm. Desechar la solución cuando la absorbancia de una dilución 1: 100 se a menor a 0.016 cm.

La solución madre es estable por cuatro meses cuando se mantiene en la obscuridad.

- Reactivo de Indigo I. Añadir a un matraz aforado de 1 L, 20 mL de la solución madre, 10 g de fosfato diácido de sodio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) y 7 mL de ácido fosfórico concentrado. Diluir hasta el aforo. Checar la absorbancia inicial, desechar cuando la absorbancia sea menor al 80 % de la inicial.
- Reactivo de Indigo II. Procédase como en el reactivo de Indigo I, añadiendo 100 mL de la solución madre de Indigo en lugar de 20 mL.

**MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO.**

a) Intervalo de concentración de 0.01 a 0.1 mg  $\text{O}_3$  /L.

Añadir 10 mL de reactivo de Indigo a dos matraces aforados de 100 mL. Llénese uno de ellos hasta el aforo con agua destilada (blanco) y el segundo llenarlo con la muestra a analizar. Mídase absorbancia de las dos soluciones a  $600 \pm 5$  nm lo antes posible, y siempre en las cuatro horas siguientes. Utilizar celdas de 10 cm.

- b) Intervalo de concentración de 0.05 a 0.5 mg /L. Procédase como antes utilizando 10 mL de reactivo de Indigo II en lugar de reactivo de Indigo I. Preferible mídase la absorbancia en celdas de 4 ó 5 cm.
- c) Concentraciones superiores a 0.3 mg /L. Procédase utilizando el reactivo de Indigo II, pero en estas concentraciones superiores, se utilizará un menor volumen de muestra. Dilúyase la mezcla resultante a 100 mL con agua destilada. Úsese una pipeta de vidrio para dosificar la muestra, que se dejará fluir a través de un erlenmeyer durante un minuto, por lo menos, sin producir burbujas. Lávese la pipeta con muestra y añádase al matraz la cantidad medida, manteniendo la punta de la pipeta por debajo de la superficie.

d) Cálculos:

La concentración de ozono se determina con la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{mg de Ozono}}{L} = \frac{100 * \Delta A}{f * b * v}$$

**donde:**

$\Delta A$ : Diferencia en absorbancia entre muestra y blanco

$f = 0.42$

$b$ : recorrido de luz en la celda, cm

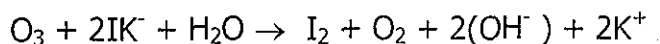
$v$ : volumen de muestra, mL ( normalmente 90 mL)

El factor f se basa en un factor de sensibilidad de 20 .000 /cm para el cambio de absorbancia (600 nm ) por mol de ozono añadido por litro.

## **DETERMINACIÓN DE OZONO EN FASE GASEOSA.**

### **MÉTODO YODOMÉTRICO.**

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



El yodo liberado es titulado con una solución reductora, la cual puede ser arsenito de sodio ó tiosulfato de sodio, utilizando almidón como indicador para acentuar el punto final ( APHA, et al, 1985).

### **MÉTODO EXPERIMENTAL.**

#### **REACTIVOS:**

- Solución 0.1 N de tiosulfato de sodio. Disolver 25 g de tiosulfato de sodio en un litro de agua destilada (estandarizar la solución de trisulfato de sodio )
- Solución 1 N de ácido sulfúrico.
- Solución 0.1 N de dicromato de potasio para estandarizar la solución de tiosulfato. Disolver 4.904 g de dicromato de potasio y diluir a 1 litro.
- Solución de yoduro de potasio. Disolver 20 gramos en 1 litro de agua.
- Solución indicadora de almidón.

**EQUIPO:**

- Medidor de flujo
- Pipetas
- Bureta
- Matraces aforados de 1 litro
- Manguera de teflón ó PVC.

**TÉCNICA:**

Estandarizar la solución de tiosulfato de sodio semanalmente. En un matraz Erlenmeyer añadir 80 mL de agua destilada, añadir con agitación 1 mL de ácido sulfúrico concentrado, 10 mL de solución de dicromato y 1 g de yoduro de potasio. Titular inmediatamente con solución 0.1 N de tiosulfato de sodio hasta que el color amarillo del yodo liberado desaparezca. En este momento añadir 1 mL de la solución de almidón y continuar la titulación hasta que el color azul desaparezca.

La normalidad del tiosulfato se calcula así:

Normalidad de tiosulfato = 1 / ml de tiosulfato consumido

**DETERMINACIÓN:**

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

**CÁLCULOS:**

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

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

$$[O_3]_{ET} = ([O_3]_{sgE}) \cdot t \cdot F \cdot V_r$$

$$[O_3]_S = ([O_3]_{sgS}) \cdot t \cdot F \cdot V_r$$

**donde:**

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

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

$[O_3]_{ET}$  : Ozono que entra al tratamiento fase acuosa (mg/L).

$[O_3]_S$  : Ozono que sale del tratamiento en fase acuosa (mg/L).

T : mL de tiosulfato de sodio consumidos.

N: Normalidad del tiosulfato de sodio.

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

2 : los dos litros que se dejan pasar de gas a través del medidor de flujo .

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

t: tiempo de aplicación de ozono.

F :Flujo de gas (L/min)

$V_r$  : Volumen del reactor (L)

Las formulas anteriores dan concentraciones a la temperatura y presión de la Cd. de México. si se quiere determinar la concentración a la temperatura y presión estándar ( 0 ° C y 760 mm de Hg) se debe corregir el volumen utilizando la siguiente fórmula:

$$\frac{P_i * V_i}{T_i} = \frac{P_f * V_f}{T_f}$$

$$V_f = \frac{P_i * V_i * T_f}{T_i * P_f}$$

**donde:**

$i$  : Condiciones iniciales

$f$  : Condiciones finales (estándar)

$P_f$  : Presión atmosférica + Presión manométrica – Presión de vapor

$V_i$  : Volumen medido en el medidor de gases



$T_i$ : Temperatura medida en el medidor de gases

$V_f$ : Volumen medido corregido

$T_f$ : Temperatura estándar

## A 5. RESISTENCIA ESPECÍFICA A LA FILTRACIÓN (REF)

La Resistencia Específica a la Filtración (REF), es una técnica usada para describir la capacidad de filtración de los lodos de aguas residuales y otros lodos. Este parámetro, fue introducido en 1956 por **Coackley and Jones**, como parte de su modelo propuesto para evaluar la filtración de lodos.

Esta técnica a sido extensamente utilizada para conocer el desaguado de diferentes lodos y para optimizar la adición de químicos (floculantes) en el proceso de acondicionamiento de lodos, que precede a los procesos de filtración como son: filtros prensa, filtros rotatorios, etc(**Christensen**).

La REF es la resistencia que opone a la filtración una cantidad definida de lodo depositada en una superficie filtrante. La determinación en el laboratorio de la REF consiste en filtrar un volumen  $V$  de lodo a una presión de vacío de 400 a 450 mm de Hg, hasta que la torta se forme y no se pueda filtrar más, posteriormente se quiebra como resultado de una caída de presión  $\Delta P$ .

La prueba de resistencia específica a la filtración tiene grandes ventajas sobre otras pruebas para conocer el grado de desaguado que tiene un lodo. Por ejemplo, la concentración de sólidos en el lodo es independiente, la facilidad de aplicación a cualquier tipo de lodo y la ventaja de trasladar y aplicar la prueba de un laboratorio a otro (**Christensen, et.al**).

Christensen reporta valores típicos de REF para diferentes tipos de lodos, por ejemplo, para lodo crudo se dan valores aproximados del orden de  $10^{14}$  m/Kg, y de  $10^{11}$  m/Kg para lodo acondicionado. Las unidades más utilizadas para reportar valores de REF son: m/Kg, Tm/Kg, Gm/Km y más recientemente cm/g.

El cálculo de la REF está dado por la siguiente ecuación:

$$r = \frac{2PA2b}{\mu c} \dots\dots\dots ec. (1)$$

donde:

r = Resistencia específica a la filtración (cm/g)

P = Presión de vacío aplicada (dinas/cm<sup>2</sup>)

A = Area del filtro (cm<sup>2</sup>)

b = Pendiente (s/cm<sup>6</sup>)

μ = Viscosidad del filtrado (poise = g/cm s)

c = concentración de sólidos totales por volumen de filtrado (g/cm<sup>3</sup>)\*\*

\*\* Para el cálculo de c, se aplica la siguiente ecuación:

$$c = \frac{1}{\frac{C_i}{100 - C_i} - \frac{C_f}{100 - C_f}} \dots\dots\dots ec. (2)$$

donde:

C<sub>i</sub> = humedad inicial de la torta de lodo

C<sub>f</sub> = humedad final de la torta de lodo seca

#### Material y equipo

Embudo buchner

Papel filtro

Tapón adaptador

Probeta graduada de 250 mL

Conexión de vacío

Bomba de vacío

### Metodología

- a) Determinar los sólidos totales de la muestra inicial.
- b) Determinar el porcentaje de humedad de lodo ( $C_i$ )
- c) Pesar el papel filtro (Whatman 1) que se utilizara en cada prueba.
- d) Colocar el papel filtro dentro del embudo Buchner y humedecerlo.
- e) Ajustar la presión de la bomba de vacío entre 400 y 500 mm de Hg.
- f) Medir 100 mL de lodo y vaciar cuidadosamente al embudo Buchner y al mismo tiempo iniciar el registro de tiempo de filtración.
- g) Registrar el tiempo a volúmenes predeterminados y aplicar presión hasta que la torta de lodos empiece a agrietarse.
- h) Con los datos obtenidos realizar una gráfica de la relación  $t/V$  vs.  $V$  y obtener la pendiente de la curva resultante, que en la ecuación es el parámetro  $b$ .
- i) Determinar los sólidos totales de la torta seca.
- j) Determinar el % de humedad de los sólidos retenidos en la torta seca.
- k) Calcular la REF aplicando la ecuación 1.