

01177
5



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE INGENIERIA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

"NEUTRALIZACION DE SULFUROS Y MERCAPTUROS EN LA
CORRIENTE DE SOSAS GASTADAS PROVENIENTES DE LA
REFINERIA DE TULA MIGUEL HIDALGO".

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERIA (AMBIENTAL)
P R E S E N T A :
QFB. ADRIANA CAMARGO BRAVO

DIRECTOR DE TESIS: DPA. MARIA TERESA ORTA LEDESMA
ASESOR TECNICO: DR. HUGO ALONSO MATAMOROS FLORES



MEXICO, D. F., CIUDAD UNIVERSITARIA

2002

A

TESIS CON
LIBRO DE ORIGEN



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.

**EL DESARROLLO DEL PRESENTE TRABAJO DE TESIS SE LLEVO A CABO
EN LAS INSTALACIONES DE:**

**INSTITUTO DE INGENIERIA,
CON LA DIRECCION DE LA
DRA. MA. TERESA ORTA LEDESMA.**



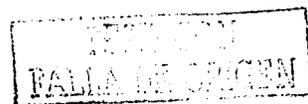
**INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO,
BAJO LA ASESORIA DEL
DR. HUGO A. MATAMOROS FLORES.**



**AGRADEZCO A LAS AUTORIDADES DE ESTAS INSTITUCIONES EL APOYO
QUE ME BRINDARON.**

**ASI MISMO AGRADEZCO AL INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO EL
APOYO ECONOMICO OTORGADO A ESTE TRABAJO DE TESIS.**

B



AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Institución honorable que me ofreció una educación desde mi adolescencia y gracias a ello tengo ahora una formación humana y profesional que son mis herramientas de lucha para una vida digna, en beneficio propio, de mi familia y de mi prójimo.

A todos mis maestros del posgrado

Por que me enseñaron a aprender y me mostraron que el trabajo y el conocimiento son la base para ser mejor en todo y para mejorarlo todo.

A la Dra. Teresa Orta Ledesma

Por su apoyo durante la realización de este trabajo y por su dirección tan acertada.

Al Dr. Hugo Alonso Matamoros Flores

Por su paciencia y amabilidad que mostró durante la trayectoria del trabajo de tesis.

Al H. Jurado revisor

Dr. Pedro Martínez Pereda, Dra. Teresa Orta Ledesma, Dra. Georgina Fernández Villagómez, M. en IA. Ana Elisa Silva Martínez y el Dr. Hugo A. Matamoros Flores. Por el tiempo que dedicaron a las revisiones y sus valiosos comentarios para mejorar este trabajo.

A mi tutora de la maestría Ana Elisa Silva Martínez

Por orientarme correctamente en mis estudios de maestría y sobre todo por animarme en los momentos difíciles.

Al Dr. Elías Razo Flores y su grupo de Biotecnología Ambiental del IMP

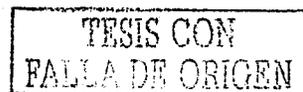
Por haber compartido conmigo su lugar de trabajo y haberme brindado un espacio amable donde me sentí muy contenta.

A la M. en IA. Francis Soler Anguiano

Por que me enseñó a descubrir lo positivo de todo lo que parece perdido y por sus recomendaciones al trabajo de tesis.

Al M en C. José de Jesús Pérez Saavedra

Por todo el tiempo que dedicó a las asesorías que me orientaron a concluir este trabajo.



DEDICATORIAS

A Dios

Tu sabes lo que guarda mi corazón, por lo mismo, tu conoces desde el principio todo el camino que he recorrido para lograr esta meta; ahora que me llenas las manos de esta riqueza, te pido que me dejes como compañera a la sabiduría y como maestro al amor, para saber repartirla entre mis semejantes; en este mundo que agoniza y que cada vez se hace más indiferente a tu llamado, y sobre todo enseñame a desempeñar con amor esta profesión, para que nunca pierda la esencia de que también es parte de la misión que tengo aquí en la tierra; para que cuando tu me llames me encuentre en paz contigo, conmigo y con el mundo. Señor Dios, mi Dios, no olvido que me amas.

A mis padres

Soy feliz por que los tengo, por que los amo, por que me aman; siempre me han llenado de bendiciones, y el alcance de esta meta es una de ellas. Sencillamente gracias por tanto amor.

A mis hermanos Claudia y Adolfo

Crecimos juntos compartiendo y aprendiendo, algunas veces riendo, otras llorando, con ustedes construyo los mejores momentos de mi vida y este es uno de ellos, los amo.

A mi sobrina Karina

Eres importante para mí y le agradezco a Dios conocerte, amarte y compartirte esta etapa de mi vida.

A mi esposo Adolfo Fino

Me gusta estar a tu lado, en la misma casa, con las mismas cosas, viviendo en familia y compartiendo los proyectos, este es uno de ellos y tú fuiste mi gran apoyo, amado mio.

A mis hijas Karen Azúcena y Samantha Nicole

Son mi gran amor, mi enseñanza, fortaleza; dos personas diferentes a mí con las que tengo una vida llena de sorpresas y de tantas respuestas que al fin encontré.

A mis ahíjgos de la maestría

Por que son los mejores compañeros y amigos que he conocido en toda mi vida, y con ustedes vivi con tanta intensidad momentos difíciles y sobre todo felices.

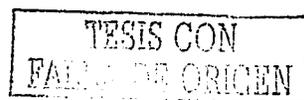
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INDICE

	Página
Resumen	I
Lista de tablas	IV
Lista de figuras	VI
INTRODUCCION	1
Objetivos.	2
Alcances.	3
Limitaciones.	3
CAPITULO 1	COMPUESTOS DE AZUFRE DEL PETROLEO.
1.1	Compuestos de azufre identificados en crudos estadounidenses. 5
1.2	Compuestos de azufre en crudos de México. 6
1.3	Refinación de petróleo. 6
1.3.1	Proceso de hidrosulfuración y generación de sosa gastada. 8
CAPITULO 2	GENERALIDADES DE SOSA GASTADA.
2.1	Origen de la sosa gastada. 9
2.2	Composición. 12
2.2.1	Composición física. 12
2.2.2	Composición química. 12
2.2.3	Tipos de sosa gastada. 13
2.2.4	Toxicidad de los componentes de la sosa gastada. 13
2.3	Clasificación de la corriente de sosa gastada como un residuo peligroso. 14
2.4	Tecnologías de tratamiento para la corriente de sosa gastada. 15
CAPITULO 3	PROPIEDADES QUIMICAS DEL AZUFRE.
	Compuestos contaminantes al ambiente.
3.1	Estado en la naturaleza. 17
3.2	Estructura molecular y propiedades derivadas. 17
3.2.1	Electronegatividad. 18
3.2.2	Conformación en el espacio. 18
3.3.3	Alotropía. 18
3.2.4	Estados de oxidación. 19
3.2.5	Polimerización. 20
3.2.6	Nucleofilicidad. 22
3.3	El ciclo del azufre y su relación con la contaminación de compuestos de azufre. 22
3.3.1	Oxidos de azufre. 23
3.3.2	Acido sulfhídrico. 24
3.3.3	Tiosulfato. 24
3.3.4	Compuestos organoazufrados. 24
CAPITULO 4	PROCESOS FISICOQUIMICOS DE TRATAMIENTO.
	Neutralización y precipitación.
4.1	Neutralización. 25
4.1.1	Principio. 26
4.1.2	Curva de titulación ácido base. 26
4.1.3	Métodos de neutralización. 27
4.1.4	Operación. 29
4.1.5	Equipo. 30
4.2	Precipitación química. 31
4.2.1	Principio. 31

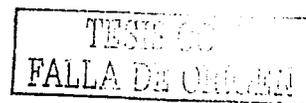
TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

4.2.2	Aplicaciones a los residuos peligrosos.	33
4.2.3	Descripción del proceso.	34
4.2.4	Consideraciones de diseño.	38
CAPITULO 5	METODOLOGIA.	39
5.1	Muestreo.	39
5.1.1	Ubicación de puntos de muestreo.	40
5.1.2	Programa de muestreo.	41
5.1.3	Calendario de muestreo.	41
5.1.4	Toma de muestra.	41
5.2	Caracterización.	41
5.3	Pruebas de tratabilidad.	42
5.3.1	Construcción de las curvas de neutralización.	43
5.3.2	Neutralización a pH 7, 5 y 3.	43
5.3.3	Análisis de resultados.	43
CAPITULO 6	RESULTADOS Y SU EVALUACION.	44
6.1	Muestreo.	44
6.2	Caracterización.	44
6.3	Neutralización.	47
6.3.1	Reacciones de neutralización.	47
6.3.2	Temperatura y velocidad de adición.	49
6.3.3	Curvas de titulación potenciométrica.	51
6.3.4	Neutralización a pH 7, 5 y 3.	59
6.4	Efecto del pH en los sulfuros, mercapturos y otros compuestos.	60
6.4.1	Sulfuros.	62
6.4.2	Mercapturos.	65
6.4.3	Demanda química de oxígeno.	65
6.4.4	Formación de sulfato de sodio.	65
6.4.5	Sistema carbonatos.	66
6.4.6	Fenoles.	67
6.4.7	Efectos en otros compuestos orgánicos.	67
6.5	Balance de masa para los compuestos de azufre.	67
6.6	Recomendaciones para el diseño del sistema de neutralización.	69
CAPITULO 7	CONCLUSIONES	70
	BIBLIOGRAFIA	73
ANEXO I	METODOS DE PRUEBA	77
I.1	Determinación de sulfuros.	77
ANEXO II	CURVAS DE TITULACION POTENCIOMETRICA	79
II.1	Curvas de neutralización.	79
II.2	Curvas de titulación para la determinación de sulfuros y mercapturos.	90
ANEXO III	EQUILIBRIOS QUIMICOS	94
III.1	Estudio del sistema carbonatos.	94
III.2	Estudio del sistema sulfuros.	96
III.3	Solubilidad condicional para sulfuros.	97
ANEXO IV	ANALISIS ESTADISTICO	99
IV.1	Medidas de tendencia central.	99
IV.2	Medidas de dispersión.	99
IV.3	Prueba de hipótesis.	100

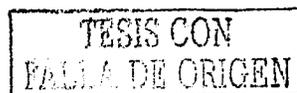


LISTA DE TABLAS

TABLA		Página
Tabla 1.1	Clasificación del petróleo de acuerdo a su densidad.	4
Tabla 1.2.	Algunos compuestos de azufre identificados en el crudo Wasson de Texas.	5
Tabla 1.3	Clasificación del crudo comercial mexicano con base a su viscosidad y contenido de azufre.	6
Tabla 1.4	Contenido de azufre total en crudos de México y de otros países.	7
Tabla 1.5	Componentes obtenidos a partir de la destilación fraccionada del petróleo crudo.	7
Tabla 2.1.	Características de algunos mercaptanos.	13
Tabla 2.2.	Efectos tóxicos en humanos de los compuestos de la sosa gastada.	14
Tabla 2.3.	Clasificación nacional e internacional de la sosa gastada, como un residuo peligroso.	15
Tabla 2.4.	Tecnologías alternas que se han aplicado en Estados Unidos para el tratamiento de la sosa gastada.	16
Tabla 3.1.	Principales propiedades fisicoquímicas del azufre.	18
Tabla 3.2.	Estados de oxidación del azufre.	19
Tabla 3.3.	Compuestos poliméricos de azufre.	20
Tabla 3.4.	Formación y propiedades de los polisulfuros.	21
Tabla 4.1.	Ejemplos de materiales utilizados en el proceso de neutralización.	31
Tabla 5.1.	Calendario de muestreo de la corriente de sosa gastada.	41
Tabla 5.2.	Métodos analíticos utilizados en la caracterización de la corriente de sosa gastada de la refinería "Miguel Hidalgo" en Tula, Hgo.	41
Tabla 5.3.	Concentraciones de sosa gastada y agente neutralizante, así como velocidad de adición utilizados en las pruebas de neutralización.	43
Tabla 6.1.	Flujo de sosa gastada generada en la refinería "Miguel Hidalgo".	44
Tabla 6.2.	Resultados de la caracterización del lote 1, 2 y 3 de la corriente de sosa gastada, generada en la refinería "Miguel Hidalgo" en Tula, Hgo.	45
Tabla 6.3.	Valores mínimos y máximos obtenidos de la caracterización de la corriente de sosa gastada, generada en la refinería "Miguel Hidalgo", en Tula, Hgo.	46
Tabla 6.4.	Comparación de las características de la sosa gastada generada en la refinería "Miguel Hidalgo", en Tula, Hgo., con refinerías de Europa y China.	46
Tabla 6.5.	Temperatura promedio de la reacción de neutralización a diferentes concentraciones de sosa gastada y ácido sulfúrico, así como velocidad de adición.	50
Tabla 6.6.	Dependencia de las constantes de equilibrio del sistema carbonatos con respecto a la temperatura.	50
Tabla 6.7.	Dependencia de las constantes de equilibrio del sistema sulfuros con respecto a la temperatura.	50
Tabla 6.8.	Valores de pH correspondientes a los puntos de equivalencia, que corresponden a las curvas de titulación potenciométrica de sosa gastada diluida.	52
Tabla 6.9.	Valores de pH correspondientes a los puntos de equivalencia, que corresponden a las curvas de titulación potenciométrica de sosa gastada concentrada.	53
Tabla 6.10.	Características de alcalinidad de la sosa gastada, lote 1, lote 2 y lote 3.	55
Tabla 6.11.	Puntos de equivalencia obtenidos en la curva de titulación para la determinación de sulfuros y mercapturos.	58
Tabla 6.12.	Consumo teórico y experimental de ácido a nivel laboratorio, para la	59



	neutralización de sosa gastada, a diferentes valores de pH.	
Tabla 6.13.	Cálculo de consumo de ácido en la neutralización de sosa gastada, a diferentes valores de pH, conforme al gasto estimado.	60
Tabla 6.14.	Porcentaje de remoción de sulfuros, mercapturos, DQO y generación de sulfatos a pH inicial, 7, 5 y 3; en el lote 1 de sosa gastada.	60
Tabla 6.15.	Porcentaje de remoción de sulfuros, mercapturos, DQO y generación de sulfatos a pH inicial, 7, 5 y 3; en el lote 2 de sosa gastada.	60
Tabla 6.16.	Porcentaje de remoción de sulfuros, mercapturos, DQO y generación de sulfatos a pH inicial, 7, 5 y 3; en el lote 3 de sosa gastada.	60
Tabla 6.17.	Cantidad teórica de ácido sulfhídrico generado en el proceso de neutralización de sosa gastada.	63
Tabla 6.18.	Productos de solubilidad, de los diversos compuestos insolubles que pueden formar los metales presentes en la sosa gastada.	63
Tabla 6.19.	pH de precipitación en el proceso de neutralización de la sosa gastada.	64
Tabla 7.1.	Caracterización de la sosa gastada generada en la refinería "Miguel Hidalgo"; y su comparación con la sosa gastada generada en refinerías de otros países.	70
Tabla II.1	pH y volumen de titulante en el punto final de la titulación potenciométrica ácido-base de la sosa gastada, lote 1, lote 2 y lote 3.	79
Tabla II.2	Resultados promedio obtenidos de la curva de titulación potenciométrica ácido-base, de sosa gastada lote 1; primera derivada, segunda derivada e intensidad de amortiguación.	81
Tabla II.3	Resultados promedio obtenidos de la curva de titulación potenciométrica ácido-base, de sosa gastada lote 2; primera derivada, segunda derivada e intensidad de amortiguación.	83
Tabla II.4	Resultados promedio obtenidos de la curva de titulación potenciométrica ácido-base, de sosa gastada lote 3; primera derivada, segunda derivada e intensidad de amortiguación.	86
Tabla II.5	Potencial, mV; y volumen de titulante en el punto final de la titulación potenciométrica para la determinación de sulfuros y mercapturos, de la sosa gastada lote 1, lote 2 y lote 3.	89
Tabla II.6	Resultados promedio obtenidos de la curva de titulación potenciométrica para la determinación de sulfuros y mercapturos, de la sosa gastada lote 1.	90
Tabla II.7	Resultados promedio obtenidos de la curva de titulación potenciométrica para la determinación de sulfuros y mercapturos, de la sosa gastada lote 2.	91
Tabla II.8	Resultados promedio obtenidos de la curva de titulación potenciométrica para la determinación de sulfuros y mercapturos, de la sosa gastada lote 3.	92
Tabla III.1	Equilibrios representativos para el sistema carbonatos en función del pH, a 25 °C y a 40 °C.	95
Tabla III.2	Equilibrios representativos para el sistema sulfuros en función del pH, a 25 °C y a 40 °C.	96
Tabla IV.1	Resultados por evento y promedio de sulfuros, mercapturos, sulfatos y DQO, de la sosa gastada neutralizada a pH 7, 5 y 3; lote 1, lote 2 y lote 3.	102
Tabla IV.2	Cálculo de la varianza (S^2) de los parámetros medidos a valor de pH inicial, pH=7, pH=5 y pH=3, para la sosa gastada lote 1, lote 2 y lote 3.	103
Tabla IV.3	Prueba F y prueba T, de los parámetros medidos a valor de pH inicial, pH=7, pH=5 y pH=3, para la sosa gastada; lote 1, lote 2 y lote 3.	103



LISTA DE FIGURAS

FIGURA	Página
Figura 2.1.	Diagrama del Proceso Merox. 10
Figura 2.2.	Diagrama del proceso Oximer. 11
Figura 2.3.	Rombo de identificación de la sosa gastada. 14
Figura 3.1.	Angulo del enlace sigma del azufre. 18
Figura 3.2.	Estructura del anillo de S ₈ . 19
Figura 3.3.	Formación de polisulfuros. 21
Figura 3.4.	Nucleofilicidad del azufre. 22
Figura 3.5.	Ciclo biológico del azufre. 22
Figura 3.6.	Compuestos de azufre y contaminación. 23
Figura 4.1.	Solubilidad de hidróxidos metálicos como una función del pH. 35
Figura 4.2.	Solubilidad de sulfuros metálicos como una función del pH. 36
Figura 5.1.	Diagrama de bloques de la metodología general. 39
Figura 5.2.	Diagrama de bloques de la metodología del muestreo. 39
Figura 5.3.	Mapa de ubicación de la refinería "Miguel Hidalgo" en Tula, Hgo. 40
Figura 5.4.	Diagrama de flujo de las pruebas de neutralización en la sosa gastada. 42
Figura 6.1.	Neutralización de la sosa gastada como un sistema abierto a la atmósfera. 47
Figura 6.2.	Escala de predicción de reacciones de las bases presentes en la sosa gastada, en la sosa gastada. 47
Figura 6.3.	Titulación potenciométrica de sosa gastada diluida. 52
Figura 6.4.	Titulación potenciométrica de sosa gastada concentrada. 53
Figura 6.5.	Curva de neutralización de sosa gastada sintética. 54
Figura 6.6.	Curvas de titulación potenciométrica para la determinación de sulfuros y mercapturos. 58
Figura 6.7.	Porcentaje de remoción de sulfuros, mercapturos, DQO y formación de sulfatos. 61
Figura 6.8.	Diagrama de Existencia Predominio condicional ($pS' \approx 1.16$ a $pH < 6.81$) para el sistema sulfuros. 62
Figura 6.9.	Curvas de solubilidad condicional a $pS' \approx 1.16$, en función del pH. 64
Figura 6.10.	Diagrama de Existencia Predominio condicional ($pS' \approx 5.14$ a $pH < 6.3$) para el sistema carbonatos. 66
Figura 6.11.	Diagrama de flujo que muestra la remoción de sulfuros y mercapturos que ocurre por la formación de cuatro fases. 68
Figura 6.12.	Balance de masa para los compuestos de azufre, sulfuros y mercapturos, en el proceso de neutralización de sosa gastada. 69
Figura I.1.	Curva de calibración de concentración de ión sulfuro en solución buffer antioxidante. 78
Figura II.1.	Curva de titulación potenciométrica ácido-base de sosa gastada, lote 1. 82
Figura II.2.	Curva de titulación potenciométrica ácido-base de sosa gastada, lote 2. 85
Figura II.3.	Curva de titulación potenciométrica ácido-base de sosa gastada, lote 3. 88
Figura III.1	Diagrama de Zonas de Predominio Unidimensionales para el sistema carbonatos, a 25 °C. 94
Figura III.2	Diagrama de Existencia Predominio del sistema carbonatos a 25 °C. 95
Figura III.3	Diagrama de Zonas de Predominio Unidimensionales para el sistema sulfuros a 25 °C. 96
Figura III.4	Diagrama de Existencia Predominio del sistema sulfuros a 25 °C. 97

SIGLAS

API	Instituto Americano el Petróleo.
ARCR	Acta para la Recuperación y Conservación de Recursos de los Estados Unidos.
CFR	Código Federal de Regulación de Estados Unidos.
DEP	Diagrama existencia predominio.
DQO	Demanda química de oxígeno.
DTC	Desintegración térmica catalítica.
DZP	Diagrama de zonas de predominio.
EDTA	Acido etilen diamin tetraácetico.
FEM	Fuerza electromotriz.
LPG	Gas licuado de petróleo
HDN	Hidrodinitrogenación.
HDS	Hidrodesulfuración.
HDT	Hidrotratamiento.
IMP	Instituto Mexicano del Petróleo.
OMS	Organización Mundial de la Salud.
ONU	Organización de las Naciones Unidas.
PEMEX	Petróleos Mexicanos.
SG	Sosa gastada.
TC	Transformación catalítica.
UOP	Universal Oil Products

RESUMEN

La sosa gastada generada en la refinería Miguel Hidalgo, se clasifica como un residuo peligroso; es una solución acuosa, altamente básica, que contiene sulfuros, mercapturos y fenoles. Con el objetivo de remover sulfuros y mercapturos, se llevó a cabo a nivel laboratorio, la neutralización de sosa gastada diluida 1:50 con ácido sulfúrico 0.1 N, a una velocidad de adición de 0.5 mL/minuto y temperatura de reacción de 40 °C. Al disminuir el pH, los sulfuros, mercapturos y demanda química de oxígeno, tienen una remoción de hasta un 90% a pH de 3; debido a que a valores de pH ácidos, ocurre la conversión química del sulfuro de sodio disuelto, a sulfuro de hidrógeno gaseoso, sales metálicas de sulfuro insolubles y a sulfato de sodio soluble; mientras que los mercapturos se transforman a mercaptanos, separándose en una fase orgánica. Se determinó que los principales compuestos que consumen ácido son las bases presentes como hidróxido de sodio, sulfuro de sodio y carbonato de sodio; por lo que la capacidad amortiguadora de la sosa gastada a valores de pH próximos a 7, 10 y 12; se debe principalmente a la influencia de los sistemas ácido-base, sulfuros y carbonatos. De esta forma, siguiendo una estrecha verificación y un control apropiado de los compuestos formados, la neutralización es un proceso altamente confiable que se puede aplicar como una etapa de pretratamiento de la sosa gastada.

INTRODUCCION

El aumento en los volúmenes de producción, la variedad de productos intermedios y terminados, la generación de energía, así como la industria de la transportación; han llevado a un incremento continuo en la contaminación de la biosfera a través de efluentes domésticos, industriales y de servicios públicos (Seoanez, 1995).

En lo que se refiere a la industria de la refinación del petróleo, Hamoda y Haddad (1989) advierten que la tendencia global hacia una regulación más estricta respecto a los bajos niveles de azufre en sus productos, conlleva a una desulfuración más profunda; incrementando indirectamente los niveles de azufre en los residuos de refinerías; ejemplo de ello es la generación de la corriente de sosa gastada (SG).

La **SOSA GASTADA** se define como una solución acuosa, altamente básica, de composición compleja y variable, con características reactivas y corrosivas, que se genera en los procesos de tratamiento cáustico de hidrocarburos en las refinerías; aplicados para remover los sulfuros y mercaptanos de las fracciones del petróleo (Sublette y Rajanesh, 1999). De acuerdo a su naturaleza, basándose en distintos criterios nacionales como internacionales, la SG se ha clasificado como un residuo peligroso¹. Por ejemplo, William y Rothschild (1994) mencionan que bajo la definición del Acta para la Recuperación y Conservación de Recursos de los Estados Unidos (ARCR), se clasifica como D003 (sulfuro reactivo), un residuo peligroso.

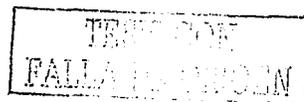
Arena y Robson (1998) señalan que este efluente es difícil de caracterizar y su tratamiento resulta muy complejo, restringiendo la aplicación directa de procesos biológicos convencionales, debido a que una parte significativa del contenido orgánico es no biodegradable y con una elevada estabilidad y toxicidad; en consecuencia, se requiere de un pretratamiento.

Los métodos de disposición de descarga de la sosa gastada en pozos profundos o en océanos, son convenientes pero ambientalmente inaceptables (Grover y Gomaa, 1993), por lo que se ha aplicado la oxidación húmeda por aire para su tratamiento, logrando disminuir la demanda química de oxígeno (DQO); sin embargo, implica condiciones severas de reacción y seguridad, haciendo el proceso muy caro (William et al., 1992).

Justificación

La sosa gastada generada en la refinería "Miguel Hidalgo" se dispone para incineración, sin embargo, la generación de emisiones gaseosas de óxidos de azufre, nitrógeno y sodio, además de ser compuestos tóxicos, afectan la operación adecuada del equipo por el deterioro y corrosión en tuberías y quemadores. De esta manera, Petróleos Mexicanos (PEMEX) y el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), desarrollan en conjunto el proyecto "Pretratamiento de efluentes complejos, sosas gastadas", con el fin de proporcionar una alternativa segura, económica y viable para su tratamiento. El presente estudio, como parte integral de este proyecto, tiene como objetivo remover compuestos reactivos de azufre como sulfuros y mercapturos, considerando la aplicación del proceso de neutralización como una etapa de pretratamiento.

¹ Residuo peligroso: se define como aquel desecho cuyas características corrosivas, tóxicas, reactivas, explosivas, inflamables, infecciosas o irritantes puede causar efectos adversos o crónicos a la salud humana y/o al equilibrio ecológico (CENAPRED, 1994).



PAGINACION DISCONTINUA

OBJETIVOS

Objetivo general

Determinar a nivel laboratorio la factibilidad técnica del proceso de neutralización, como una etapa de pretratamiento de la corriente de sosa gastada generada en la refinería "Miguel Hidalgo" en Tula, Hidalgo; midiendo a distintos valores de pH el grado remoción de sulfuros y mercapturos.

Objetivos particulares

1. Identificar los procesos de tratamiento cáustico de hidrocarburos generadores de sosa gastada utilizados en la refinería "Miguel Hidalgo".
2. Estimar el gasto de la corriente de sosa gastada mediante cálculos teóricos.
3. Caracterizar la corriente de sosa gastada, determinando en tres muestras distintas los parámetros fisicoquímicos: pH, peso específico, alcalinidad total, sulfuros, mercapturos y demanda química de oxígeno.
4. Determinar el grado de contaminación de la corriente de sosa gastada generada en la refinería "Miguel Hidalgo", comparando el valor de los parámetros fisicoquímicos medidos con los reportados por refinerías de otros países.
5. Identificar a la sosa gastada como residuo peligroso conforme a criterios nacionales e internacionales.
6. Encontrar la dilución óptima de sosa gastada y del agente neutralizante H_2SO_4 , para su manejo adecuado a nivel laboratorio, realizando pruebas de tratabilidad.
7. Determinar la composición básica de las bases presentes en la sosa gastada.
8. Identificar los principales compuestos responsables del consumo de ácido sulfúrico.
9. Determinar el efecto del pH en la remoción de sulfuros y mercapturos.

ALCANCES

A partir de la caracterización de la sosa gastada y las curvas de titulación potenciométrica, se determinó su composición en cuanto al tipo de bases presentes, así como sulfuros y mercapturos.

La neutralización de la sosa gastada se llevó a cabo con ácido sulfúrico a distintos valores de pH, estimando un rango aproximado de consumo de ácido; con esto se logró la remoción en un 90% de sulfuros y mercapturos a un valor de pH=3, actuando directamente sobre su toxicidad, alta demanda de oxígeno, corrosividad y mal olor; ya que se convierte químicamente el sulfuro de sodio soluble a sulfuro de hidrógeno gaseoso, sales metálicas de sulfuro insolubles y a sulfato de sodio soluble; mientras que los mercapturos se transforman a mercaptanos, separándose en una fase orgánica que se podrá eliminar posteriormente. De esta manera se acondiciona el efluente para su posterior proceso de tratamiento, ya sea biológico, o bien fisicoquímico.

Las pruebas de tratabilidad realizadas permitieron establecer las condiciones de trabajo para el manejo del efluente a nivel laboratorio, cuyos resultados son similares a la neutralización directa del efluente, al aplicar el mismo tiempo de agitación y velocidad de adición del agente neutralizante.

LIMITACIONES

El sulfato de sodio formado en el proceso de neutralización queda en forma soluble, por lo que es necesario determinar su efecto sobre el posterior tratamiento que se aplique.

El análisis cualitativo y cuantitativo de los sólidos suspendidos producidos como sales metálicas de sulfuro insolubles y la probable precipitación de compuestos fenólicos, no se llevó a cabo, lo cual debe determinarse en un estudio posterior, con el fin de aplicar de manera adecuada un proceso de coagulación-floculación que permita la sedimentación del sólido.

La cantidad de ácido sulfhídrico gaseoso que se forma se estima teóricamente, sin embargo, su cuantificación experimental es indispensable para considerar su disposición en una planta de recuperación de azufre, para la formación de ácido sulfúrico que se encuentra en la planta.

CAPITULO 1

COMPUESTOS DE AZUFRE DEL PETROLEO

Introducción

El petróleo es la fuente principal de hidrocarburos en la mayoría de los países del mundo, proporciona la energía para el desarrollo de diversas actividades y suministra al mismo tiempo productos de consumo diario (Wingrove, 1981).

Proveniente del latín petroleum (Petra-piedra y oleum-aceite), la palabra petróleo significa aceite de piedra. Es una mezcla de hidrocarburos, básicamente una combinación de carbono (85%), hidrógeno (12%), pequeñas cantidades de oxígeno, nitrógeno y azufre (en suma 3%), así como huellas de compuestos de hierro, níquel, vanadio y otros metales. Se ha dado paso a teorías de formación orgánica que determinan que el petróleo es producto de la descomposición de organismos vegetales y animales que existieron en ciertos períodos del tiempo geológico y que fueron sometidos a enormes presiones y elevadas temperaturas. El petróleo se encuentra en el subsuelo impregnado de formaciones de tipo arenoso y calcáreo. Asume los tres estados físicos de la materia: sólido, líquido y gaseoso; según su composición, temperatura y presión a que se encuentran. Su color varía entre el ámbar y el negro; y su densidad es menor que la del agua (Speight, 1980).

Dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos que integran el petróleo, se tienen diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento como combustibles, lubricantes, ceras o solventes. Las cadenas lineales de carbono asociadas a hidrógeno, constituyen las parafinas; cuando las cadenas son ramificadas se tienen las isoparafinas; al presentarse dobles uniones entre los átomos de carbono se forman las olefinas; las moléculas en las que se forman ciclos de carbono son los naftenos, y cuando estos ciclos presentan dobles uniones alternas (anillo bencénico) se tiene la familia de los aromáticos. Los hidrocarburos con presencia de azufre, nitrógeno y oxígeno forman familias bien caracterizadas. Al aumentar el peso molecular de los hidrocarburos, las estructuras se hacen complejas y difíciles de identificar químicamente con precisión (Wingrove, 1981).

El petróleo se clasifica de acuerdo a su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo), como se observa en la tabla 1.1, según el Anuario Estadístico de PEMEX (1994).

Tabla 1.1. Clasificación del petróleo de acuerdo a su densidad.

Aceite Crudo	Densidad (g/cm ³)	Densidad grados API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

(Anuario Estadístico de PEMEX, 1994).

1.1 Compuestos de azufre identificados en crudos estadounidenses

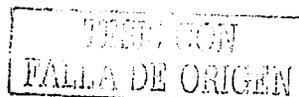
El contenido de azufre dentro de las fracciones provenientes de crudos, generalmente aumenta conforme se incrementa el peso molecular. En crudos pesados, el rango del contenido de azufre total se encuentra de 4% a 8.4% en peso, pero se ha considerado un contenido de azufre promedio desde 0.025% hasta un 5% para petróleo crudo convencional (Monticello y Finnerty, 1985).

De acuerdo a Speight (1991), en un estudio realizado por el API a un crudo de Wasson Texas; en el petróleo existen dos fracciones de azufre: una inorgánica, en baja proporción, compuesta por azufre elemental y sulfatos; y otra orgánica, en la que se identificaron 176 compuestos orgánicos de azufre (tabla 1.2) que se agruparon en 13 clases dentro de 4 grupos químicos: 1) tioles o mercaptanos 2) disulfuros y 3) tiofenos. Los tres primeros pueden ser divididos en especies cíclicas y alicíclicas así como en derivados alquil-, aril- y alquilaril, mientras que los tiofenos están relacionados con anillos aromáticos como los benzo-, dibenzo-, naftobenzo- y otros derivados.

Tabla 1.2. Algunos compuestos de azufre identificados en el crudo Wasson de Texas.

NOMBRE	PUNTO DE EBULLICION (°C)	% EN PESO*
Metanotiol	5.96	0.00240
Etanotiol	35.00	0.00530
2-Tiopropano	37.31	0.00088
2-Propanotiol	52.56	0.00199
2-Metil-propanotiol	64.22	0.00055
2-Tiobutano	66.65	0.00222
1-Propanotiol	67.50	0.00041
3-Metil-2-tiobutano	84.81	0.00064
2-Butanotiol	85.15	0.00386
2-Metil-1-propanotiol	88.72	0.00003
3-Tiopentano	92.10	0.00075
2-Tiopentano	95.52	0.00030
1-Butanotiol	98.40	Traza
2-Metil-2-butanotiol	99.00	0.00064
3,3-Dimetil-2-tiobutano	99.00	-
2-Metil-3-tiopentano	107.40	-
3-Metil-2-butanotiol	109.80	-
2-Pentanotiol	112.90	0.00140
3-Pentanotiol	113.90	0.00057
3-Tiohexano	118.50	0.00012
2,4-Dimetil-3-tiopentano	120.02	0.00053
2,2-Dimetil-3-tiopentano	120.41	0.00005
Tiociclopentano	121.12	0.000070
2-Tiohexano	123.20	0.00007
2-Metil-3-tiohexano	132.05	0.00007
Ciclopentanotiol	132.20	-
2-Metil-tiociclopentano	133.23	0.00230
4-Metil-3-tiohexano	133.65	0.00050
3-Metil-tiociclopentano	138.67	0.00046
2-Hexanotiol	138.90	0.00280
Tiociclohexano	141.75	0.00032
trans-2,5-dimetiltiociclopentano	142.00	0.00250
cis-2,5-dimetiltiociclopentano	142.28	0.00240
3-Tioheptano	144.24	0.00007
2-Metil-tiociclohexano	153.04	0.00290
3-Metil-tiociclohexano	158.04	0.00002
4-Metilciclohexano	158.64	0.00004
Ciclohexanotiol	158.80	0.00120

(Speight, 1991). *Valores mínimos.



En el petróleo de Texas, más del 70% del azufre orgánico está presente como dibenzotiofeno; mientras que en diferentes crudos del Este de Middle, Estados Unidos, el 40% del azufre orgánico se encuentra como compuestos sustituidos de benzotiofenos y dibenzotiofenos (Monticello, 1994).

El API encontró pocos disulfuros, debido a que no son verdaderos constituyentes del petróleo, pues en su mayoría se forman por la oxidación de los tioles (Speight, 1981). En el petróleo crudo con un alto contenido de aromáticos, resinas y asfaltenos, los derivados de tiofenos son particularmente abundantes. Los dibenzotiofenos son los principales compuestos tiofénicos que van cambiando con el tiempo hasta que llegan a estabilizarse; por lo que modifican la calidad del petróleo crudo, principalmente en los de tipo pesado (Tissot y Welte, 1984).

1.2 Compuestos de azufre en crudos de México

México produce más de 3.5 millones de barriles de crudo por día, exportándose 1.3 millones de barriles diarios, principalmente hacia Estados Unidos, España y Japón (Anuario Estadístico de PEMEX 1994). Existen varios tipos de petróleo crudo en México, pero el Maya, el Istmo y el Olmeca (tabla 1.3), son los tres principales que se comercializan y se clasifican con base a su viscosidad y contenido de azufre (Informe Anual de CFE, 1993).

Tabla 1.3. Clasificación del crudo comercial mexicano con base a su viscosidad y contenido de azufre.

Crudo	Tipo	Viscosidad Segundo Seybol SSV	Densidad grados API	% de azufre en peso
Istmo (Tehuantepec)	ligero	60	33.6	1.8
Maya (Campeche)	pesado	320	22	3.4
Olmeca	superligero	2.94	39.3	0.8

(Informe Anual de CFE, 1993).

El contenido de azufre en crudos mexicanos se encuentra en concentraciones mayores con respecto a otros países (tabla 1.4), sin embargo no se tienen estudios que proporcionen la identificación de compuestos de azufre orgánico e inorgánico y sus fracciones; los análisis sólo incluyen determinaciones de azufre total y otras propiedades generales (Informe Anual de CFE, 1993).

1.3 Refinación del petróleo

Nemerow (1977) define la refinación del petróleo, como un proceso al que se somete el petróleo crudo con el fin de eliminar las impurezas y mediante el cual se extraen las sustancias deseadas de esta mezcla de hidrocarburos. La refinación consiste en una destilación fraccionada, con la aplicación de calor y presión, con o son catálisis, para separar los diversos hidrocarburos de acuerdo a sus puntos de ebullición (tabla 1.5).

Tabla 1.4. Contenido de azufre total en crudos de México y de otros países.

PAIS	AZUFRE TOTAL (%)
México	
Maya	3.40
Istmo	1.80
Olmeca	0.8
Ebano Pánuco	5.38
Naranja-Cerro Azul	3.80
Poza Rica	2.00
Kuwait	2.6
Venezuela	1.7
Norte de África	0.18
Perú	0.12
Arabia saudita	1.30-3.03
Libia	0.23-0.52
Irak	1.97
Irán	1.12-1.66
Indonesia	0.10
Canadá	
Alberta	0.80
Midale	1.89
Weyburn	2.12
Estados unidos	
Alaska-Cook Inlet	0.00
Alaska-Swanson River	0.16
Arkansas-Smackover	2.10
Oeste de Texas	0.05-5
Este de Texas	0.26
California	1.0
Missisipi	1.6

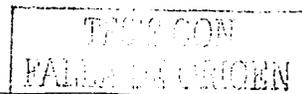
(Monticello y Finnerty, 1985; y Apuntes de la materia "Tratamiento de Aguas Residuales Industriales", Dr. Pedro Martínez Pereda, periodo 2000-1, DEPI-UNAM).

Tabla 1.5. Componentes obtenidos a partir de la destilación fraccionada del petróleo crudo.

Fracción	Contenido de carbono	Temperatura de destilación °C
Gas	C ₁ -C ₄	Hasta 20
Eter de petróleo	C ₅ -C ₆	20-60
Ligroina	C ₆ -C ₇	60-100
Gasolina natural	C ₆ -C ₁₂ y cicloalcanos	50-200
Gasóleo (combustible diesel y para hornos)	Arriba de C ₁₈	175-275
Aceites lubricantes	C ₂₀ -C ₃₀ , en mayor parte C ₂₆ -C ₃₀	Líquidos no volátiles; pueden removerse por destilación a presión reducida.
Asfalto (coque de petróleo)	Estructuras policíclicas	Residuo no volátil y no destilable.

(Wingrove, 1981).

El hidrotratamiento (HDT) catalítico es un proceso para estabilizar catalíticamente los productos del petróleo y/o eliminar los elementos indeseables en la materia prima o en los productos, haciéndolos reaccionar con hidrógeno. Se han estudiado ampliamente los efectos del hidrógeno sobre el petróleo bajo condiciones diferentes de temperatura y



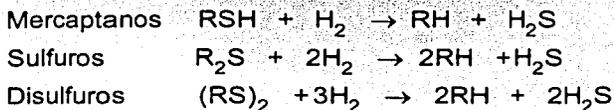
presión, y los procesos resultantes de mayor importancia son la *hidrodesulfuración (HDS)* y la *hidrodinitrogenación (HDN)*.

1.3.1 Proceso de hidrodesulfuración y generación de sosa gastada

La necesidad del proceso de hidrodesulfuración en nuestros días, se ve incrementada por el aumento de crudos con un alto contenido de compuestos de azufre, y por la demanda de destilados medios y pesados con bajo contenido de azufre, los cuales no se pueden adecuar a otros medios de desulfuración (Arena y Robson, 1998).

La hidrodesulfuración es el único método de aplicación general en la industria de la refinación, para la remoción de compuestos de azufre del petróleo. En las reacciones de HDS las fracciones de petróleo reaccionan catalíticamente con hidrógeno; dando lugar a una o dos moléculas de hidrocarburos y a la formación de ácido sulfhídrico.

El proceso de HDS se lleva a cabo en el rango de 300 a 450°C y presiones de entre 1 y 60 atm (usualmente superior a 16 atm); es sencillo cuando se trata del gas natural, pero a medida que el combustible se va haciendo más pesado, el proceso presenta complicaciones. Mercaptanos, sulfuros y disulfuros son bastante reactivos, lo que facilita su eliminación; mientras que los tiofenos y dibenzotiofenos son de menor reactividad. Diversas reacciones características pueden tener lugar como (Hastings y Driesen, 1988):



Después que las fracciones del petróleo reaccionan catalíticamente con hidrógeno, se emplean soluciones de hidróxido de sodio para remover el sulfuro de hidrógeno de las corrientes de hidrocarburos, y transformarlo en sulfuro de sodio soluble en solución acuosa. Una vez que reacciona con la mayor parte del NaOH, la solución se convierte en lo que se conoce como *sosa gastada*, que posee comúnmente un pH superior a 12; una concentración de sulfuro del 2 a 3 % en peso, gran cantidad de alcalinidad residual y dependiendo de la fuente de sosa gastada, contiene fenoles, sulfuros, mercapturos y compuestos orgánicos solubles o emulsionados (Sublette y Rajganesh, 1999).

En los procesos de hidrodesulfuración se logra también eliminar compuestos de nitrógeno, oxígeno y metales como níquel, hierro y vanadio. El azufre se elimina como H₂S, mientras que el oxígeno y el nitrógeno como H₂O y NH₃ respectivamente; los metales eliminados se depositan en el catalizador.

CAPITULO 2

GENERALIDADES DE LA SOSA GASTADA

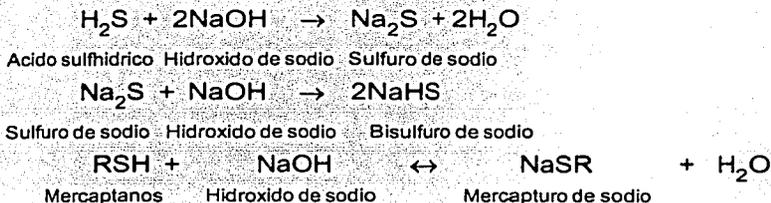
Introducción

La **SOSA GASTADA** se define como una solución acuosa, altamente básica, de composición compleja y variable, con características reactivas y corrosivas, que se genera en los procesos de tratamiento cáustico de hidrocarburos en las refinerías; aplicados para remover los sulfuros y mercaptanos de las fracciones del petróleo (Sublette y Rajanesh, 1999).

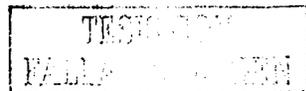
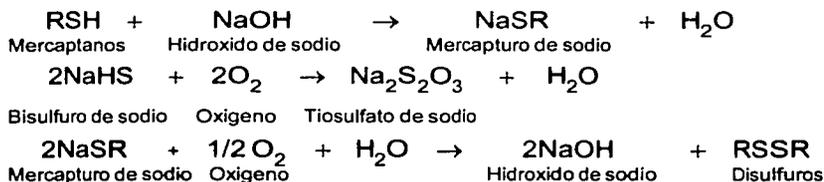
2.1 Origen de las sosas gastadas (Informe Técnico IMP, 1986).

La sosa gastada se genera en los procesos de tratamiento cáustico de hidrocarburos en las refinerías, para la producción de nafta, gas LP, turbosina, querosina y gasolina, y en los procesos de endulzamiento y/o desulfuración de gas y destilados intermedios y ligeros. El proceso Oximer y el proceso Merox son los procesos de tratamiento cáustico que se utilizan en México, y constan de dos etapas: prelavado y oxidación catalítica:

1. Lavado preliminar con sosa cáustica. La sección de prelavado tiene como finalidad eliminar el ácido sulfhídrico presente en la fracción de hidrocarburos, así como transformar los mercaptanos a mercapturos de sodio, como se indica en la siguiente reacción:



1. Oxidación catalítica (endulzamiento). Consiste en una oxidación directa de mercaptanos RSH a disulfuros RSSR. En la oxidación catalítica la mezcla aire-fracción de hidrocarburos pasa al reactor, y a la entrada se le inyecta sosa cáustica proveniente de la circulación del reactor. En esta sección se forman los disulfuros, tanto en el caso de los mercapturos de sodio ya formados en el prelavador, como los mercaptanos que no habían sido transformados a mercapturos, regenerándose al mismo tiempo la sosa cáustica, de acuerdo a las siguientes reacciones:



El mayor propósito del proceso Merox (figura 2.1) es remover mercaptanos. La corriente de hidrocarburo a tratar se mezcla a la entrada de la torre de mezclado, con una corriente de hidróxido de sodio y solución catalítica. En la torre de mezclado se lleva a cabo la remoción de ácido sulfhídrico contenido en el hidrocarburo, dando lugar a la formación de sulfuro de sodio soluble en la solución cáustica; por la parte superior se obtiene una mezcla de hidrocarburo libre de ácido sulfhídrico con solución cáustica y catalizador; y por la parte inferior, una porción de solución cáustica con sulfuro de sodio (sosa gastada); que es recirculada o drenada, dependiendo de su concentración. La mezcla de hidrocarburo y solución cáustica con catalizador, pasan a un reactor de catálisis, donde ocurre la oxidación con aire en el medio alcalino catalizado por un agente quelante metálico. En el reactor de catálisis se desarrollan las reacciones de conversión de mercaptanos a disulfuros, y actúa también como un separador, donde se recupera por la parte superior el hidrocarburo endulzado y por el fondo, la solución cáustica regenerada (sosa gastada), que es recirculada a la entrada de la torre de mezclado. El hidrocarburo endulzado pasa a un filtro de arena para remover los disulfuros y se dispone por la parte inferior.

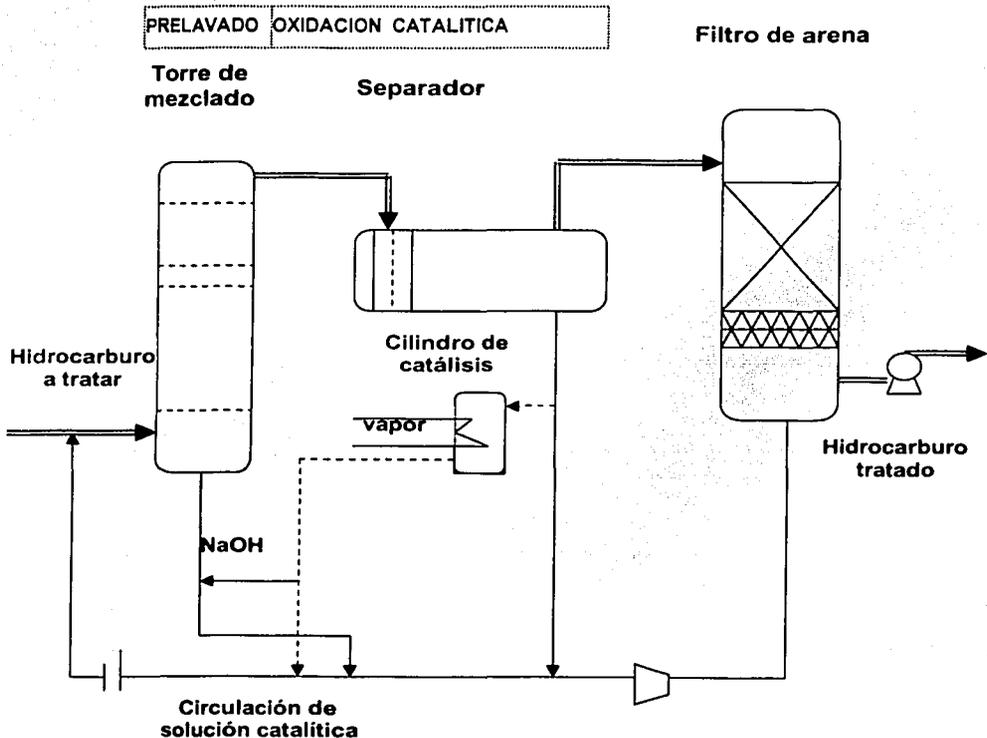


Figura 2.1. Diagrama del Proceso Merox.
(Berné y Cordonnier, 1995).



En el proceso Oximer (figura 2.2) la corriente de hidrocarburos a tratar es mezclada con solución cáustica y posteriormente pasa al contactor, donde se lleva a cabo la reacción de remoción de ácido sulfhídrico contenido en el hidrocarburo, formando sulfuro de sodio soluble en soluciones alcalinas. El efluente de salida del contactor se envía a un separador de fases; por la parte superior se obtiene hidrocarburo libre de ácido sulfhídrico y por la inferior solución cáustica con sulfuro de sodio (sosa gastada), que puede ser recirculada o drenada, dependiendo de su concentración. En la sección de oxidación catalítica la corriente de hidrocarburos libre de ácido sulfhídrico, se mezcla con solución cáustica conteniendo catalizador a base de quelatos metálicos, la mezcla catalizador aire se alimenta a un segundo contactor, donde se desarrollan las reacciones de conversión de mercaptanos y remoción de disulfuros. El efluente de salida del contactor pasa a un separador donde se recupera por la parte superior el hidrocarburo endulzado y por el fondo, la solución cáustica regenerada (sosa gastada), que es circulada a la entrada del segundo contactor.

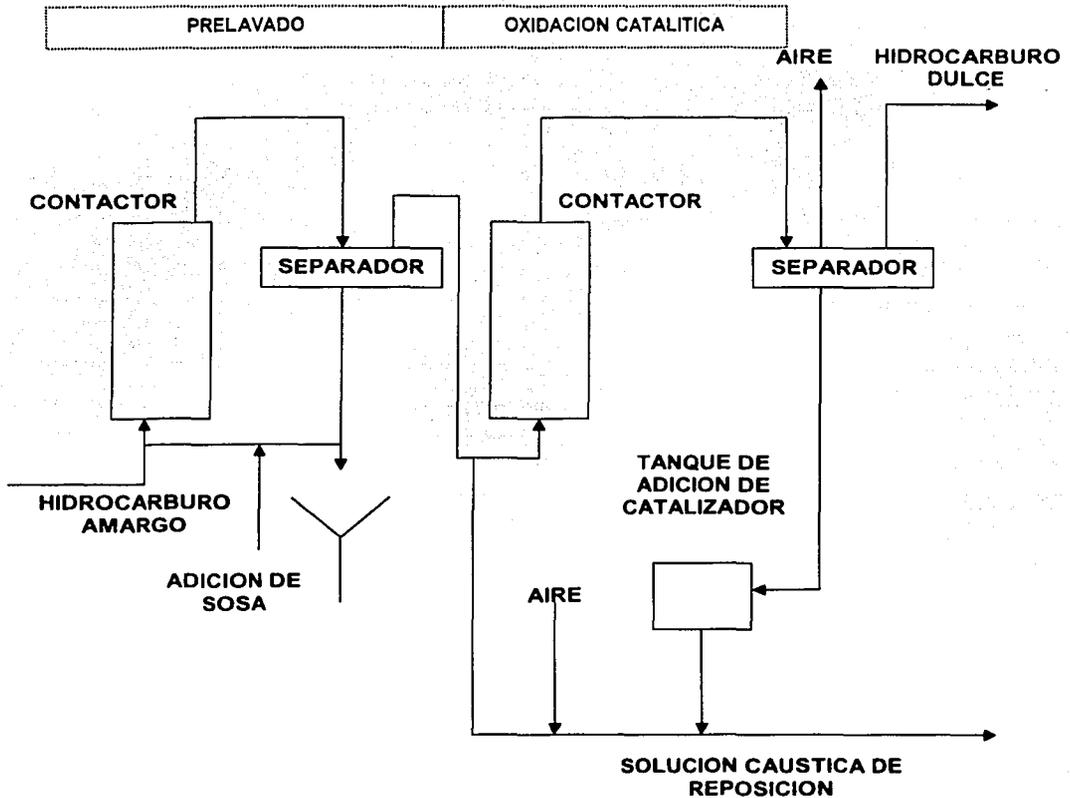


Figura 2.2. Diagrama del proceso Oximer.
(Informe Técnico IMP, 1986).

2.2 Composición (Berné y Cordonnier, 1995).

La corriente de sosa gastada contiene altas concentraciones de sulfuro de sodio (Na_2S), mercapturos de sodio (NaRS), bisulfuro de sodio (NaHS), fenoles y pequeñas cantidades de ácidos orgánicos solubles en agua o emulsificados.

Las dos primeras causas de la deterioración de sosa cáustica es el contenido de Na_2S , mercaptanos y "emanaciones ácidas" concentradas, en las cuales los compuestos fenólicos son los principales componentes en forma de fenolatos de sodio; otra causa de menor importancia se refiere a la carbonatación (Na_2CO_3). Lo anterior indica que la sosa gastada que se genera en las refinerías presenta características diferentes dependiendo de la procedencia de la corriente y la fracción de hidrocarburos que se hayan tratado. La SG proveniente del tratamiento y/o lavado cáustico de gasolina, turbosina y LPG primario, contiene la mayor cantidad de mercapturos y sulfuros, mientras que la SG procedente del tratamiento y/o lavado cáustico de gasolina y LPG de las plantas de desintegración catalítica, contiene gran cantidad de fenoles además de los compuestos de azufre.

2.2.1 Composición física

Los parámetros físicos considerados son: sólidos suspendidos, hidrocarburos y polímeros.

Sólidos suspendidos: la sosa gastada se produce en pequeños volúmenes por lo que se deja en reposo por un largo tiempo, observándose sólidos suspendidos escasos y básicamente de tipo coloidal, que usualmente no son medidos debido a la dificultad que representa el hacerlo. Los pocos valores registrados varían en un rango de 0.2 a 0.5 g/L.

Hidrocarburos: El contenido total de hidrocarburos varía de 0.05 a 4%. Análisis de infrarrojo muestran muy a menudo una considerable fracción de compuestos polares. Los hidrocarburos se presentan en tres formas:

- Disueltos: hidrocarburos ligeros y aromáticos.
- Refinados: emulsiones inestables (parafinas) o emulsiones estables (asfaltenos).
- En una solución de compuestos polares (naftenatos).

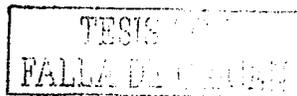
Polímeros o gomas: tiene dos orígenes: 1) el envejecimiento de hidrocarburos pesados a pH 14, en el cual se inicia una pequeña polimerización debido a un largo tiempo de residencia en los tanques de almacenamiento y 2) la reacción de agua e hidrocarburos acetilénicos con la formación de polímeros de acetaldehído en la forma de un producto pegajoso rosado.

2.2.2 Composición química

Son cuatro parámetros básicos: sosa libre, fenoles totales, mercapturos y sulfuros.

Sosa libre. El contenido de sosa libre² depende de la concentración inicial, tipo de lavado y concentración de sulfuro de sodio y fenolatos, ya que la conversión a estos compuestos tiende a definir el orden de magnitud para el consumo de sosa. Debido a que el contenido de sosa libre es definido de acuerdo al corte y a la naturaleza del tratamiento; puede

² Sosa libre: se refiere a la sosa que quedó sin reaccionar después del lavado cáustico.



variar de 5% para endulzamiento, a diferencia de la sosa gastada de las operaciones de lavado preliminar, que representa del 30 al 50% de algunas descargas.

Compuestos fenólicos: los compuestos que poseen un grupo hidroxilo unido en forma directa con el anillo bencénico se llaman fenoles; su fórmula general es Ar-OH. El fenol es el nombre específico para el hidroxibenceno y es el nombre general para la familia de compuestos que se derivan de este último (Salomons, 2000). Estos compuestos son de diferente tipo pero de características similares y los análisis deben involucrar fenoles totales. Muchos fenoles pesados no volátiles pueden predominar en la sosa gastada, aunque depende del corte y su tratamiento antes del lavado cáustico, no obstante una proporción preponderante de cresoles y xilenoles está presente (Berné y Cordonnier, 1995). La capacidad para formar enlaces de hidrógeno fuertes con las moléculas de agua confiere a los fenoles una solubilidad moderada en agua (Salomons, 2000).

Mercapturos y sulfuros: El *sulfuro de hidrógeno*, H_2S , se encuentra presente en forma de Na_2S en la sosa gastada (Berné y Cordonnier, 1995). Los *tioles*, denominados comúnmente como *mercaptanos*, son compuestos que contienen el grupo funcional $-SH$ (Stretwieser, 1983) e incrementan su volatilidad en proporción inversa a su peso molecular (tabla 2.1). Los mercaptanos se encuentran presentes en altas concentraciones en gasolina ligera (90 ppm), y en gasolina pesada (300-1000 ppm) y en bajas concentraciones en gas de petróleo donde predominan los sulfuros. Los tioles forman enlaces de hidrógeno muy débiles, de aquí que los de bajo peso molecular presentan temperaturas de ebullición bajas (Salomons, 2000). Los *disulfuros*, $RSSR$, se producen por oxidación moderada de mercaptanos en sosa gastada regenerada por oxidación; son insolubles en soluciones acuosas, pero se solubilizan en productos del petróleo (Berné y Cordonnier, 1995). Los compuestos de azufre en general, y los tioles de bajo peso molecular en especial, destacan por sus olores desagradables (Salomons, 2000).

Tabla 2.1. Características de algunos mercaptanos.

COMPUESTO	PUNTO DE EBULLICIÓN (°C)	SOLUBILIDAD 25°C (g/l)	K_o
CH_3SH metilmercaptano	7	-	-
C_2H_5SH etilmercaptano	35	15	4×10^{-11}
C_3H_7SH propilmercaptano	68	2	3.6×10^{-11}
C_4H_9SH n-butilmercaptano	97	0.1-0.4	3.5×10^{-11}

(Berné y Cordonnier, 1995).

2.2.3 Tipos de sosa gastada

La concentración relativa en fenoles es usada como base para dividir la sosa gastada en dos grupos principales: fenólica y sulfídica.

La *sosa gastada sulfídica* se origina del prelavado, es baja en fenoles y más rica en Na_2S que en mercapturos. En particular se caracteriza la *sosa gastada fenólica*, como aquella proveniente del lavado alcalino de la gasolina, que ha sido debutanizada. Esta contiene principalmente tiofenoles, mercapturos y muy poco Na_2S .

2.2.4 Toxicidad de los componentes de la sosa gastada

En la tabla 2.2 se resumen las características tóxicas de los principales compuestos de la sosa gastada, evidenciando los daños severos que puede provocar a la salud humana.

Tabla 2.2. Efectos tóxicos en humanos de los compuestos de la sosa gastada.

Compuesto	Límite de exposición	Efecto en la salud humana
Ácido Sulfhídrico (H ₂ S)	1 ppm	Olor desagradable (olor a huevo podrido).
	10 ppm	Máxima exposición permitida en áreas de trabajo por 8 horas.
	20 ppm	Se requiere equipo de protección.
	100 ppm	Puede causar dolor de cabeza y náusea, pérdida del sentido del olfato de 2-15 minutos.
	200 ppm	Rápida pérdida del sentido del olfato, ardor de ojos y tráquea.
	500 ppm	Pérdida de equilibrio y de razonamiento, insuficiencia respiratoria en 20 minutos.
	700 ppm	Inconsciencia inmediata, sin un tratamiento adecuado para respiratorio y muerte.
Sulfuros (S ²⁻)	10 g Dosis letal (ingesta)	El azufre ingerido se convierte en sulfuros en el aparato digestivo y causa irritación del mismo y lesión renal.
Mercaptanos (R-SH)	0.1 a 0.5 ppm	Los mercaptanos son irritantes intensos. La inhalación inclusive a muy bajas concentraciones puede causar náuseas y dolores de cabeza; altas concentraciones incrementan el pulso, producir cianosis y en casos extremos inconsciencia, coma, y finalmente la muerte.
Fenoles (AR-OH)	20 mg/m ³	Probables efectos cancerígenos y mutagénicos. La exposición aguda provoca irritación de las vías respiratorias, ojos, piel y mucosa del aparato digestivo; produciendo quemaduras y llevando al colapso y coma, convulsiones, cianosis y alteraciones hepáticas y renales. La intoxicación crónica se caracteriza por un cuadro de cefalea, falta de apetito, diarreas, vómitos, dificultad para tragar, dermatitis, grietas en la piel y hepatomegalia. El fenol causa alteraciones al sistema nervioso como resultado de exposiciones prolongadas.
Hidrocarburos	Según el tipo de hidrocarburo	Son cancerígenos, narcóticos (efectos anestésicos), afectan sistema nervioso y hepático, y son venenosos para todos los seres vivos. Pueden provocar la muerte por contacto directo.

(Resumido de Dreisbach, 1988; Manahan, 1993; CENAPRED, 1994; y Janssen, 1996).

2.3 Clasificación de la corriente de sosa gastada como un residuo peligroso

La sosa gastada se clasifica como un residuo peligroso conforme a criterios nacionales, así como internacionales; según se muestra en la tabla 2.3.

De acuerdo a la naturaleza corrosiva de las sosas gastadas le corresponde el rombo de identificación mostrado en la figura 2.3, según los lineamientos de la Guía de respuesta en caso de emergencia (1993).



Figura 2.3. Rombo de identificación de la sosa gastada.

(Elaborado con base a los criterios de la Guía de respuesta en caso de emergencia, 1993).

Tabla 2.3. Clasificación nacional e internacional de la sosa gastada, como un residuo peligroso.

Norma u organismo regulatorio	Constituyente o Característica	Clasificación
Norma Oficial Mexicana, NOM-052-ECOL-1993, que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.	Solución acuosa con pH mayor a 12.5.	Corrosiva.
	Generación de ácido sulfhídrico a pH ácido.	Reactiva.
	Trazas de hidrocarburos	Inflamable.
	Sulfuros, mercapturos, fenoles.	Tóxica
Clasificación de acuerdo a Naciones Unidas (ONU).	Material corrosivo.	Clase 8.
Clasificación de acuerdo a su estado.	Estado físico: Solución acuosa.	Líquido.
	Estado químico: Fenoles, sulfuros y mercapturos.	Residuo que genera contaminantes.
	Trazas de hidrocarburos.	Combustible.
Clasificación con base a la fuente por giro industrial, según el Banco Mundial, Organización Mundial de la Salud y el programa de Naciones Unidas para el mejoramiento del medio ambiente.	Residuos generados en refinерías	Nivel local: Grupo industrial F: Industrias químicas y afines.
	Solución alcalina	Nivel mundial: Grupo I: Residuos inorgánicos. D003.
Clasificación conforme al Acta para la Recuperación y Conservación de Recursos (RCRA) de Estados Unidos.	Sulfuro reactivo.	
Código Federal de Reglamentaciones (CFR) de Estados Unidos.	Líquido con pH básico.	Material corrosivo.
	Ácido sulfhídrico Mercapturos.	Asfixiante.

(Elaborado con base a los criterios de la NOM-052-ECOL-1993; y Apuntes de la materia "Manejo de residuos peligrosos" Dra. Georgina Fernández Villagómez, periodo 2000-2 DEPMI-UNAM).

2.4 Tecnologías de tratamiento para la corriente de sosas gastadas

Debido al alto grado de complejidad de este efluente, es difícil su caracterización así como su tratamiento. Actualmente la sosa gastada generada en la mayoría de las refinерías, es enviada a cualquiera de los sitios de operación comercial para recuperación o reuso (pulpa y fabricación de papel), o para disponer por inyección en pozos profundos (Sublette y Rajanesh, 1999); sin embargo en Grover y Gomaa (1993) se advierte que este método es conveniente pero ambientalmente inaceptable, por lo que se están investigando nuevas tecnologías para aplicar en su tratamiento. En la tabla 2.4, se describen brevemente algunos de los tratamientos que se han aplicado a la corriente de sosas gastadas en Estados Unidos, mencionando las ventajas y desventajas que se han encontrado (Informe técnico IMP, diciembre 1997 y; Grover y Gomaa, 1993).

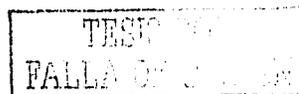


Tabla 2.4. Tecnologías alternas que se han aplicado en Estados Unidos para el tratamiento directo de la sosa gastada.

TRATAMIENTO	CONDICIONES	VENTAJAS	DESVENTAJAS	IMPACTO AMBIENTAL
Adsorción con resinas	Separación del disolvente/fenol/ agua por destilación.	Efluente con <1 ppm de fenoles. Las resinas son regenerables.	Afecta al proceso el contenido de grasas y aceites, por lo que deben eliminarse.	No hay contaminación excesiva al ambiente por emisiones.
Extracción Líquido-Líquido	Extracción a contracorriente.	Eliminación de fenoles a 1 ppm. Se recuperan los fenoles.	Requiere un post-tratamiento biológico o de adsorción para alcanzar 0.5 ppm de fenoles.	Genera un efluente con fenoles, solvente y otros compuestos orgánicos a ser tratados.
Oxidación química con peróxido de hidrógeno	Control de pH de 3-4 y temperatura de reacción de 55°C.	Efluentes con 0.5 ppm.	Debe tenerse cuidado con el manejo del H ₂ O ₂ . Es costoso el reactivo oxidante.	Genera un efluente que puede ser descargado en forma segura.
Oxidación química con ultravioleta y ozono	Tiempo de residencia variable.	Efluente con 0.5 ppm de fenoles. Proceso que no se afecta por variaciones de flujo.	El proceso no es aplicable a todo tipo de compuestos orgánicos.	No emite compuestos tóxicos a la atmósfera.
Tratamiento con lodos activados	Se requieren nutrientes como nitrógeno y fósforo para mantener vivos a los microorganismos.	Efluente con 0.5 ppm de fenoles. Proceso económico.	Genera un residuo no biodegradable que tiene que ser dispuesto finalmente.	Bajas emisiones al ambiente.
Incineración	Temperatura de 1143°K.	Eliminación total de fenoles. Reduce el volumen del residuo.	Se generan gases de óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y óxido de sodio.	Las emisiones al ambiente deben ser tratadas en un equipo anexo al incinerador.
Oxidación húmeda con aire	Temperatura: 423-593°K Presión: 10-28 kg/cm ² .	Remoción de sulfuros y fenoles en un 99.5 %, obteniendo 500 ppm de fenoles.	No se logra alcanzar 0.5 ppm de fenoles en el efluente final.	Genera un efluente que debe ser enviado a un tratamiento biológico finalmente.
Inyección en pozos profundos	Disposición para transporte.	Eliminación total del residuo contaminante.	Costo elevado por transportación y se debe implementar el sistema interno para su transporte.	No se generan efluentes a tratar o emisiones al ambiente de tipo contaminante. ³

(Resumido de Informe Técnico IMP, diciembre 1997; y Grover y Gomaa, 1993).

³ Conveniente pero ambientalmente inaceptable (Grover y Gomaa, 1993).

CAPITULO 3

PROPIEDADES QUIMICAS DEL AZUFRE Compuestos contaminantes al ambiente

Introducción

El azufre es un elemento importante para todo ser vivo, para la química y la tecnología (Ulrich, 1989). La química del azufre es compleja debido a sus diferentes estados de oxidación y a su característica de formar cadenas poliméricas. Su estudio permite entender la diversidad de compuestos, así como sus propiedades químicas que se detectan en las reacciones químicas y enzimáticas del ciclo del azufre (Susuki, 1999).

3.1 Estado en la naturaleza

Desde hace 500 millones de años el azufre ha estado presente sobre la superficie de la tierra; su contenido promedio en la corteza exterior es de 0.05%, ocupando el decimoquinto lugar en abundancia (Speight, 1980). El azufre es un constituyente básico en la estructura química de todos los seres vivos; en forma de compuestos orgánicos, el protoplasma contiene entre 0.4 % y 1 % de azufre en función del tipo de célula y del ambiente del cual proviene (Schmidt y Siebert, 1973).

El azufre se encuentra como una mezcla de 4 isótopos ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S y ^{36}S ; en proporción de 95.1%, 0.74%, 4.2%, y 0.016% respectivamente, según lo mencionan Huxtable y Lafranconi (1986), y está presente como sulfuro, en forma de sulfato o como azufre elemental. Como sulfuro forma galenas de sulfuro de plomo (galena, PbS), sulfuro de zinc (ZnS) o piritita (FeS); en forma de sulfato se encuentra como sulfato de calcio o Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sulfato de bario (BaSO_4), y sulfato de magnesio natural (MgSO_4); regularmente se le encuentra en su forma elemental (S^0). En el petróleo crudo es uno de los elementos más abundantes después del carbono e hidrógeno, formando una gran variedad de compuestos en un intervalo de 0.04% hasta un 5% en peso (Speight, 1980).

Los depósitos de azufre sobre la tierra están formados por fenómenos naturales como son: ambientes volcánicos, pantanos, aguas termales, océanos, manantiales de agua caliente, en capas de rocas sedimentarias del período terciario o bien, tienen origen biológico. Los depósitos de azufre libre se encuentran principalmente en Italia (en Sicilia), en la parte norte de América, Perú, Chile, México, Polonia, Rusia y Japón. En México los estratos de azufre se localizan en las costas y en sedimentos del Golfo de México (Louisiana, Texas y México), en donde la producción fue por acción de bacterias anaerobias, las cuales realizaron la reducción de sulfatos sedimentarios localizados en grandes depósitos. Estos estratos se encuentran ubicados a unos 150 a 750 m por debajo de la superficie y llegan a tener un espesor de 1 hasta 75 m, con un contenido de azufre promedio de un 20% hasta un 40% (Fischer, 1982).

3.2 Estructura molecular y propiedades derivadas

El azufre es el segundo elemento del grupo VI de la tabla periódica que contiene en secuencia oxígeno, azufre, selenio, telurio y polonio (Huxtable y Lafranconi, 1986). Según Brady (1985), su estructura molecular le confiere propiedades fisicoquímicas muy particulares las cuales se describen a continuación (tabla 3.1):

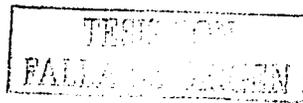


Tabla 3.1. Principales propiedades fisicoquímicas del azufre.

PROPIEDAD	VALOR
Símbolo	S
Peso atómico	32.064 g/mol
Número atómico	16
Isótopos no radiactivos	32, 33, 34, 36
Distribución electrónica	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^4$
Estructura de los electrones periféricos	$3s^2 3p^4$
Radio atómico	1.04 Å
Electroafinidad	+3.1 e.v.
Electronegatividad	2.5 o 2.44
Radio iónico	(S^{2-}) 1.74
Potencial normal de reducción	+ 0.147 volts
Estructura alotrópica principal	Ortorrómica y monoclinica
Punto de fusión	112.8 °C
Punto de ebullición	444.6 °C

(Resumido de Ulrich, 1989 y; Brady, 1985).

3.2.1 Electronegatividad

Uno de los criterios para predecir el comportamiento químico de un elemento es la electronegatividad. En el caso del azufre, su electronegatividad es de 2.5, inferior a la del oxígeno (3.5), pero superior a la de los metales y a la del hidrógeno. Por esto frente al oxígeno es reductor y frente al hidrógeno y los metales es oxidante (Brady, 1985).

3.2.2 Conformación en el espacio

Brady (1985) expone que al unirse el azufre a otros elementos con enlaces sigma se comporta como si el núcleo ocupara el centro de un tetraedro irregular, ya que las valencias de enlace forman un ángulo de 107° en vez de 109.47° del tetraedro regular, como se muestra en la figura 3.1.

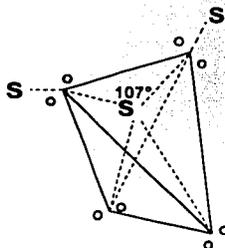


Figura 3.1. Ángulo del enlace sigma del azufre.
(Brady, 1985).

3.3.3 Alotropía

Los átomos de azufre se unen formando moléculas con diferentes estructuras; a esta propiedad se le llama alotropía. Actualmente se conocen 19 diferentes formas alotrópicas, las más importantes son el α -azufre (azufre ortorrómico con moléculas cíclicas S_8), el β -

azufre (azufre monoclinico con moléculas cíclicas S_8), y el μ -azufre (moléculas amorfas S_x con largas cadenas variables) (Urlich, 1989). En realidad en su forma más estable, los átomos de azufre están tanto en la forma alotrópica ortorrómbica como en la monoclinica, distribuidos en anillos plegados de ocho miembros, S_8 , que tienen una estructura semejante a una corona, como se ilustra en la figura 3.2 (Brady, 1985).

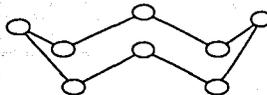


Figura 3.2. Estructura del anillo de S_8 .
(Brady, 1985).

3.2.4 Estados de oxidación

La configuración electrónica del azufre es $[\text{Ne}]3s^2 \cdot 3p^4$; por lo que su disponibilidad de orbitales d para enlaces, le permite al azufre asumir un número de valencias siendo la forma más reducida con valencia -2 , como sulfuros (S^{2-}), y la forma más oxidada con valencia $+6$, como sulfatos (SO_4^{2-}), como se muestra en la tabla 3.2 (Huxtable y Lafranconi, 1986). Las especies más importantes se describen a continuación:

Tabla 3.2. Estados de oxidación del azufre.

ESTADO DE OXIDACIÓN	EJEMPLO	FÓRMULA
+6	Sulfato	SO_4^{2-}
+5	Ditionato	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$
+4	Sulfito	SO_3^{2-}
+4	Disulfito	$\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$
+3	Ditionito	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$
+2	Tiosulfato	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
0	Azufre	S^0
-2	Sulfuro	S^{2-}

(Huxtable y Lafranconi, 1986).

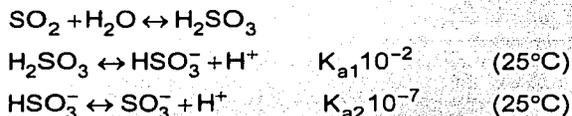
Azufre elemental (S^0). El azufre elemental (S^0) es un sólido amarillo casi insoluble en agua ($5 \mu\text{g/L}$ a 25°C), pero soluble en disulfuro de carbono (CS_2), tetracloruro de carbono y disolventes no polares análogos, disoluciones a partir de las cuales se pueden obtener cristales perfectamente formados, del tipo ortorrómbico (α -azufre), ya que son los compuestos más estables a temperatura ambiente (Urlich, 1989).

Sulfuro de hidrógeno (H_2S). El sulfuro de hidrógeno, H_2S , es análogo al agua, sin embargo es mucho más volátil (punto de fusión -85.6°C y punto de ebullición de -60°C), debido a su menor tendencia a formar puentes de hidrógeno. La forma más reducida de azufre, el H_2S , es venenoso, un gas inflamable altamente soluble en agua (aproximadamente 0.1M a 25°C) con un pK_1 cercano a 7 y un pK_2 de 13 (Huxtable y Lafranconi, 1986):

3 Propiedades químicas del azufre
Compuestos contaminantes al ambiente



Compuestos oxigenados de azufre. Dhawale (1993) menciona que los compuestos oxigenados de mayor interés son el bióxido de azufre SO_2 , con valencia +4, y el trióxido de azufre SO_3 , con valencia +6. El dióxido de azufre es un gas incoloro, no flamable, de olor sofocante, altamente soluble en agua (1.5 M a 25°C) y forma ácido sulfuroso, H_2SO_3 , el cual disocia sus protones para dar hidrosulfito o el ion bisulfito, HSO_3^- , y después el ion sulfito, SO_3^{2-} , con $\text{p}K_1=2$ y $\text{p}K_2=7$, respectivamente (Susuki, 1999):



La forma hidratada del trióxido de azufre es el ácido sulfúrico, el cual se disocia en el ion bisulfato, HSO_4^- , y posteriormente al ion sulfato, SO_4^{2-} , con un $\text{p}K=2$ (Susuki, 1999):



El tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) es un compuesto oxigenado que tiene dos átomos de azufre no equivalentes. El átomo de azufre central tiene un número de oxidación de +6, el cual está unido a un átomo de azufre de -2. El tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) es un anión metaestable que tiende a experimentar descomposición química en solución acuosa (las soluciones diluidas, 0.01 M, se descomponen más rápido que las concentradas, 0.1 M). El anión sulfito (SO_3^{2-}) y el bisulfito (HSO_3^-) son dos de los productos naturales de su degradación (Dhawale, 1993).

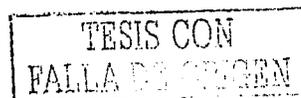
3.2.5 Polimerización

Todos los compuestos que se caracterizan por tener átomos enlazados directamente uno a otro presentan un fenómeno llamado polimerización. El azufre tiene tendencia a formar enlaces con otros átomos de azufre, y lo mismo pasa en sus compuestos (Brady, 1985). De acuerdo a Steudel (1998), los compuestos poliméricos de azufre más comunes se presentan en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Compuestos poliméricos de azufre.

COMPUESTO	FORMULA
Azufre polimérico	S^0
Polisulfuros	S_n^{2-}
Polisulfanos orgánicos	$\text{R-S}_n\text{-R}$
Polisulfanos	$\text{H-S}_n\text{-H}$
Politionatos	$\text{O}_3\text{S-S}_n\text{-SO}_3^-$

(Steudel, 1998).



El azufre puede fácilmente polimerizarse formando estructuras del tipo S_n^{2-} . Esta propiedad se debe a que cada átomo de azufre tiene que compartir dos electrones para llenar su nivel de valencia, y lo hace formando dos enlaces individuales covalentes sencillos con dos diferentes átomos de azufre, en lugar de un doble enlace. Estos a su vez, tienen que enlazarse a dos átomos de S separados y se produce un orden de sucesión -S-S-S-S. Este comportamiento se debe a que en general, los dobles y triples enlaces estables los forman fácilmente los elementos ligeros como el carbono, nitrógeno y oxígeno, pero no los elementos más pesados. El bisulfuro de carbono de estructura electrónica $S=C=S$ y otros compuestos que contienen un doble enlace carbono-azufre, son las principales excepciones de esta regla (Susuki, 1999).

Por ejemplo, si una solución acuosa que contiene S^{2-} se calienta con azufre elemental, se forma una serie de iones polisulfuro, S_2^{2-} , S_3^{2-} , ..., S_x^{2-} , que tienen átomos de azufre elemental cuya valencia es cero, excepto el azufre sulfuro terminal, que es de valencia -2. Esta clase de reacciones se ilustra en la figura 3.3 (Brady, 1985).

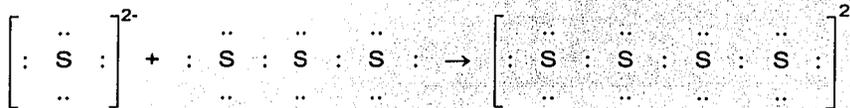


Figura 3.3. Formación de polisulfuros.
(Brady, 1985).

Al respecto, Steudel (1998) afirma que al disolver el azufre (S_8) en una disolución de sulfuro (HS^-), se forma una mezcla de polisulfuros (S_n^{2-}) de color amarillo intenso cuyas propiedades cambian en función del pH, como se indica en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Formación y propiedades de los polisulfuros.

POSIBLE REACCION	
$S_8 + SH^- \rightarrow HS - SSSSSS^- \rightarrow S_9^{2-}$	
$S_9^{2-} + SH^- \rightarrow HS_4^- + S_6^{2-} \rightarrow H^+ + S_4^{2-}$	
$S_4^{2-} + S_6^{2-} \rightarrow 2S_5^{2-} \rightarrow S_3^{2-} + S_7^{2-}$	
pH alcalino: aniones pequeños	
pH cercano a 7: aniones grandes	
pH < 6 formación de H_2S y S_8	

(Steudel, 1998).

Huxtable y Lafranconi (1986) exponen que los polisulfuros son aniones de azufre de diferente longitud que tienden a oxidarse fácilmente en el ambiente, lo que le confiere un carácter inestable.

Esta habilidad de formación de oxianiones de azufre da lugar a los tionatos; la principal característica de estas moléculas es la presencia de grupos sulfano (O_3S-S_n) de cadenas poliméricas de azufre de valencia cero. El ion tiosulfato se oxida fácilmente para formar moléculas tales como tritonato ($O_3S \cdot S \cdot SO_3^-$), tetratonato ($O_3S \cdot S \cdot S \cdot SO_3^-$) y politionato ($O_3S \cdot S_n \cdot SO_3^-$) (Steudel, 1998).

3.2.6 Nucleofilicidad

Susuki (1999) asegura que una de las propiedades que definen la química del azufre es su estructura ortorrómbica. Los compuestos nucleófilos rompen esta estructura de acuerdo a su carácter de mayor o menor nucleofilicidad, cuya fuerza está parcialmente relacionada con las constantes de disociación y los ácidos débiles son los nucleófilos más fuertes (figura 3.4).

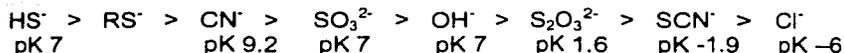


Figura 3.4. Nucleofilicidad del azufre.
(Susuki, 1999).

3.3 El ciclo del azufre y su relación con la contaminación de compuestos de azufre.

El azufre se encuentra en la naturaleza en diferentes estados de oxidación, formando diferentes compuestos que se intercambian por procesos químicos o biológicos de oxidación-reducción, constituyendo el ciclo biogeoquímico del azufre (Takasuwa, 1992); como se muestra en la figura 3.5.

Una utilidad del término esta relacionada con la medición de la cantidad de azufre en todas sus formas, tanto en fuentes naturales como antropogénicas que se encuentran en la naturaleza. En este ciclo, aunque son posibles varios estados de oxidación, tres de ellos tienen, por su estabilidad, una mayor importancia en la naturaleza: -2 (sulfhidrido R-SH y sulfuro HS), 0 (azufre elemental, S⁰) y +6 (sulfato; SO₄²⁻) (Mackenzie, 1995).

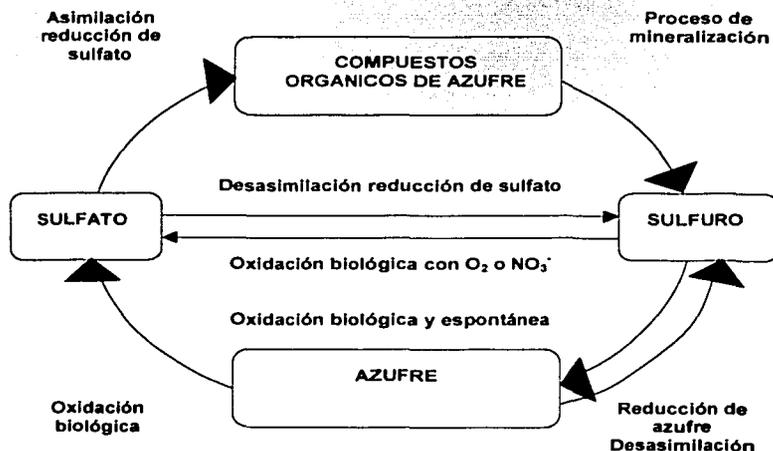


Figura 3.5. Ciclo biológico del azufre.
(Mackenzie, 1995).

3 Propiedades químicas del azufre Compuestos contaminantes al ambiente

Entre los compuestos de azufre de mayor importancia que se emiten a la atmósfera se encuentran el SO_2 , el $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, el H_2S , el CS_2 y los compuestos orgánicos volátiles (Mackenzie, 1995). La figura 3.6 muestra las principales fuentes naturales y antropogénicas del ciclo global del azufre, el cual es relativamente complejo e involucra diversas especies gaseosas, minerales poco solubles y especies en solución. El azufre antropogénico entra a la atmósfera principalmente como SO_2 , a partir de la combustión del carbón y de derivados del petróleo. El azufre no antropogénico, entra a la atmósfera como SO_2 y H_2S desde volcanes y como $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ y H_2S de la descomposición biológica de materia orgánica y reducción de sulfato (Manahan, 1998).

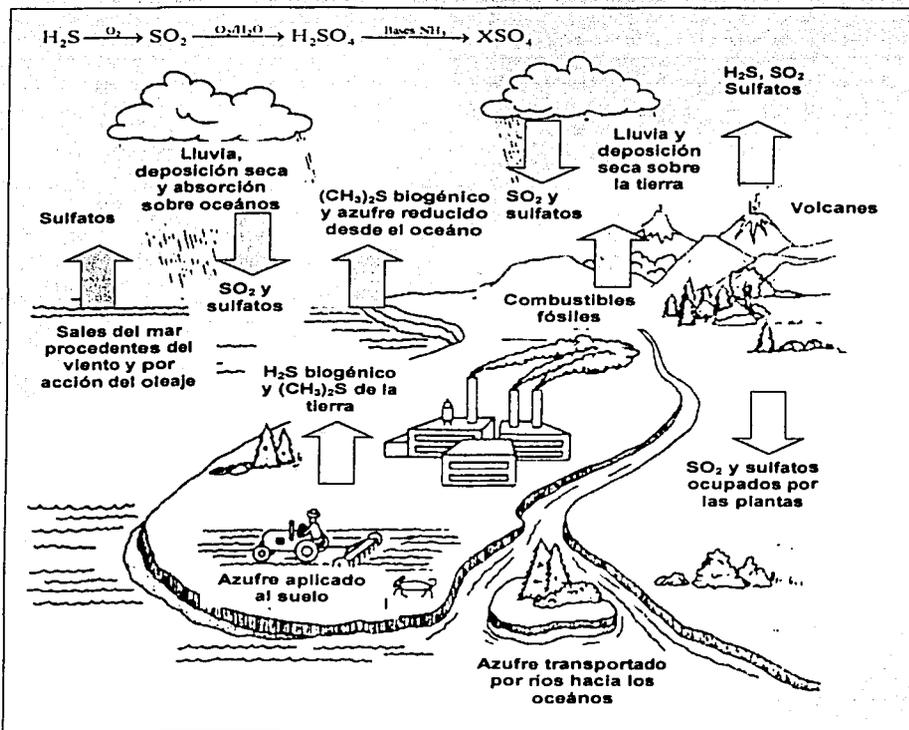


Figura 3.6. Compuestos de azufre y contaminación.
(Manahan, 1998).

3.3.1 Óxidos de azufre

El dióxido de azufre (SO_2) y el trióxido de azufre (SO_3), junto con sus ácidos correspondientes y sus sales en macropartículas, son contaminantes frecuentes en las atmósferas urbanas industriales. Los principales problemas que originan son (Manahan, 1998):

- a) Incrementan problemas de partículas respirables y disminución de la visibilidad, por medio de la formación de sulfato y la aglomeración con otros gases y partículas con las que interactúan. Muchos factores, incluyendo temperatura, humedad, alta densidad, transporte atmosférico, y las características de superficie de la materia particulada, pueden influenciar las reacciones químicas del dióxido de azufre en la atmósfera, formando aerosoles que reducen la visibilidad.
- b) Aumento de compuestos que originan la lluvia ácida, ya que actúan como precursores de esta a través de reacciones químicas en la atmósfera.

Uno de los efectos más costosos de la contaminación de dióxido de azufre es la tendencia para causar la deterioración de materiales de construcción; además de que es dañino para las plantas, pues la exposición a altos niveles matan el tejido superficial (necrosis plantas), y la exposición crónica causa clorosis, un emblaquecimiento o amarillamiento de las porciones normalmente verdes de la superficie (Allende, 1976).

3.3.2 *Acido sulfhídrico*

El H_2S es un gas incoloro con olor a huevo podrido perceptible a muy bajas concentraciones. El sulfuro de hidrogeno se emite al ambiente en grandes cantidades como un subproducto de la combustión del carbón, refinación del petróleo, la extracción del gas natural; por un gran número de industrias como la producción de viscosa y celofán, como resultado del tratamiento anaerobio de aguas residuales que contienen sulfato, y como intermediario de la oxidación biológica de CS_2 . Sus propiedades corrosivas están relacionadas con el daño a las paredes de concreto de los reactores, sistemas de drenaje y tuberías de acero. Su emisión al ambiente además de su toxicidad (capítulo 2, tabla 2.2) genera olores desagradables y lluvia ácida (Manahan, 1998).

3.3.3 *Tiosulfato*

Por si mismo el tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) no es un factor de deterioro ambiental, sin embargo sus productos de oxidación biológica o química (SO_4^{2-}), o bien su reducción biológica en condiciones anaerobias (H_2S), tienen un fuerte impacto ambiental (Dhawale, 1993).

3.3.4 *Compuestos organoazufrados*

Además de las formas inorgánicas de azufre, existe un amplio conjunto de compuestos orgánicos que desempeñan un papel en el ciclo biogeoquímico del azufre. El compuesto organoazufrado más significativo es el dimetilsulfuro ($H_3C-S-CH_3$), el cual se origina principalmente por organismos marinos como producto de la degradación del propionato de dimetil sulfonato (aproximadamente 45 millones de toneladas anuales), principal osmoregulador de las algas marinas. Existen muchos otros compuestos orgánicos de azufre entre los que se pueden señalar: el metanotiol (CH_3SH), dimetildisulfuro ($CH_3-S-S-CH_3$) y el bisulfuro de carbono (CS_2); las fuentes principales incluyen la degradación microbiológica, materia volátil desarrollada en plantas, restos de animales, manufactura del almidón, tratamiento de aguas y refinerías del petróleo (Madigan, 1999).

El impacto de los compuestos organoazufrados en la química atmosférica, es mínimo en áreas tales como la formación de aerosoles o en la producción de componentes de la precipitación ácida, sin embargo estos compuestos son los más fuertes productores de olores (Manahan, 1998).

CAPITULO 4

PROCESOS FISICOQUIMICOS DE TRATAMIENTO. Neutralización y precipitación.

Introducción

La neutralización y precipitación son dos procesos fisicoquímicos que involucran el uso de reacciones químicas para transformar las corrientes residuales peligrosas en sustancias menos peligrosas, así como tratamientos físicos para facilitar su separación. Pueden fomentar la recuperación de los recursos de las sustancias peligrosas, subproductos útiles y efluentes residuales ambientalmente aceptables (Wentz, 1989).

4.1 Neutralización

Las reacciones ácido-base se encuentran entre los procesos químicos más comunes empleados en el acondicionamiento y tratamiento de residuos ácidos o básicos de las industrias (Kemmer, 1990), principalmente las de productos químicos, pulpa y papel, metalúrgicas, de galvanoplastia, textiles, películas fotográficas, embotelladoras de refrescos, artículos de cuero, enlatadoras, petroquímicas y refinerías (Ramírez, 1992).

Phifer y Tigue (1988) señalan que la corrosividad es una característica de muchos residuos y frecuentemente es función del pH, por lo que al ajustar la acidez o alcalinidad de un material a un intervalo neutral, puede eliminar frecuentemente el peligro específico asociado con el residuo. Este tratamiento no produce una destrucción efectiva del residuo, pero disminuye su peligrosidad y lo hace más apropiado para un tratamiento adicional y una consiguiente disposición segura en el ambiente.

La neutralización en la corriente residual es necesaria en los siguientes casos (Kiang y Metry, 1982; Seoanez, 1995 y; Paraskevas y Lekkas, 1997):

- **Para optimizar y controlar la rapidez de las reacciones químicas** asociadas con los métodos de tratamiento tales como procesos biológicos (pH óptimo de 6.5 a 8.5), precipitación de iones de metales pesados como Zn^{++} , Pb^{++} , Hg^{++} o Cu^{++} , oxidaciones químicas, desestabilización de emulsiones, intercambio iónico, osmosis inversa, ozonación y adsorción sobre carbón principalmente.
- **Para que se encuentren dentro de los límites** antes de ser descargadas a cuerpos receptores o un sistema de colección.
- **Para prevenir la corrosión de materiales de construcción y tuberías.**
- **Para evitar el deterioro de la vida acuática** (pH óptimo entre 6.5-7.0 y 7.0-8.5).
- **Previa descarga de corrientes residuales industriales al drenaje municipal**, puesto que resulta más económico neutralizarlas antes, que la posterior neutralización del efluente total combinado con otras corrientes residuales.
- **Para proporcionar un pH neutro a aguas de reciclado o de calderas.**
- **Para el tratamiento de residuos no acuosos**, por ejemplo fenoles ácidos, ácidos carboxílicos y sulfónicos entre otros.
- **Para el tratamiento de corrientes residuales sólidas y gaseosas.** Los gases pueden manejarse por absorción. Los lodos son tratables por ajuste de pH, aunque la viscosidad del material complica el proceso de mezclado y el contacto entre el ácido y

el álcali que es esencial para el tratamiento. Sólidos y polvos que son sales ácidas o básicas también pueden neutralizarse si se disuelven.

4.1.1 Principio

Una propiedad que caracteriza a un ácido y una base es la **Neutralización**, que se refiere a la interacción de un ácido con una base anulando su carácter ácido y básico respectivamente. En soluciones acuosas la acidez y alcalinidad se definen con el concepto de pH (Brady, 1985):

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}^+] \\ \text{pH} &= 14 + \log [\text{OH}^-] \end{aligned} \quad (\text{temperatura ambiente})$$

El pH se mide en una escala de 0 a 14, siendo neutral en 7; niveles menores son ácidos y mayores son básicos. En un sentido estricto, la neutralización es el ajuste de pH a 7, en que el nivel de concentraciones de iones hidrógeno e hidroxilo son iguales (Kiang y Metry, 1982). En la práctica, la corriente residual industrial rara vez se neutraliza a pH de 7, hay ajustes con un rango aceptable de 6 a 8, el cual es determinado por cualquiera de los criterios de calidad de las corrientes receptoras, los procesos de tratamiento que son aplicados a los residuos, o la integridad física del sistema de colección (Seoanez, 1995).

4.1.2 Curva de titulación ácido-base

La *titulación ácido-base* es un procedimiento utilizado en el laboratorio que determina la cantidad de base o ácido necesaria para neutralizar una muestra. Se descarga gradualmente el ácido o la base sobre la muestra hasta que el *punto de equivalencia*⁴ se distinga mediante un cambio de color o formación de un precipitado. Del volumen total de ácido o base agregado y de su concentración puede deducirse el número de equivalentes de base o ácido de la muestra (Brady, 1985).

Willard (1974) expone que el problema crítico en una titulación consiste en la localización del punto de equivalencia. El método potenciométrico se emplea para detectar el punto de equivalencia en una reacción ácido-base, la principal ventaja es su aplicabilidad a soluciones turbias, fluorescentes, opacas o coloridas, o cuando no se dispone de indicadores visuales adecuados.

El método potenciométrico se basa en la medición del potencial de un electrodo indicador apropiado en función de los cambios de la FEM (fuerza electromotriz) de la celda electroquímica, a medida que se añade una solución titulante de concentración conocida a la solución del elemento analizado. La concentración del analito varía y esta variación se refleja directamente en la FEM; obteniéndose una serie de puntos en la titulación de la muestra, con los que se puede construir una **curva de titulación**, la cual puede seguirse punto por punto, graficando en las ordenadas los valores sucesivos de la FEM de la celda en función de los correspondientes volúmenes (o miliequivalentes) de titulante agregado en las abscisas. Las adiciones de titulante deben ser los incrementos más pequeños que se puedan medir con exactitud y que provean una adecuada densidad de puntos en el intervalo de pH (o de FEM), con el fin de localizar el *punto final*⁵, que corresponde a la máxima velocidad de cambio de la fem de la celda por unidad de volumen de titulante

⁴ Punto de equivalencia: punto en el que se combina un número igual de equivalentes de ácido y de base.

⁵ Punto final: es el punto más próximo posible al punto de equivalencia

añadido. La precisión de la localización del punto final aumenta mientras más cuantitativa sea la reacción involucrada.

En la mayor parte de la titulación, la FEM de la celda cambia gradualmente, pero cerca del punto final, la FEM de la celda varía muy rápidamente así como el logaritmo de la concentración, la cual sufre una rápida variación. Esto se debe a que en la vecindad inmediata al punto de equivalencia, la concentración del reactante original se hace muy pequeña y se vuelve imposible para los iones centrales del potencial del electrodo.

Un punto final puede localizarse con mayor precisión, graficando valores sucesivos de la velocidad de cambio de la fem de la celda en función de cada incremento de titulante en las cercanías del punto de inflexión. No es necesario que los incrementos sean iguales, pero no deben ser ni muy grandes ni muy pequeños. La posición del máximo en la curva de la primera derivada corresponde al punto de inflexión de la curva normal de titulación. Una vez que se conoce el volumen del punto final, se puede obtener la correspondiente fem de la celda en el punto final, basándose en la curva de titulación original. El punto final puede localizarse con mayor precisión aún, usando la curva de la segunda derivada, que se obtiene graficando la aceleración (variación de la velocidad) de la relación fem-volumen en función del volumen de titulante añadido.

La curva de titulación gráficamente representa la cantidad de solución ácida o básica necesaria para ajustar el pH de la corriente desde su punto inicial hasta uno deseado para optimizar la reacción siguiente, usando un reactivo comercial a una concentración comúnmente utilizada, o lista para usar a la misma temperatura de la corriente residual cruda y con el mismo tiempo de contacto (Ramalho, 1993).

4.1.3 Métodos de neutralización

Ramírez (1992) indica que los métodos de neutralización más comunes son la homogeneización y los métodos directos, que a continuación se describen:

Homogeneización

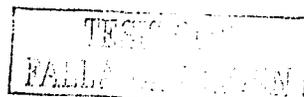
Este método consiste en mezclar descargas ácidas con alcalinas que estén disponibles en la planta. Los residuos ácidos se neutralizan con una base y los residuos básicos se neutralizan con un ácido, de acuerdo a la siguiente ecuación general (Wentz, 1989):



La homogeneización tiene por objeto uniformizar los caudales y características del efluente cuando los vertidos son irregulares, discontinuos o diferentes de unos momentos a otros, evitando así que descargas puntuales puedan afectar todo el proceso posterior (Nemerow, 1977). Generalmente un gran tanque de retención resulta ser la mejor opción, para el pH esto significa reducir la variación en la carga de iones hidrógeno para su ajuste en el tanque. En algunos casos, la corriente de residuos puede por sí mismo neutralizarse si hay suficiente tiempo de retención en dicho tanque (Wentz, 1989).

Métodos directos para el control del pH

De acuerdo a Ramalho (1993) los métodos directos para el control de pH se basan en la adición de ácidos o bases para neutralizar las descargas alcalinas o ácidas.

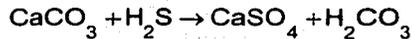


Los residuos ácidos generalmente se refieren a ácidos fuertes como el ácido sulfúrico y el clorhídrico; ajustándose con bases como: óxido de calcio, cal hidratada, hidróxido de sodio, hidróxido de amonio, hidróxido de magnesio o carbonato de sodio.

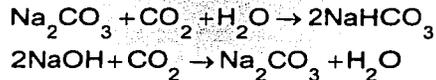
Los residuos básicos contienen frecuentemente sosa e hidróxido de amonio, y se neutralizan con la adición de ácidos tales como: ácido sulfúrico o clorhídrico; dióxido de carbono y dióxido de azufre que se pueden usar en forma gaseosa para reducir el pH en el agua residual.

Ramírez (1992) y Nemerow (1977), ejemplifican algunas de las reacciones de los métodos directos de neutralización más comunes:

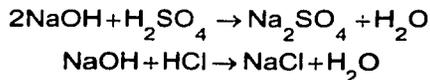
- Tratamiento de vertidos ácidos con lechos de carbonato. La neutralización se produce químicamente y la reacción continuará mientras haya un exceso de carbonato cálcico en el lecho en estado activo, por ejemplo:



- Cuando se utiliza el NaOH o Na_2CO_3 como agente neutralizante para vertidos con ácido carbónico, tienen lugar las siguientes reacciones:



- Tratamiento de residuos alcalinos con dióxido de carbono. Este proceso se llama de combustión sumergida. El CO_2 se aplica a los vertidos al igual que el aire comprimido se aplica a los depósitos de lodos activados (como burbujas en el fondo del tanque de neutralización). El CO_2 disuelto en el agua formará ácido carbónico (H_2CO_3 , un ácido débil), que a su vez reacciona con las aguas básicas para neutralizar el exceso de alcalinidad. El dióxido de carbono ha sido empleado con mucho menos frecuencia para neutralizar residuos alcalinos debido a su alto costo, esto comparado con el ácido sulfúrico o clorhídrico.
- Tratamiento de vertidos alcalinos con ácido. La elección de un reactivo ácido para la neutralización de un residuo básico es generalmente entre ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. El ácido sulfúrico es seleccionado a causa de su bajo costo. El ácido clorhídrico a menudo tiene una reacción final de productos solubles, los cuales pueden causar en el residuo un exceso, rebasando los estándares en el efluente con respecto a sólidos disueltos. La adición de ácido sulfúrico a los vertidos alcalinos es un método de neutralización común, pero muy caro. Las reacciones neutralizantes respectivas que se producen con sosa cáustica son:



4.1.4 Operación

La neutralización se lleva a cabo en tanques, lagunas o columnas absorbedoras, ya sea en operaciones discontinuas o de flujo continuo, dependiendo en parte del volumen y velocidad del flujo y de que el tratamiento involucre la remoción de algunos otros contaminantes; por ejemplo, cuando el pH de neutralización es asociado con la precipitación de algunos metales tóxicos. El volumen, clase o cantidad de ácido o álcali que debe neutralizarse, así como el costo, utilidad y compatibilidad en el proceso son factores para decidir cuál es el agente neutralizante a utilizar (Kiang y Metry, 1982).

Tres importantes elementos contribuyen a una acertada estrategia de control de pH (Eckenfelder, 1962):

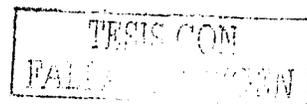
- Igualar el residuo antes de poner a prueba el ajuste del pH.
- Proporcionar suficiente tiempo de residencia en el tanque para la reacción y asegurar un buen mezclado.
- Optimizar el dispositivo para minimizar los tiempos muertos.

Igualación. La adición del agente neutralizante se monitorea y ajusta por mediciones y control del pH. Si el volumen diario de vertido es pequeño, la neutralización se realiza en discontinuo (Eckenfelder, 1962). En el tratamiento discontinuo, el operador puede tomar muestras, medir el pH y adicionar la dosis requerida de ácido o base. En un sistema a flujo continuo, monitores automáticos verifican la acidez o alcalinidad y controlan la alimentación del agente neutralizante (Kiang y Metry, 1982).

A causa de los factores de variación de la corriente residual, diferentes cantidades de agentes neutralizantes se requieren para cambiar una unidad de pH en diferentes corrientes residuales o de un punto a otro punto (Ramalho, 1993); en este caso, deben estar precedidas por un tanque de Igualación que producirá un efluente más homogéneo con un intervalo de pH más reducido (Kiang y Metry, 1982).

Si la igualación no está disponible, la variación en el pH es aún demasiado grande, o si la curva de titulación es muy pronunciada; no es suficiente para conseguir la neutralización correcta un solo paso, y es preciso acudir a dos, o hasta tres etapas de operación con un sistema automático de control de pH. El primer tanque requiere agitación, ajustando el pH dentro de un rango pequeño, por ejemplo, dos unidades de pH sobre el valor inicial. El segundo tanque podrá o no contar con agitación y su función será principalmente para un aceptable ajuste del pH. Un tercer tanque es necesario para nivelar cualquier variación, así como un punto de medida para la retroalimentación en el sistema de control. El primer tanque es el más importante y determina el control del proceso (Eckenfelder, 1962).

Tiempo de residencia en el tanque de reacción. El tiempo de residencia depende del reactivo, la tasa de reacción química, temperatura, condiciones de mezcla, pH inicial y la cantidad de sólidos que pueden interferir con la reacción. Líquidos (NaOH) o gases (NH_3) son reactivos que necesitarán un menor tiempo para reaccionar que los reactivos sólidos (CaCO_3 o $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Los precipitados atrapan reactivo sin reaccionar y/o material influente y aplazan el tiempo de reacción, por lo que el material atrapado deberá separarse del precipitado antes de que la reacción pueda ocurrir. Si el propósito del reactor es sólo ajustar el pH, entonces el tiempo de reacción es más corto que si la reacción es para oxidar o reducir (Eckenfelder, 1962).



En neutralización la interacción de un ácido con un álcali es una reacción exotérmica con un incremento en la temperatura, lo que aumenta la velocidad de reacción. El valor promedio del calor liberado durante la neutralización de soluciones diluidas de ácidos o bases fuertes es 13360 cal g/mol de agua producida. Controlando la velocidad de adición del reactivo de neutralización se puede disipar el calor producido y minimizar el incremento de la temperatura. Para cada reacción, la temperatura final depende de la temperatura inicial, las especies químicas que participan en la reacción, de sus calores de solución y reacción y de las concentraciones de los reactantes. Soluciones concentradas pueden producir grandes aumentos en la temperatura; esto puede provocar la ebullición y salpicaduras de la solución y un ataque químico a los materiales de los reactores. En la mayoría de los casos, una planeación apropiada del esquema de neutralización con respecto a la concentración del agente de neutralización, la velocidad de adición, tiempo de reacción y diseño de equipo evitaría el problema de calor (Kiang y Metry, 1982).

Los productos de neutralización pueden ser líquidos, sólidos, gases o una combinación de éstos. La forma física del producto no está relacionada a la forma física de los reactantes, pero sí a su composición química y a su medio. Las especies químicas presentes en las especies neutralizadas pueden incluir componentes originales de la corriente residual, así como el material del agente neutralizante. Las concentraciones de las especies individuales dependen de la solubilidad de los productos formados durante la reacción. Por ejemplo, la neutralización del ácido clorhídrico con cal produce cloruro de calcio disuelto como producto remanente en la corriente; sin embargo, la neutralización del ácido sulfúrico con cal produce sulfato de calcio sólido como suspensión o lodo. En el caso donde un producto sólido esté presente, es necesario un tratamiento adicional para separar el material. En productos gaseosos tóxicos como el ácido sulfhídrico, se deben tomar precauciones con el contenido y disposición de vapores peligrosos, siempre y cuando no sea posible evitar su formación (Kiang y Metry, 1982).

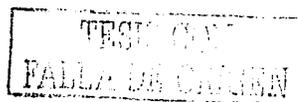
Mezcla. La mezcla es probablemente el factor más importante, pero a menudo olvidado en el ajuste del pH. Sin este factor, la reacción no ocurre de manera oportuna, pueden haber grandes variaciones de pH en el tanque de reacción, además de que la lectura del electrodo puede ser errónea. Un buen mezclado se requiere para un ajuste y control apropiados (Eckenfelder, 1962).

Tiempo muerto. El tiempo muerto es el intervalo de tiempo entre la adición del reactivo para el ajuste químico de pH y el primer cambio observable en la medida del efluente. Es deseable minimizar el tiempo muerto y tener una rápida respuesta para el cambio en las condiciones del reactor. El tiempo muerto es afectado por la agitación, geometría del tanque (tamaño y forma) y tiempo de retención (Eckenfelder, 1962).

4.1.5 equipo

Se debe seleccionar el material y método usados teniendo en cuenta el costo total, puesto que estos varían ampliamente y el equipo a utilizar difiere según el método seleccionado.

El equipo requerido es tan variado como las reacciones de neutralización; algunos ejemplos indicarán la amplitud de posibilidades: torres de absorción para neutralizar el flujo ácido de gas con un álcali acuoso (depuradores venturi), lechos filtrantes de gránulos de piedra caliza para neutralizar ciertos residuos líquidos ácidos y sistemas de aireación para introducir dióxido de carbono a las corrientes alcalinas.



La operación más común es la adición de un compuesto químico en una forma sólida o líquida directamente a la corriente de agua residual, el equipo requerido para esta forma de tratamiento es muy sencilla, este sistema consiste en una reacción que se lleva a cabo en un tanque con un agitador, un electrodo de pH combinado y un controlador automático para controlar la operación de bombeo del agente neutralizante.

Las instalaciones de diseño y almacenamiento dependen de los reactivos químicos empleados. Las soluciones ácidas y cáusticas pueden almacenarse en lugares abiertos, la cal viva debe mantenerse en sitios impermeables. Se deben incluir sistemas de distribución dependiendo de la forma física de los reactivos. Los líquidos pueden transportarse por medio de bombas y las suspensiones por gravedad en tuberías y bombas. Es necesario equipo auxiliar como recipientes de igualación, clarificadores o sistemas de remoción de vapor dependiendo del sistema específico de neutralización (Kiang y Metry, 1982).

Los materiales de construcción deben ser resistentes a la corrosión y requieren sistemas que permitan temperaturas elevadas, ya que se podrían producir condiciones de operación inseguras y daños al equipo de proceso. En muchos casos, la concentración de los reactivos es importante en la selección del material apropiado (tabla 4.1) empleado en bombas, tuberías y tanques principalmente. Algunos materiales poco comunes son el vidrio, las aleaciones de metales, plásticos como el PVC y madera (Wentz, 1989).

Tabla 4.1. Ejemplos de materiales utilizados en el proceso de neutralización.

Reactivo	Concentración	Material
Acido sulfúrico	75-95 % <10%	Plomo Plomo o caucho
Acido hidroclicóric	Concentrado Diluido	Caucho
Hidróxido de sodio	Concentrado Diluido	Caucho Caucho, acero al carbón o hierro
Hidróxido de calcio	---	Caucho o acero al carbón

(Wentz, 1989).

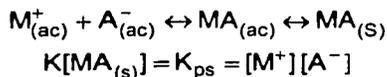
4.2 Precipitación química

La precipitación química es un proceso por el cual una sustancia soluble se convierte en insoluble ya sea por una reacción química o por cambios en la composición del solvente para disminuir la solubilidad de las sustancias en él. Los sólidos precipitados pueden separarse por sedimentación y/o filtración. Se usa comúnmente la precipitación para reducir la dureza del agua por remoción de calcio y magnesio. En el tratamiento de los residuos peligrosos el proceso tiene una amplia aplicación para la remoción de metales tóxicos de residuos acuosos (Chung, 1989).

4.2.1 Principio

La solubilidad es la cantidad que se requiere para lograr obtener una solución saturada de una sal, es decir, la máxima cantidad que se puede disolver. Una solución saturada establece un equilibrio dinámico entre los iones disociados y el sólido insoluble, la concentración del sólido es una constante y puede incluirse dentro de la constante de

equilibrio K, dando origen a la llamada **constante del producto de solubilidad** y se representa por K_{ps} de manera que (Brady, 1985):



Así pues la constante del producto de solubilidad es igual al producto de las concentraciones de los iones producidos en una solución saturada, elevada cada una de ellas a una potencia igual a su coeficiente en la ecuación balanceada (Sandoval, 1992).

Una solución saturada sólo existe cuando el producto iónico, es exactamente igual a la K_{ps} . Cuando el producto iónico es menor que la K_{ps} , la solución es insaturada, puesto que tendría que disolverse más sal para aumentar las concentraciones del ion hasta el punto donde el producto iónico sea igual a la K_{ps} . Por otra parte, cuando el producto iónico excede a K_{ps} , existe una solución sobresaturada por que un poco de la sal tendría que precipitarse para disminuir las concentraciones iónicas hasta que el producto iónico sea igual a la K_{ps} . Por consiguiente, se puede emplear el valor del producto iónico en una solución para predecir si se producirá o no una precipitación (Brady, 1985).

Sandoval (1992) refiere que los principales factores que influyen en la precipitación de un compuesto son:

- Solubilidad (producto de solubilidad).
- Estado de oxidación.
- pH.
- Temperatura.

Solubilidad. Aunque la precipitación de un compuesto depende directamente del producto de solubilidad, se pueden considerar las *reglas de solubilidad en medio acuoso* que expone Brady (1985) para los compuestos inorgánicos más comunes:

1. Todas las sales de los metales alcalinos son solubles.
2. Todas las sales de amonio son solubles.
3. Todas las sales que contienen aniones, NO_3^- , ClO_4^- y $C_2H_3O_2^-$ son solubles (sin embargo, el $AgC_2H_3O_2$ y el $KClO_4$, son ligeramente solubles).
4. Todos los cloruros, bromuros y yoduros son solubles, excepto los de Ag^+ , Pb^{2+} y $Hg_2^{2+}(I)$, el $PbCl_2$ es ligeramente soluble.
5. Los fluoruros son insolubles, excepto los alcalinos y los de plata, bismuto, hierro (III) y estaño (IV).
6. Todos los sulfatos son solubles, excepto los de Pb^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} . Los sulfatos de Ca^{2+} y Ag^+ , son ligeramente solubles.
7. Todos los óxidos e hidróxidos metálicos son insolubles, excepto los de los metales alcalinos y el de Ba^{2+} , los de Ca^{2+} y Sr^{2+} son relativamente poco solubles.
8. Todos los carbonatos, fosfatos, sulfuros y sulfitos son insolubles, excepto los de NH_4^+ y de los metales alcalinos.
9. Los cromatos son insolubles excepto los alcalinos, los de calcio, magnesio y cinc.

Estados de oxidación. Las propiedades de los elementos en las disoluciones de sus compuestos dependen de sus estados de oxidación. A veces haciendo cambiar el estado de oxidación de un elemento resulta posible efectuar separaciones que de otra forma

serían incompletas e incluso imposibles de realizar. Por ejemplo, el hierro ferroso es considerablemente más soluble que el hierro férrico, por lo que se realiza un tratamiento con un agente oxidante para convertir el hierro ferroso a férrico. Otro ejemplo, es el cromo hexavalente, que es mucho más soluble que la menos peligrosa forma trivalente. Los cromatos deben reducirse antes de separar el cromo trivalente por el proceso de precipitación. En otro caso el aluminio y el cromo (III) no pueden separarse por precipitación del hidróxido; pero si el cromo (III) se oxida a cromo (VI), es decir a ion cromato, se puede precipitar el aluminio como hidróxido, mientras el cromo, predominantemente no metálico en su valencia +6, permanece en disolución. La plata (I) y el mercurio (I) no pueden separarse por precipitación con cloruro, pero oxidando el mercurio (I) a (II), la adición de ion cloruro da lugar a la precipitación del cloruro de plata solamente (Wentz, 1989 y; Ayres, 1970).

Influencia del pH. Charlot (1983) destaca que la solubilidad de los compuestos poco solubles varía con la acidez de la disolución, desplazando los equilibrios ácido-base.

Los compuestos más utilizados para las separaciones por precipitación de cationes son los hidróxidos, sulfuros, oxalatos, fosfatos y carbonatos. Todos estos aniones provienen de ácidos débiles. Por consiguiente, la concentración de ion hidrógeno en la disolución controla la concentración del anión. Si las solubilidades son bastante diferentes, podrán precipitarse fraccionadamente por regulación del pH de la disolución. Haciendo uso de los valores de los productos de solubilidad de los compuestos insolubles y de las constantes de ionización, es posible deducir por cálculo las separaciones posibles. También son necesarias pruebas experimentales, por que en muchos casos no se conoce con certeza los productos de solubilidad y por que muchas sustancias se comportan de forma diferente en presencia de otras que cuando están solas. Los no metales como el arsénico, fósforo y azufre, y los elementos cromo (VI), vanadio (V) y manganeso (VII), que en estos estados elevados de oxidación son predominantemente ácidos, no precipitan ni en disolución fuertemente alcalina ni en disolución fuertemente ácida (Ayres, 1970).

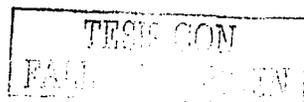
Temperatura. Generalmente los compuestos aumentan su solubilidad al incrementarse la temperatura (Brady, 1985); sin embargo en ciertos casos ocurre lo contrario, por ejemplo, para el sulfato de sodio disminuye cuando se alcanzan temperaturas superiores a los 50 °C (Berné y Cordonnier, 1995).

4.2.2 Aplicación a los residuos peligrosos (Chung, 1989)

La precipitación es aplicable al tratamiento de los residuos peligrosos acuosos que contengan constituyentes tóxicos que puedan ser convertidos a la forma insoluble. Estos incluyen residuos que contienen los metales arsénico, bario, cadmio, cromo, cobre, plomo, mercurio, níquel, selenio, plata, talio y zinc.

Otros residuos acuosos que comúnmente contienen metales y pueden removerse por precipitación, son los residuos corrosivos y el licor del baño químico de metales gastados en las operaciones de acabado del acero en la industria del hierro y el acero.

Las fuentes principales de residuos que contienen metales son las industrias de galvanizado y pulimiento de metales, acero y metales no ferrosos, pigmentos inorgánicos de minería y las industrias electrónicas, así como también se generan de la limpieza de los sitios con residuos peligrosos, como el lixiviado o el agua subterránea contaminada.



4.2.3 Descripción del proceso (Chung, 1989)

En el proceso de precipitación química se adiciona un precipitante químico al metal contenido en el residuo acuoso, esto se lleva a cabo en un tanque de reacción con agitación. Los metales disueltos se convierten en insolubles por una reacción química entre los compuestos metálicos solubles y el precipitante. Los sólidos suspendidos resultantes se separan por sedimentación por un clarificador. Para mejorar la remoción de los sólidos suspendidos, se puede realizar una floculación, con o sin coagulante químico.

Existen diferentes precipitantes químicos para la remoción de metales pesados de los residuos acuosos. La precipitación de hidróxidos utilizando cal como precipitante es el método más empleado, la mayoría de los metales también pueden precipitarse como sulfuros y algunos de ellos como carbonatos. Un agente reductor como el borohidruro de sodio puede reducir y precipitar metales en su estado elemental. A continuación se presenta una descripción de estos procesos de precipitación:

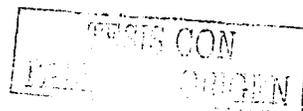
4.2.3.1 Precipitación de hidróxidos

Ayres (1970) distingue dos razones por las cuales la separación de elementos como hidróxidos es extensamente aplicable:

1. Hay diferencias grandes entre las solubilidades de los hidróxidos metálicos.
2. La concentración de ion hidrógeno y la del ión hidroxilo en disolución acuosa puede hacerse variar en un amplio intervalo. Además, la utilización de reguladores de pH permite ajustar el pH a un valor predeterminado y constante con objeto de efectuar la separación.

Las solubilidades teóricas de diversos hidróxidos metálicos se muestran en la figura 4.1. Como lo indican las curvas de solubilidad, los hidróxidos metálicos son anfótericos; estos incrementan su solubilidad a valores altos y bajos de pH, y el punto de mínima solubilidad (pH óptimo de precipitación) ocurre a diferentes valores de pH para cada metal. A un pH donde la solubilidad de un hidróxido metálico puede ser mínima, en otro puede ser relativamente alta. En la mayoría de los casos, un pH entre 9 y 11, seleccionado en base a pruebas o experiencias de operación con el residuo, produce una calidad del efluente aceptable. Para residuos que contengan varios metales, pueden requerirse más de un estado de precipitación con diferentes puntos de control de pH para remover todos los metales de interés a los niveles deseados. De otra manera se requerirá de un precipitado alternativo (Chung, 1989).

En todos los casos excepto para los iones del mercurio, el pH de precipitación es considerablemente diferente para los hidróxidos de los dos estados de oxidación. El silicio y los estados más elevados de oxidación del wolframio, estaño, antimonio, manganeso y plomo tienen un carácter predominantemente no metálico; sus óxidos e hidróxidos son ácidos y precipitan en medio fuertemente ácido. Los elementos metálicos, cuyos óxidos e hidróxidos son bases, muestran una tendencia en relación entre el número de oxidación y la solubilidad de sus hidróxidos, y, por lo tanto, entre el número de oxidación y el pH de precipitación; los cationes de valencia más alta forman los hidróxidos más solubles y precipitan a valores de pH más bajos. Los hidróxidos de aluminio, cromo (III), estaño (II) y cinc, por ser anfóteros, se disuelven en un exceso de álcali. A pH de 7 a 8, por ejemplo, los hidróxidos de cromo (III) y níquel (II) están precipitados; la adición de un álcali redisuelve al hidróxido de cromo (III), pero no al de níquel (Ayres, 1970).



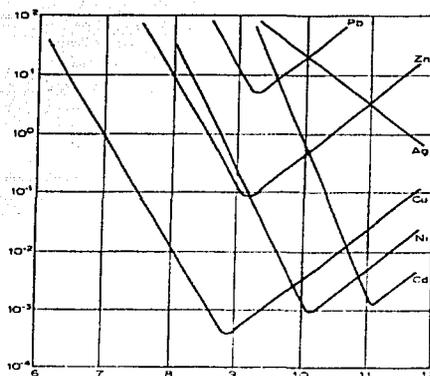
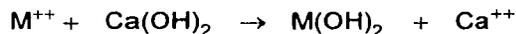


Figura 4.1. Solubilidad de hidróxidos metálicos como una función del pH. (Chung, 1989).

La precipitación de hidróxidos involucra hidróxido de calcio (cal) o hidróxido de sodio (sosa cáustica) como precipitantes para remover los metales como hidróxidos metálicos insolubles. La reacción se ilustra por la siguiente ecuación, para la precipitación de metales divalentes usando cal (Chung, 1989):



La sosa cáustica es más costosa que la cal, sin embargo es más fácil su manejo y alimentación. La cal debe triturarse, estar en suspensión y almacenarse en un tanque agitado. Para evitar la obturación se realiza una alimentación intermitente en un circuito cerrado, bombeando del tanque de suspensión al punto de aplicación y regresándose al tanque. Algunas veces se usan mangueras de hule como líneas de alimentación, así los aglomerados pueden limpiarse fácilmente. Debido a estos requerimientos, el costo de los sistemas de alimentación para la suspensión de cal puede ser substancialmente mayor que para la sosa.

Compensando el alto costo en el sistema de alimentación para la cal; el tamaño y costo de la separación de sólidos por corriente y el equipo de deshidratado, puede ser mayor para la sosa cáustica que para la precipitación con cal, debido a que el precipitado formado por la precipitación cáustica generalmente no sedimentan y se deshidratan tan bien como los formados por precipitación por cal. Consecuentemente se requiere de grandes clarificadores y equipo de deshidratado para lograr una buena calidad del efluente. Por estas razones, la elección de cal o sosa para la precipitación de hidróxidos no debe hacerse únicamente sobre la base de costos de sistemas químicos y de alimentación para sistemas grandes (Chung, 1989).

4.2.3.2 Precipitación de sulfuros

La separación de los cationes por precipitación como sulfuros se funda en los mismos principios que la separación como hidróxidos (Ayres, 1970):

1. Existen enormes diferencias entre las solubilidades de los sulfuros, que oscilan desde los alcalinos y alcalinotérreos, solubles en agua, hasta el sulfuro mercurico, cuyo K_{ps} es del orden de 10^{-54} .
2. El equilibrio del sulfuro de hidrógeno está marcadamente influenciado por la concentración de ion hidrógeno en la disolución.

Ajustando el pH de la disolución, se puede, por tanto, controlar la precipitación de los sulfuros. La precipitación de sulfuros tiene ventajas potenciales como una alternativa de la precipitación de hidróxidos. Las solubilidades de los sulfuros metálicos que se muestran en la figura 4.2, son menores que las correspondientes a los hidróxidos metálicos; los sulfuros metálicos no son anfotéricos.

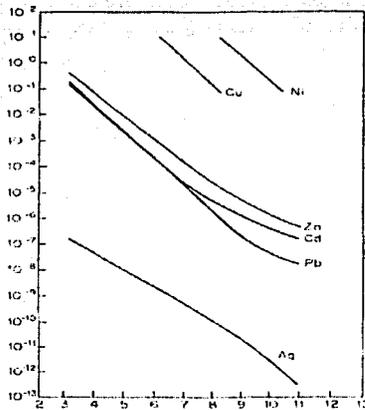
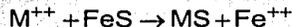


Figura 4.2. Solubilidad de sulfuros metálicos como una función del pH.
(Chung, 1989).

El proceso involucra la combinación de iones de metales pesados con un radical sulfuro, como se ilustra en la siguiente reacción de un metal divalente con sulfuro ferroso:

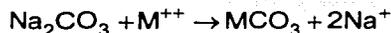


Se utilizan varias fuentes de sulfuros, como el sulfuro de sodio (Na_2S) o el hidrosulfuro de sodio ($NaHS$); que son solubles y el sulfuro ferroso (FeS) que es levemente soluble.

Una desventaja de la precipitación de sulfuros es la generación de ácido sulfhídrico gaseoso tóxico, para evitar su evolución se debe cuidar mantener un pH superior a 8. Aún si el pH es alcalino, el ácido sulfhídrico puede emitirse por medio de una hidrólisis rápida donde la sal de sulfuro soluble se adiciona al agua. Para minimizar la evolución de ácido sulfhídrico y el exceso de sulfuro libre se debe adicionar una sal de sulfuro soluble en un sistema cerrado con ventilación adecuada y una dosificación de sulfuro cuidadosamente controlada. Un exceso de 0.5 mg/litro de sulfuro libre puede mantenerse adecuadamente por este método. Es necesario un exceso de sulfuro para que se complete la reacción, por lo que una segunda desventaja de la precipitación de sulfuros, es la liberación del exceso de sulfuros en el efluente, el cual requerirá un post-tratamiento (Chung, 1989).

4.2.3.3 Precipitación de carbonatos

Para algunos metales, por ejemplo, cadmio y plomo; la precipitación de carbonatos puede producir concentraciones de metal en el efluente, comparables con aquéllas realizadas por precipitación de hidróxidos con los beneficios de un pH y una densidad de operación bajos y un lodo más filtrable. Se requiere un pH de 10 o mayor para la precipitación efectiva del hidróxido de cadmio y de hidróxido de plomo, pero pueden precipitarse como carbonatos a un pH de 7.5 a 8.5. La precipitación de metales por carbonato de sodio se lleva a cabo como se muestra en el siguiente ejemplo, donde M representa el metal divalente (Chung, 1989):



El proceso no es efectivo para todos los metales. Pruebas realizadas por Patterson (1977), no indican mejoría en la calidad del efluente, pH de operación o características de lodo sobre la precipitación de hidróxidos para zinc y níquel.

4.2.3.4 Precipitación por Borohidruro de sodio

El borohidruro de sodio es un agente reductor que puede emplearse para precipitar metales de la solución como metal elemental insoluble.

El proceso usualmente se lleva a cabo en un intervalo de pH de 8 a 11 para asegurar la eficiencia del borohidruro; ya que a un pH inferior a 8, el consumo de borohidruro se incrementa como resultado de la hidrólisis del borohidruro, mientras que a un pH superior a 11 la velocidad de reacción decrece. El pH óptimo se determina por medio de pruebas para balancear el uso del borohidruro contra el tiempo de reacción y la calidad del efluente.

El borohidruro de sodio tiene ventajas en la recuperación de metales de las soluciones residuales y es efectivo para la remoción de plomo, mercurio, níquel, cromo, cadmio y metales preciosos como el oro, plata y platino (Chung, 1989).

4.2.3.5 Precipitación de complejos metálicos

Existen muchos complejos químicos que actúan como agentes complejantes, inhibiendo u obstaculizando el uso de los métodos de precipitación convencional para el tratamiento de residuos. Entre los agentes complejantes más comunes que existen para los residuos que contienen trazas de metales son el amoníaco, cianuro y el ácido etilen diamin tetraacético (EDTA). El pretratamiento por amoníaco por remoción de aire o de vapor y de cianuro por cloración alcalina pueden emplearse para remover y destruir estos materiales antes de la precipitación de hidróxidos; el EDTA puede precipitarse como un ácido libre a un pH bajo.

Para romper los complejos metálicos se disminuye el pH de la corriente residual seguido de la adición de un agente reductor para llevar a los metales a los estados de oxidación más bajo que permite la precipitación de los metales. Entonces se adiciona la cal para precipitar los metales fuera de la solución. Se cree que el incremento drástico del pH provoca una variación en el equilibrio de disociación del complejo para producir iones metálicos no complejados que pueden precipitarse (Chung, 1989).

4.2.4 Consideraciones de diseño (Chung, 1989).

Las consideraciones de diseño y las alternativas para el uso de la precipitación para el tratamiento de residuos peligrosos se asocian con los propios procesos de precipitación y con la naturaleza de los residuos peligrosos que contienen metales, las más importantes son:

Segregación del residuo y pretratamiento. En el diseño de un sistema de precipitación para residuos que se originan de una variedad de fuentes, se debe llevar a cabo un estudio de costo efectividad, si se agregan ciertos residuos. Muchos residuos que contienen metales que son tratables por precipitación también contienen cianuro que debe removerse no sólo por los requerimientos de disposición, si no también por que este actúa como un agente complejante que inhibe la precipitación. Los residuos que contienen cromo hexavalente, no pueden tratarse directamente por precipitación de hidróxidos, ya que primero debe reducirse a su forma trivalente. El cianuro puede pre-tratarse por cloración alcalina y el cromo hexavalente puede reducirse a cromo trivalente por un agente reductor como el dióxido de azufre a un valor de pH bajo.

Pruebas de jarras. La naturaleza tan variable de los residuos peligrosos y el efecto substancial que pueden tener sus constituyentes en el proceso de precipitación, hacen necesaria una prueba para la selección de los parámetros de diseño del proceso. Estas pruebas de jarras realizadas a escala de banco en muestras de residuo, pueden llevarse a cabo de una manera simple y rápida para poder determinar la dosis de los agentes precipitantes, pH óptimo, la facilidad de sedimentación de los precipitados, los requerimientos de los agentes auxiliares de sedimentación, y las concentraciones de los metales logradas en la sedimentación; estas pruebas, también pueden utilizarse para comparar los procesos alternativos de precipitación.

Calor de reacción. Los residuos peligrosos que contienen metales y pueden tratarse por precipitación son soluciones ácidas relativamente concentradas. El tratamiento de estos residuos por precipitación, usualmente requiere de neutralización a un pH superior a 8. La reacción de neutralización es exotérmica y la reacción de precipitación puede producir un aumento substancial en la temperatura en el tanque de reacción y puede causar salpicaduras localizadas y emisiones de materiales volátiles en el punto de adición del reactante. Para asegurar una buena operación y protección del equipo de proceso es importante considerar este factor. El calor de reacción puede controlarse de una o más de las siguientes maneras:

1. Dilución de los residuos concentrados, probablemente por agotamiento dentro de los residuos que contienen metales diluidos.
2. Control de la velocidad de neutralización, por ejemplo: la velocidad de alimentación del reactivo, evita un aumento excesivo en la temperatura del tanque de reacción. La temperatura de operación máxima para tanques de materiales plásticos es cercana a 65 °C (150 °F).
3. Adición de la suspensión de cal (y dilución de agua si es necesario) al tanque de reacción antes de suministrar el residuo ácido. Esto reviste al tanque y lo protege de ácidos fuertes permitiendo la disipación del calor de reacción por toda la masa de la suspensión y del agua de dilución en el tanque.
4. Refrigeración del tanque de reacción externa o por aereación.
5. Ventilación adecuada de las emisiones.
6. Uso de un depósito superficial con gran área superficial para neutralización.

CAPITULO 5

METODOLOGIA

En la figura 5.1 se presenta la metodología que se siguió para determinar el grado de contaminación que presenta la corriente de sosa gastada proveniente de la refinería "Miguel Hidalgo"; y su posible pretratamiento mediante el uso de la neutralización ácida, para disminuir los compuestos reactivos de azufre: sulfuros y mercapturos.



Figura 5.1. Diagrama de bloques de la metodología general.

5.1 Muestreo

El objetivo principal de la toma de muestra consiste en representar la totalidad de la corriente que se pretende caracterizar, de esta manera, en la figura 5.2 se consideran los siguientes aspectos que son elemento clave en el programa de monitoreo (García, 1997): 1) Ubicación de puntos de muestreo, 2) Programa de muestreo, 3) Calendario de muestreo y 4) Toma de muestra.



Figura 5.2. Diagrama de bloques de la metodología del muestreo.

5.1.1 Ubicación de puntos de muestreo

A continuación se describe la ubicación para la recolección de muestras de sosa gastada, que se refiere al punto exacto justo antes de que la descarga ingrese a un medio de disposición.

En la figura 5.3 se muestra un mapa de ubicación de la refinería "Miguel Hidalgo" en Tula, Hgo. Las poblaciones cercanas a la refinería son: Dendho, Tlamanca, Bomintzha y el Llano (Anuario Estadístico de PEMEX, 1994).

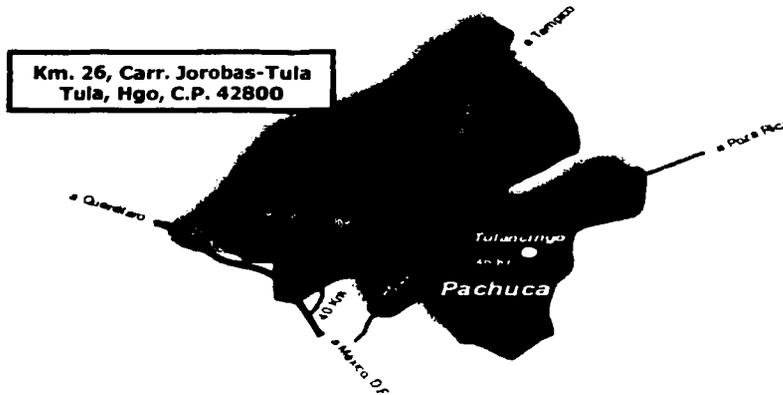


Figura 5.3. Mapa de ubicación de la refinería "Miguel Hidalgo" en Tula, Hgo. (Anuario Estadístico de PEMEX, 1994).

Debido a las restricciones en las políticas de acceso a la información de la refinería, no fue posible obtener un plano de la planta, sin embargo, en base a una visita prospectiva por parte del personal del IMP y del Instituto de Ingeniería de la UNAM; se ubicó un solo punto de muestreo de la corriente de sosa gastada, el cual se refiere al tanque general de almacenamiento construido con acero al carbón, cuya corriente de mezcla procede de las siguientes plantas (Informe Técnico IMP, enero 1997):

1. Planta de desintegración catalítica FCC2 (planta primaria 2).
Oximer-gas licuado de petróleo (LPG).
Oximer-gasolina.
Oximer-turbosina.
2. Planta de destilación atmosférica 2 (planta catalítica 1).
Merox-LPG.
Merox-gasolina.
3. Planta de desintegración catalítica FCC1 (planta catalítica 2).
Oximer-LPG.
Oximer-gasolina.
Oximer-pentanos.
4. Planta tratadora y fraccionadora de hidrocarburos 2 (planta hidros 2).
Lavado cáustico.

5.1.2 Programa de muestreo

Debido a que los cambios de sosa gastada por sosa nueva no son frecuentes, solo se cuenta con una sola determinación del punto de muestreo.

5.1.3 Calendario de muestreo

El calendario de muestreo se estableció conforme a las fechas de autorización designadas (tabla 5.1).

Tabla 5.1. Calendario de muestreo de la corriente de sosa de la refinería "Miguel Hidalgo" en Tula Hidalgo.

Identificación de la muestra	Fecha de muestreo
Lote 1	12 de diciembre de 1999
Lote 2	31 de mayo de 2000
Lote 3	9 agosto de 2000

5.1.4 Toma de muestra

En la refinería "Miguel Hidalgo" los muestreos fueron realizados por personal del IMP, obteniéndose sosa gastada del tanque de almacenamiento; éste se llevó a cabo de forma manual utilizando como equipo de seguridad: traje de protección, guantes, lentes y mascarilla con filtro específico. La muestra se tomó de la tubería de descarga del tanque de almacenamiento general.

Las muestras de sosa gastada se almacenaron en garrafones de plástico con tapa de rosca con capacidad de 50 litros. Se transportaron al IMP en la Ciudad de México y se sometieron lo antes posible a refrigeración hasta su análisis y tratamiento.

5.2 Caracterización

La gran complejidad de la sosa gastada dificulta su caracterización, sin embargo, los parámetros que se muestran en la tabla 5.2 deben estar incluidos como mínimo en cualquier programa de monitoreo de calidad para las corrientes residuales generadas en las refinerías, ya que mantienen una relación con los contaminantes potenciales que pueden estar presentes (Grosso, 1999).

Tabla 5.2. Métodos analíticos utilizados en el análisis de la corriente de sosa gastada de la refinería "Miguel Hidalgo" en Tula, Hgo.

Parámetro	Método analítico
pH	ASTM-D-1293 Método potenciométrico
Peso específico	ASTM-D-1298 Peso por volumen de muestra
Alcalinidad total (% peso de NaOH)	UOP-209 Método potenciométrico para soluciones cáusticas usadas de refinerías
Mercapturos	
Sulfuros	Método potenciométrico con buffer antioxidante
Sulfatos	APHA, 1981. Método turbidimétrico
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	APHA, 1981. Método espectrofotométrico

5.3 Pruebas de tratabilidad

Se realizaron pruebas de tratabilidad vía neutralización en los lotes 1, 2 y 3 (cada experiencia por triplicado), tal y como se muestra en el diagrama de flujo de la figura 5.4, utilizando como agente neutralizante H_2SO_4 ; cuya elección se realizó en base al factor económico y su disponibilidad en la refinería por su generación en otros procesos. El proceso de neutralización se llevó a cabo utilizando una campana de extracción de gases y el equipo de seguridad utilizado en la toma de muestra.

Material y equipo

Parilla con agitación.
 Agitador magnético.
 Termómetro.
 Cronómetro.
 Vaso de precipitado de 250 mL.
 Bureta.
 Potenciómetro.
 Equipo de seguridad.
 Material de limpieza.

Agente neutralizante: H_2SO_4 .

- Grado analítico (Merck).
- Peso molecular: 98.08 g/mol.
- Pureza: 98.5 %.
- Densidad: 1.84 g/mL.

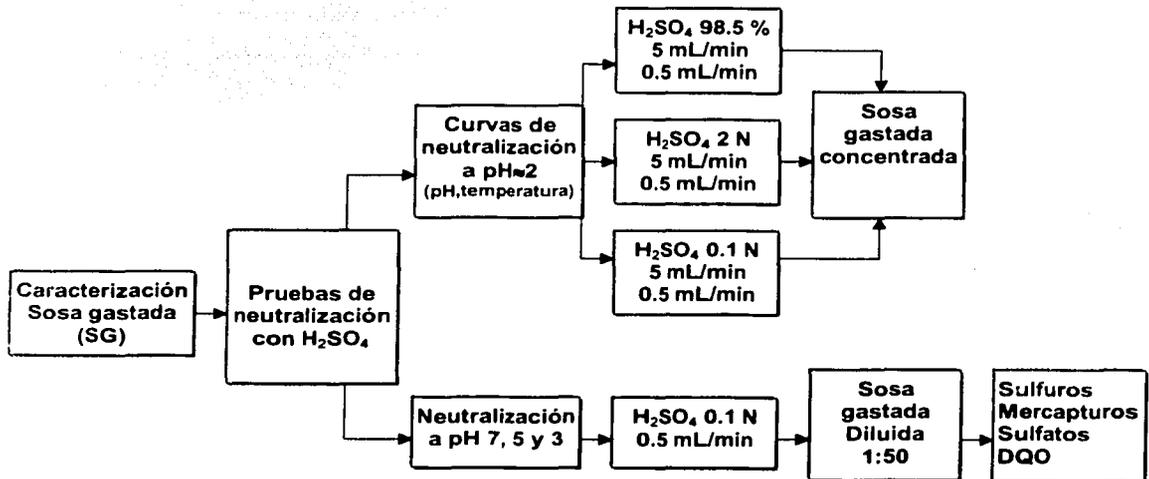


Figura 5.4. Diagrama de flujo de las pruebas de neutralización en la sosa gastada.

5.3.1 Construcción de las curvas de neutralización

Con el fin de determinar las concentraciones óptimas de trabajo a nivel laboratorio, se llevaron a cabo pruebas preliminares utilizando diferentes concentraciones de sosa gastada y ácido sulfúrico.

De acuerdo a las condiciones descritas en la tabla 5.3, en un vaso de precipitado de 250 mL se colocó un volumen de muestra de sosa gastada y se sometió a agitación constante y homogénea con la ayuda de una parrilla de agitación y un agitador magnético, añadiendo con una bureta volumétrica el volumen de ácido sulfúrico a intervalos de un minuto, hasta alcanzar un pH próximo a 2. Se tomaron lecturas de pH y temperatura después de cada adición, y se gráfico la curva de titulación correspondiente.

Tabla 5.3. Concentraciones de sosa gastada y agente neutralizante, así como velocidad de adición utilizados en las pruebas de neutralización.

Concentración de sosa gastada	Volumen de muestra mL	Concentración H_2SO_4	Velocidad de adición del H_2SO_4 mL/min
Concentrada	10	98.5 %	5
Concentrada	10	98.5 %	0.5
Concentrada	10	2 N	5
Concentrada	10	2 N	0.5
Dilución 1:50	25	0.1 N	5
Dilución 1:50	25	0.1 N	0.5

5.3.2 Neutralización a pH 7, 5 y 3.

Se colocaron 25 mL de la dilución 1:50 de sosa gastada, en un vaso de precipitado de 250 mL, se sometió a agitación constante y homogénea con la ayuda de una parrilla de agitación y un agitador magnético; y se añadió con una bureta volumétrica ácido sulfúrico 0.1 N en dosis de 0.5 mL a intervalos de 1 minuto; hasta llevar la muestra a pH 7, 5 y 3 (una muestra por cada valor de pH); determinándose a cada valor de pH los siguientes parámetros de monitoreo: sulfuros, mercapturos, sulfatos y demanda química de oxígeno.

5.3.3 Análisis de resultados

De acuerdo a los resultados obtenidos se determinó el grado de contaminación de la corriente de sosa gastada generada en la refinería Miguel Hidalgo; así como la influencia del pH en la disminución de sulfuros y mercapturos en las pruebas de neutralización (en base a pruebas estadísticas: Prueba F, comparación entre medias; y Prueba T, comparación entre poblaciones). En el capítulo 6 se muestran los resultados obtenidos y su evaluación, y posteriormente se exponen las conclusiones.

CAPITULO 6

RESULTADOS Y SU EVALUACION

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos y el análisis correspondiente a los lotes 1, 2 y 3 de sosa gastada muestreados; su caracterización y pruebas de tratibilidad vía neutralización, a partir de diferentes valores iniciales de pH, hasta llegar a pH 7, 5 y 3, destinadas a la determinación de los compuestos reactivos de azufre (sulfuros y mercapturos), así como de los sulfatos generados, incluyendo un análisis de DQO.

6.1 Muestreo

Las descargas de sosa gastada provienen de las plantas generadoras que se mencionan en la tabla 6.1; no cuentan con medidores de flujo, pero según cálculos realizados se tiene un flujo promedio de 0.5685 m³/h al tanque general de almacenamiento, valor obtenido de acuerdo a datos del Informe Técnico IMP (enero 1997). Es importante señalar que de acuerdo con observaciones realizadas durante la visita de campo, la descarga no es continua.

Del tanque general de almacenamiento se obtuvieron tres muestras de sosa gastada en diferentes días, designándose cada una como lote 1, lote 2 y lote 3; las cuales se caracterizaron y se utilizaron en las pruebas de neutralización.

Tabla 6.1. Flujo de sosa gastada generada en la refinería "Miguel Hidalgo" en Tula Hidalgo.

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

*Flujo calculado en base a la suma del consumo de sosa fresca concentrada y diluida de cada una de las unidades de tratamiento y considerando la capacidad a la que se encuentran trabajando estas plantas.

(Informe Técnico IMP, enero 1997).

6.2 Caracterización

De acuerdo a los resultados obtenidos de la caracterización de la sosa gastada, lote 1, lote 2 y lote 3, que se muestran en la tabla 6.2; la refinería Miguel Hidalgo genera efluentes de sosa gastada altamente alcalinos, con valores de pH en un rango de 13 a 14.

El Método UOP-209 define la alcalinidad total en sosa gastada como todas las bases titulables presentes. Las bases fuertes incluyen hidróxido de sodio, una parte de sulfuro de sodio, alquil mercapturo de sodio, una parte de carbonato de sodio, y fenolatos de

sodio. Las bases débiles incluyen bisulfuro de sodio, bicarbonato de sodio, naftenatos de sodio y tiofenolatos de sodio (aryl mercapturo de sodio).

El APHA (1981) menciona que la alcalinidad es la medida de una propiedad agregada al agua, y solamente puede interpretarse en términos de sustancias específicas cuando se conoce la composición química de la muestra, como en el caso de la sosa gastada, cuya alcalinidad se expresa en términos de % de NaOH, como lo señala el Método UOP-209.

El peso específico en la sosa gastada depende principalmente de la concentración de NaOH según lo mencionan Berné y Cordonnier (1995), por lo que en la industria de la refinación se expresan los constituyentes medidos en términos de mg/kg de acuerdo al Método UOP-209. Para la sosa gastada analizada se encontró un peso específico de 1.11 a 1.12 g/mL.

La sosa gastada generada en la refinería "Miguel Hidalgo" es de tipo sulfídica, ya que los sulfuros son los compuestos mayoritarios con respecto a los fenoles y mercapturos (Berné y Cordonnier, 1995).

Los altos valores de DQO obtenidos, se deben a que sulfuros, mercapturos y fenoles demandan oxígeno (Henshaw, 1997).

Tabla 6.2. Resultados de la caracterización del lote 1, 2 y 3 de la corriente de sosa gastada, generada en la refinería "Miguel Hidalgo" en Tula, Hgo.

PARAMETRO	Lote 1	Lote 2	Lote 3
Flujo de sosa generada m ³ /h		0.5683 ¹	
pH	13.45	14	13
Peso específico g/mL	1.12	1.11	1.12
Alcalinidad total (% peso de NaOH)	7.32	13.17	13.75
Sulfuros mg/kg	11,450	22,858	52,100
Mercapturos mg/kg	823	849	958
Fenoles totales mg/kg	3,035	7,387	4,642
Demanda Química de Oxígeno mg/kg	517,857	618,018	319,642

¹ Estimado de sosa gastada generada basado en la capacidad de operación (Informe Técnico IMP, enero 1997).

² Valor obtenido del trabajo de tesis de maestría realizado en paralelo "Pretratamiento fenton para la remoción de fenoles y DQO de sosas en refinería", Martínez García Alejandra, 2002, DEPEFI-UNAM.

De acuerdo al análisis estadístico realizado (tabla 6.3), el pH, peso específico y mercapturos, tienen un coeficiente de variación de 3.7%, 0.45 % y 8.17 % respectivamente; lo que indica que estos parámetros no son variables entre cada lote. Por el contrario, los coeficientes de variación para alcalinidad total (31.16 %), así como sulfuros (72.7%), fenoles (43.82 %) y DQO (31.29 %), muestran que estas características son variables entre los lotes 1, 2 y 3; presentando un amplio rango de concentración.

Estas variaciones son debido a la procedencia de la corriente y la fracción de hidrocarburos que hayan tratado. La sosa gastada proveniente del tratamiento y/o lavado cáustico de gasolina, turbosina y LPG primario contiene la mayor cantidad de mercapturos y sulfuros. Por lo que respecta a la corriente proveniente del tratamiento y/o lavado cáustico de gasolina y LPG de plantas de desintegración catalítica además de los compuestos de azufre contiene gran cantidad de fenoles (Informe Técnico IMP, agosto 1992).

Tabla 6.3. Valores mínimos y máximos obtenidos de la caracterización de la corriente de sosa gastada, generada en la refinera "Miguel Hidalgo", en Tula, Hgo.

Parámetro	Valor estadístico					
	Promedio	Valor mínimo	Valor máximo	Rango	σ	CV
pH	13.48	13	14	1	0.5	3.7
Peso específico g/mL	1.11	1.11	1.12	0.01	0.005	0.45
Alcalinidad total (% peso de NaOH)	11.41	7.32	13.75	6.43	3.56	31.16
Sulfuros mg/kg	28,802	11,450	52,100	40,650	20,966	72.7
Mercapturos mg/kg	876	823	958	135	71.62	8.17
Fenoles totales mg/kg	5,021	3,035	7,387	4,352	2,200	43.82
DQO mg/kg	485,172	319,642	618,018	298,376	151,849	31.29

σ : Desviación estándar.
CV: Coeficiente de variación.

Comparando los valores de algunos parámetros (tabla 6.4) con los reportados para sosa gastada generada en refineras de Europa (Berné y Cordonnier, 1995) y China (Shih-Hsiung y Hung-Shan, 2001), se observa que poseen características similares de pH y peso específico. En cuanto a la alcalinidad, la sosa gastada generada en la refinera "Miguel Hidalgo" alcanza casi el doble con respecto a las otras refineras, mientras tanto, los sulfuros se encuentran hasta tres veces más concentrados, y aproximadamente 10 veces más para fenoles y DQO; por el contrario los mercapturos representan sólo la mitad.

Lo anterior indica que la sosa gastada generada en México, particularmente hablando de la refinera Miguel Hidalgo, se encuentra más contaminada; lo que se puede atribuir a la forma de operación y tipo de proceso que se utilice para el endulzamiento (tratamiento y/o lavado) (Informe Técnico IMP, agosto 1992); así como al tipo de crudo que procese la refinera, pues México es uno de los países cuya calidad de crudo (Maya y Olmecca) contiene un mayor % de azufre, en comparación con otros países (Anuario Estadístico de PEMEX, 1994).

Tabla 6.4. Comparación de las características de la sosa gastada generada en la refinera "Miguel Hidalgo", en Tula, Hgo., con refineras de Europa y China.

PARÁMETRO	REFINERIA		
	México (Miguel Hidalgo)	Europa ¹	China ²
Flujo m ³ /h	0.56831	0.1-8	---
pH	13-14	>13	13.5-13.7
Peso específico g/mL	1.11-1.12	1.27	1.1
Alcalinidad total (% peso de NaOH)	7.32-13.75	7	5.8-7.5
Sulfuros mg/kg	11,450-52,100	3,149	12,727-19,090
Mercapturos mg/kg	823-958	9,448	---
Fenoles totales mg/kg	3,035-7,387	275	272
DQO mg/kg	319,642-618,018	---	27,272-40,909

(¹ Berné y Cordonnier, 1995 y; ² Shih-Hsiung y Hung-Shan, 2001).

6.3 Neutralización

Las pruebas de tratabilidad vía neutralización se llevaron a cabo a nivel laboratorio como un sistema abierto a la atmósfera, bajo condiciones de presión atmosférica y de temperatura de reacción, tal como se ilustra en la figura 6.1.

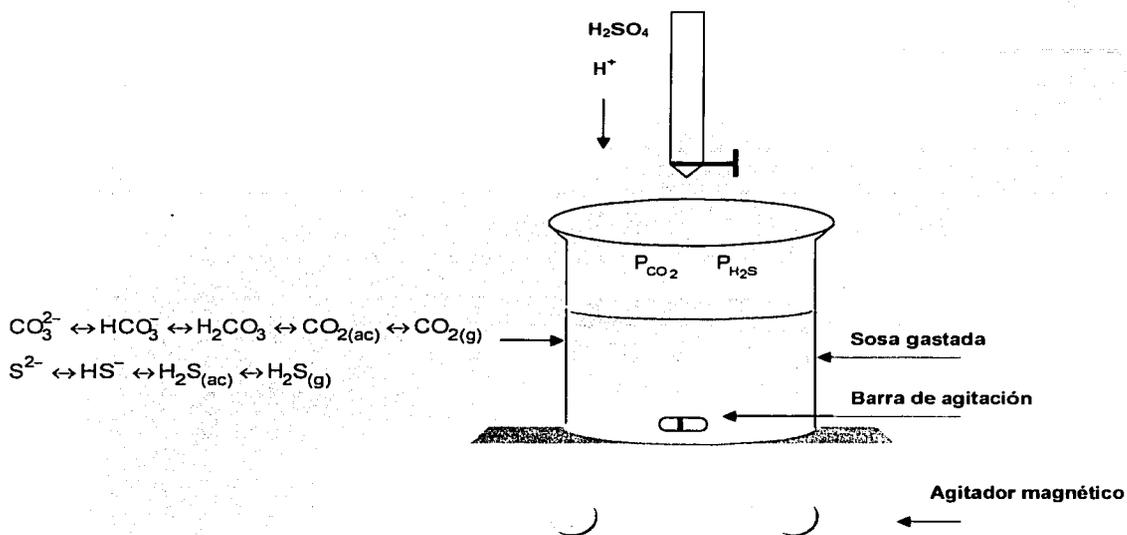


Figura 6.1. Neutralización de la soda gastada como un sistema abierto a la atmósfera.

6.3.1 Reacciones de neutralización

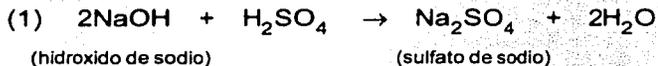
En la figura 6.2 se muestra sobre la escala de pH, los valores de pK_a (25 °C) que corresponden a las bases fuertes y bases débiles existentes en la soda gastada, según el Método UOP-209 y Berné y Cordonnier (1995).

BASES DÉBILES						BASES FUERTES					
H_2SO_4	H^+	HSO_4^-	Ar-SH	RCOOH	$CO_{2(ac)}$	$H_2S_{(ac)}$	Ar-OH	HCO_3^-	R-SH	HS^-	H_2O
	0	2	4	4.5	6.3	7	10	10.3	10.5	13	14
HSO_4^-	H_2O	SO_4^{2-}	Ar-S $^-$	RCOO $^-$	HCO_3^-	HS^-	Ar-O $^-$	CO_3^{2-}	R-S $^-$	S^{2-}	OH $^-$

Escala de pH

Figura 6.2. Escala de predicción de reacciones de las bases presentes en la soda gastada. Adaptado de (Rojas y Ramirez, 1993; Sandoval, 1992; Ringbom, 1973 y; Wingrove, 1981)

Las bases fuertes incluye todo el hidróxido de sodio libre, una parte de sulfuro de sodio, mercapturo de sodio, una parte de carbonato de sodio y fenolato de sodio. En base a la escala de predicción de reacciones (Figura 6.2), estas ocurren en el orden siguiente (Método UOP-209):



(hidróxido de sodio)

(sulfato de sodio)



(sulfuro de sodio)

(sulfato de sodio)

(bisulfuro de sodio)



(mercapturo de sodio)

(sulfato de sodio)

(mercaptano)



(carbonato de sodio)

(sulfato de sodio)

(bicarbonato de sodio)

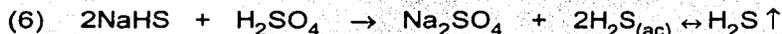


(fenolato de sodio)

(sulfato de sodio)

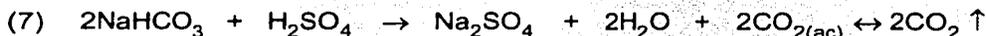
(fenol)

Las bases débiles representan el remanente del sulfuro (bisulfuro de sodio) y el carbonato (bicarbonato de sodio) más otras bases débiles, como naftenatos de sodio y tiofenolatos de sodio (aryl mercapturo de sodio). Las reacciones continúan en el siguiente orden (Método UOP-209):



(bisulfuro de sodio)

(sulfato de sodio) (ácido sulfhídrico)



(bicarbonato de sodio)

(sulfato de sodio)

(óxido de carbono)



(naftenatos de sodio)

(sulfato de sodio)

(ácido naftenico)



(tiofenolato de sodio)

(sulfato de sodio)

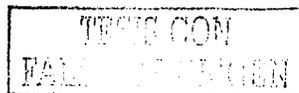
(tiofenol)



(tiofenolato de sodio)

(sulfato de sodio)

(tiofenol)



De acuerdo a las reacciones que ocurren, se observa que los sistemas ácido-base más importantes que intervienen son: el sistema carbonatos y el sistema sulfuros.

Las especies químicas que componen el sistema carbonatos son: CO_2 gaseoso, $\text{CO}_{2(g)}$; CO_2 acuoso o disuelto, $\text{CO}_{2(ac)}$; ácido carbónico, H_2CO_3 ; bicarbonato, HCO_3^- ; carbonato, CO_3^{2-} , y sólidos que contienen carbonatos. Los equilibrios involucrados son (Snoeyink, 1999 y; Rojas y Ramírez, 1993):



Para el sistema sulfuros las especies químicas que lo componen son: H_2S gaseoso, $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$; H_2S acuoso o disuelto, $\text{H}_2\text{S}_{(ac)}$; bisulfuro, HS^- ; sulfuro, S^{2-} , y sólidos como sulfuros metálicos $\text{MS} \downarrow$. Los equilibrios son los siguientes (Charlot, 1983):



6.3.2 Temperatura y velocidad de adición

En neutralización, la interacción de un ácido con un álcali es una reacción exotérmica con un incremento en su temperatura (Kiang y Metry, 1982). El impacto térmico de la neutralización se evaluó utilizando concentraciones variables de sosa gastada y ácido sulfúrico, a dos diferentes velocidades de adición con tiempo de reacción constante de 1 minuto; considerando que las reacciones ácido-base alcanzan el equilibrio casi instantáneamente según lo expone Harris (1995).

Las temperaturas registradas se muestran en la tabla 6.5. La temperatura final de reacción más alta fue de 70°C , cuando se neutralizó sosa gastada sin diluir (concentrada) con H_2SO_4 concentrado (98.5 %) a una velocidad de adición de 5 mL/minuto; además de que se originó una emanación violenta de gases y proyección de líquidos al exterior. La temperatura de reacción final más baja fue de 40°C , cuando se neutralizó sosa gastada diluida 1:50 con H_2SO_4 0.1 N y una velocidad de adición de 0.5 mL/min. Entre estas dos condiciones de neutralización existe una diferencia de 30°C , demostrando que ocurre un incremento significativo de la temperatura conforme aumenta la concentración de sosa gastada, ácido sulfúrico así como velocidad de adición. La dependencia de la temperatura sobre los equilibrios ácido-base (Snoeyink, 1999) se observa en la tabla 6.6, para el sistema carbonatos y en la tabla 6.7 para el sistema sulfuros.



Tabla 6.5. Temperatura promedio de la reacción de neutralización a diferentes concentraciones de sosa gastada y ácido sulfúrico, así como velocidad de adición.

Concentración de sosa gastada	Concentración H ₂ SO ₄	Velocidad de adición mL/min	Temperatura de reacción final °C
Concentrada	98.5 %	5	70 (reacción violenta)
Concentrada	98.5 %	0.5	70 (reacción violenta)
Concentrada	2 N	5	60
Concentrada	2 N	0.5	55
Dilución 1:50	0.1 N	5	45
Dilución 1:50	0.1 N	0.5	40

Tabla 6.6. Dependencia de las constantes de equilibrio del sistema carbonatos con respecto a la temperatura.

Reacción y constante	Temperatura °C						
	5	10	15	20	25	40	60
CO _{2(ac)} ↔ CO _{2(g)} -log K _H	1.20	1.27	1.34	1.41	1.47	1.64	1.8
H ₂ O + CO _{2(ac)} ↔ HCO ₃ ⁻ + H ⁺ -log K ₁	6.52	6.46	6.42	6.38	6.35	6.30	6.30
HCO ₃ ⁻ ↔ CO ₃ ²⁻ + H ⁺ -log K ₂	10.56	10.49	10.43	10.38	10.33	10.22	10.14

(Snoeyink, 1999).

Tabla 6.7. Dependencia de las constantes de equilibrio del sistema sulfuros con respecto a la temperatura.

Reacción y constante	Temperatura °C					
	25	40	45	55	60	70
H ₂ S _(ac) ↔ H ₂ S _(g) -log K _H	1	1.16	1.21	1.30	1.35	1.44
H ₂ S ↔ HS ⁻ + H ⁺ -log K _{a1}	7	6.81	6.76	6.65	6.59	6.49
HS ⁻ ↔ S ²⁻ + H ⁺ -log K _{a2}	13	12.32	12.11	11.71	11.52	11.15

Cálculo realizado en base a (Snoeyink, 1999)^o.

^o De acuerdo a Snoeyink (1999), el cálculo de la constante de equilibrio a diferentes temperaturas se basa en la ecuación de entalpía, ΔH° :

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Donde:

ΔH° = cantidad de calor que se libera o absorbe durante una reacción en condiciones estándar de 25°C y 1 atm de presión, en kcal/mol.

K_1 = constante de equilibrio a la temperatura T_1 .

T_1 = temperatura en grados Kelvin (°K), de la constante de equilibrio conocida.

K_2 = constante de equilibrio a la temperatura T_2 .

T_2 = temperatura en grados Kelvin (°K), de la constante de equilibrio desconocida.

R = constante de los gases 1.98×10^{-3} kcal/mol°K.

6.3.3 Curvas de titulación potenciométrica

Willard (1974) señala que además del establecimiento del punto de equivalencia de una reacción, el trazo de una curva completa de titulación potenciométrica proporciona información adicional relativa a la muestra y sus reacciones. Las curvas de neutralización de la sosa gastada así como la correspondiente curva de titulación para la determinación de sulfuros y mercapturos, se muestran a continuación.

6.3.3.1 Curvas de neutralización

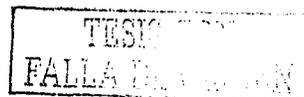
Para construir las curvas de neutralización se utilizaron dos concentraciones de sosa gastada, la primera sin diluir y la segunda diluida 1:50. Las muestras se neutralizaron con ácido sulfúrico 2 N y 0.1 N respectivamente, con un flujo de 0.5 mL/ minuto. La evolución del pH se siguió utilizando el procedimiento potenciométrico, pues según el Método UOP-209, en el caso de la sosa gastada, es el más exacto como forma de distinguir entre alcalinidad total, bases fuertes y bases débiles. En este caso la utilidad de las curvas de titulación ácido-base de la sosa gastada, se refiere a la determinación de los puntos de equivalencia, cálculo de alcalinidad e intensidad de amortiguación, tal como se describe posteriormente.

Puntos de equivalencia

El punto final se obtiene a partir del punto de inflexión de la curva de titulación, el cual es difícil o imposible de identificar en mezclas tamponadas o complejas; en tales casos se conduce a un pH terminal arbitrario o en consideraciones prácticas (APHA, 1981). Para la sosa gastada, conforme al Método UOP-209, en el caso donde se presenten dos cambios de pendiente, el primero se refiere a todas las bases fuertes, mientras el segundo se considera el valor final de todas las bases presentes, es decir, a la alcalinidad total, las bases débiles corresponden a la diferencia entre la alcalinidad total y las bases fuertes. Cuando existen tres cambios de pendiente en la curva de titulación, el segundo cambio se considera el valor final de todas las bases fuertes y el tercer corte corresponde a la alcalinidad total, las bases débiles corresponden a la diferencia entre la alcalinidad total y las bases fuertes.

En las curvas de titulación obtenidas (figura 6.3 y 6.4) se puede observar más de una inflexión, cuyo valor correspondiente de pH (tabla 6.8 y 6.9) se obtuvo a partir de la primera y segunda derivada de acuerdo al procedimiento descrito por Willard (1974), tal como se detalla en el anexo 2. La cercanía entre los valores de pKa de las diversas especies básicas presentes, así como su baja concentración con respecto a otras, provoca que no sea posible visualizar por separado los puntos de inflexión para cada especie (Harris, 1995).

En el lote 1 y 2; de sosa gastada diluida 1:50, se presentaron tres puntos de inflexión, cuyos valores respectivos de pH son similares; siendo para el lote 1, 10.89, 8.88 y 4.98 (figura 6.3, punto A, B y C), mientras que para el lote 2 son, 10.68, 8.98 y 5.17 (figura 6.3, punto D, E y F). En el lote 3 se observan dos puntos de inflexión el primero a 10.07 y el segundo 4.53 (figura 6.3, punto G y H) cuyos valores son próximos al primer y tercer punto de inflexión del lote 1 y 2.



CURVA DE NEUTRALIZACIÓN DE SOSA GASTADA DILUIDA: LOTE 1, 2 Y 3.

Electrodo combinado de vidrio calomel

Medio de titulación: 25 mL dilución 1:50 en agua

— Punto de equivalencia

○ Máxima amortiguación

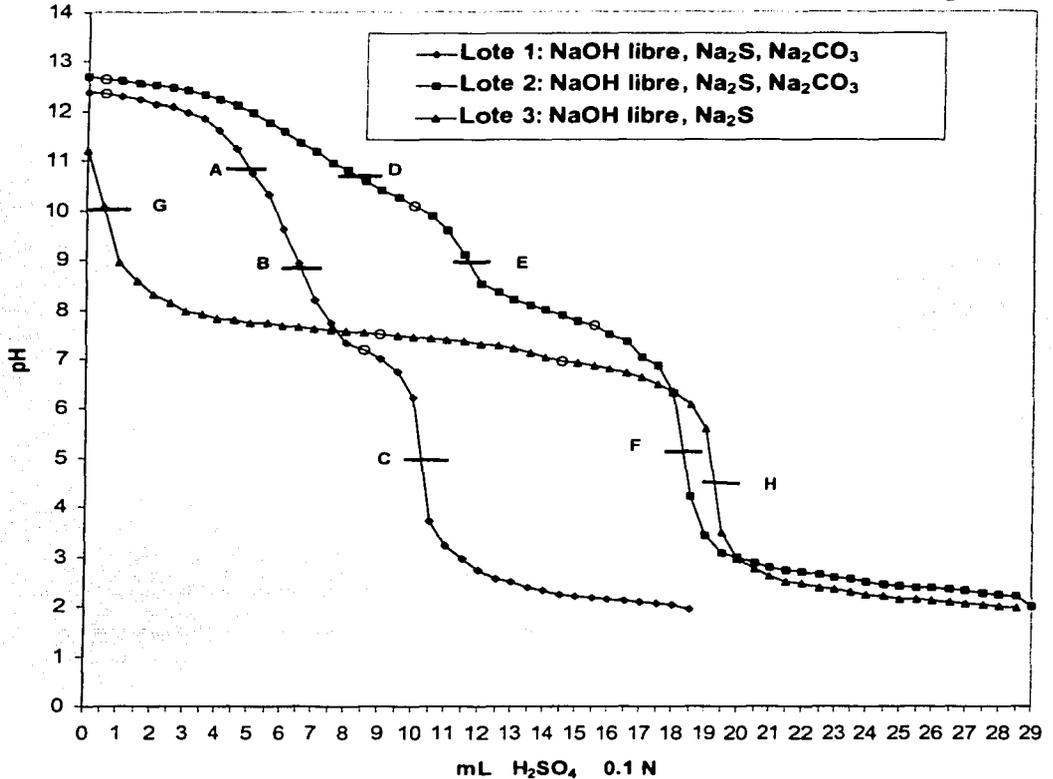


Figura 6.3. Titulación potenciométrica de sosa gastada diluida.

Tabla 6.8. Valores de pH correspondientes a los puntos de equivalencia, que corresponden a las curvas de titulación potenciométrica de sosa gastada diluida 1:50.

Lote	pH punto de equivalencia			pH máxima amortiguación		
Lote 1	A=10.89	B=8.88	C=4.98	12.3	7.17	
Lote 2	D=10.68	E=8.98	F=5.17	12.63	10.09	7.6
Lote 3	G=10.07	---	H=4.53	7.5	6.95	

Las literales corresponden a los puntos de inflexión que se señalan en la figura 6.3.



CURVA DE NEUTRALIZACIÓN DE SOSA GASTADA CONCENTRADA: LOTE 1, 2 Y 3.

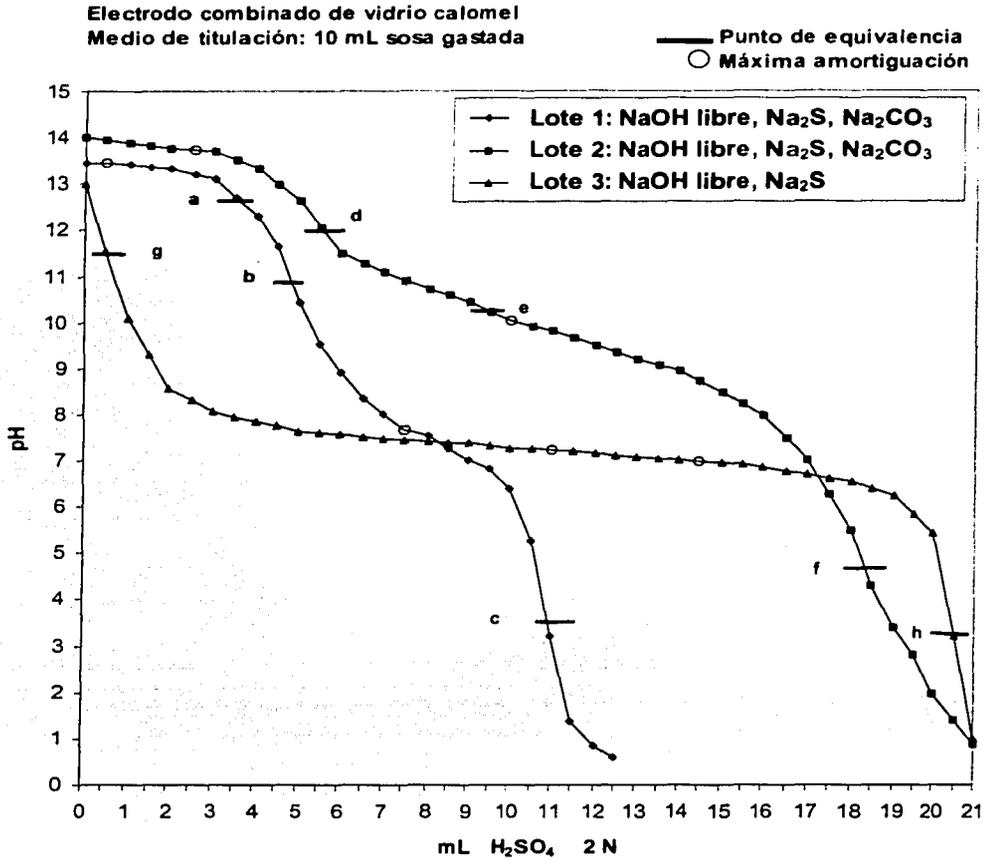


Figura 6.4. Titulación potenciométrica de sosa gastada concentrada.

Tabla 6.9. Valores de pH correspondientes a los puntos de equivalencia que corresponden a las curvas de titulación potenciométrica de sosa gastada concentrada.

Lote	pH equivalencia			pH máxima amortiguación	
Lote 1	a=12.7	b=10.84	c=3.60	13.4	7.6
Lote 2	d=12.07	e=10.24	f=4.77	13.7	10.01
Lote 3	g=11.54	—	h=3.21	7.23	6.95

Las literales corresponden a los puntos de inflexión que se señalan en la figura 6.4.



CURVA DE NEUTRALIZACIÓN DE SOSA GASTADA SINTETICA

Electrodo combinado de vidrio-calomel
Medio de titulación: agua

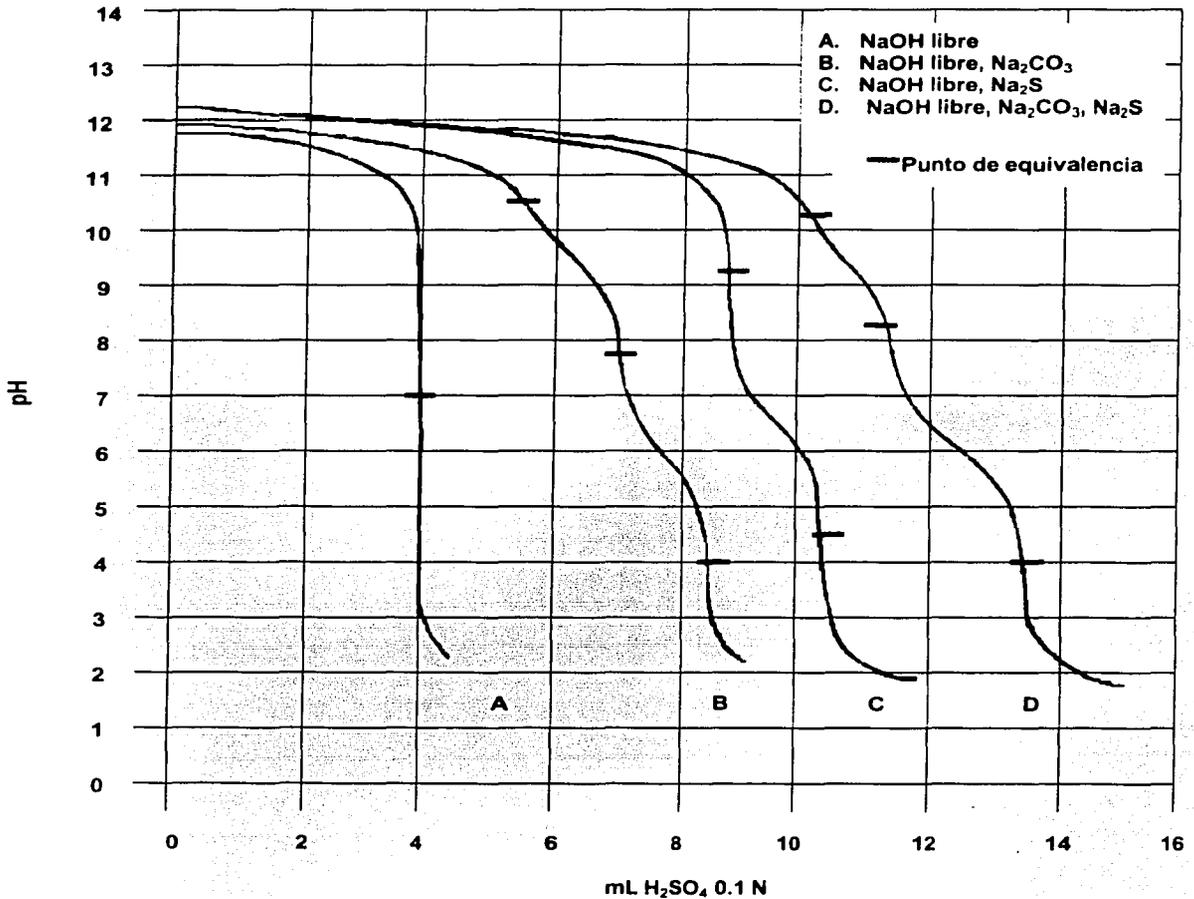


Figura 6.5. Curva de neutralización de sosa gastada sintética.
(Método UOP-209).

Comparando las curvas de neutralización de los lotes 1, 2 y 3, con la obtenida neutralizando sosa gastada sintética (figura 6.5), el lote 1 y lote 2 presentan tres cambios de pendiente que se aproximan a los que ocurren en la curva D de la figura 6.5, por lo que se puede inducir que su composición corresponde principalmente a hidróxido de sodio, sulfuro de sodio y carbonato de sodio. La curva de neutralización del lote 3, presenta dos cambios de pendiente, lo mismo que la curva C de la figura 6.5, de aquí que se puede considerar que las bases principales que existen son hidróxido de sodio y sulfuro de sodio.

Lo anterior indica que el lote 1 y 2 tienen la misma composición respecto al tipo de bases presentes aunque en diferente proporción, siendo el más concentrado el lote 2. Por otro lado el lote 3 tiene una composición diferente de bases respecto al lote 1 y 2.

De acuerdo a los valores de pH de punto final reportados en la tabla 6.8, los correspondientes a las sosas gastadas diluidas 1:50, se encuentran por debajo en más de una unidad de pH con respecto a las concentradas, tabla 6.9, pero comparando las curvas de titulación de cada lote entre la muestra concentrada y diluida, observamos que la forma de ambas tienen la misma tendencia. Este desfase en los puntos de equivalencia se debe a que por un lado, en soluciones más diluidas se originan pequeños incrementos de $\Delta pH/\Delta ml$ que se encuentran más cercanos a los puntos de equivalencia y por otro, la dilución con agua provoca la hidrólisis de algunos compuestos. Además de esto, Snoeyink (1999) explica que por un lado, en alcalinidad, al referirse al pH de los puntos finales, son valores aproximados, ya que los valores reales que corresponden no son valores fijos, si no que varían con el valor de la concentración de las especies involucradas en la solución; y por otro lado, en un sistema abierto, los valores del punto final son superiores a los valores considerados, lo que indica que se ha permitido el escape durante la neutralización de especies involucradas, lo que producirá una menor concentración en el punto final y en consecuencia la modificación de este.

Alcalinidad

El porcentaje de alcalinidad total, bases fuertes y bases débiles se calculó en base a los puntos de equivalencia y los valores se muestran en la tabla 6.10. En lote 1 las características de alcalinidad representan aproximadamente la mitad de los valores con respecto a los reportados para el lote 2. Para el lote 1 y 2 las bases fuertes son casi el doble de las bases débiles, por lo cual el % de sosa gastada es prácticamente igual, 36.39 % y 36.45 %, respectivamente. En lo que se refiere al lote 3 estas características son diferentes, ya que las bases débiles representan casi toda la alcalinidad total, lo cual se ve reflejado en un 97.5 % de sosa gastada.

Tabla 6.10. Características de alcalinidad de la sosa gastada, lote 1, lote 2 y lote 3.

Parámetro	Lote 1	Lote 2	Lote 3
Alcalinidad total %NaOH	7.32	13.17	13.75
Bases fuertes %NaOH	4.66	8.37	0.36
Base débil %NaOH	2.66	4.8	13.39
% de sosa gastada %NaOH	36.39	36.45	97.35

$$\% \text{ Gastada} = \frac{(\text{Base Total} - \text{Base Fuerte})}{(\text{Base Total})} \quad (\text{Método UOP-209})$$

Independiente del método utilizado, la alcalinidad al anaranjado de metilo y la alcalinidad a la fenolftaleína en la sosa gastada tienen el siguiente significado de acuerdo a Berné y Cordonnier (1995):

Alcalinidad a la fenolftaleína (pH=8.3): $1/2\text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- + 0.5\text{S}^{2-} + 0.1\text{HS}^-$

Alcalinidad al anaranjado de metilo (pH=4.5): $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- + \text{HS}^- + \text{S}^{2-}$

Intensidad de amortiguación

La cantidad o medida del cambio de pH es dependiente de la capacidad amortiguadora de la corriente residual (Seoanez, 1995). La capacidad amortiguadora Snoeyink (1999) la define como la resistencia que tiene una solución al cambio de pH, al adicionar un ácido fuerte o una base fuerte. De acuerdo a Harris (1995), en el equilibrio entre un ácido y una base conjugados se tiene que:



donde la constante de equilibrio tiene la siguiente expresión logarítmica:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

que cuando $[\text{A}^-] = [\text{HA}]$, el $\text{pH} = \text{pKa}$ y la disolución tiene capacidad amortiguadora. Aunque no necesariamente las concentraciones de ácido y base conjugados deben ser iguales, siempre y cuando el equilibrio del par conjugado se altere poco ante la adición de ácidos o de bases.

La capacidad amortiguadora de la sosa gastada se hizo evidente y se debe al sistema carbonatos y al sistema sulfuros; los cuales son sistemas ácido-base polipróticos que permiten que la acción reguladora se manifieste en los valores correspondientes a su pKa, conforme se va adicionando el ácido sulfúrico (ácido fuerte), ya que van apareciendo en forma predominante las especies ácido-base correspondientes.

En la sosa gastada, la intensidad de amortiguación, β , o capacidad de regulación, se refiere de acuerdo a los moles/litro de ácido fuerte, que al agregarse provoca un cambio unitario en el pH, así pues (Snoeyink, 1999):

$$\beta = \frac{dC_A}{dpH}$$

La intensidad de amortiguación se puede determinar de forma experimental por medio de una curva de titulación que muestra el curso del cambio de pH al agregar los moles de ácido fuerte, tal como se describe con detalle en el anexo 2.

Para la sosa gastada, la intensidad de amortiguación es máxima a $\text{pH} = \text{pKa}$, como se muestra en la tabla 6.8 y 6.9. Para el lote 1 la dilución 1:50, la intensidad de amortiguación es máxima a pH 12.3 y 7.17, y para el lote 1 concentrada es 13.4 y 7.6; para ambas muestras el pH inicial es prácticamente el pH de amortiguación; por otro lado, estos

valores son próximos a los valores de pKa respectivos del sistema sulfuros, lo que indica que este es el principal sistema amortiguador. De acuerdo a la curva de titulación también se encuentra presente el sistema carbonatos, sin embargo no en concentración suficiente para amortiguar los cambios de pH.

Con respecto al lote 2, el pH de máxima amortiguación se presenta a pH 12.6, 10.09 y 7.6; para la muestra diluida 1:50; mientras que para la muestra concentrada se ubica a pH 13.7 y 10.01, como en el caso anterior, el pH inicial se aproxima al pH de amortiguación. Por otro lado se observa que estos valores son cercanos al sistema sulfuro y carbonato, que son los que amortiguan los cambios de pH.

El pH de máxima amortiguación para el lote 3 dilución 1:50 se presenta a 7.5 y 6.9, en la muestra concentrada los valores son, 7.23 y 6.95 que son cercanos a los que corresponden al par del sistema sulfuros $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ $\text{pKa}=7$, en este caso el pH inicial no es un pH de amortiguación, debido a que la mayor parte de los sulfuros, se encuentran en forma de polisulfuros, S_n^{2-} , los cuales según Steudel (1998) forman aniones pequeños a pH alcalino, aniones grandes a pH cercanos a 7 y H_2S a $\text{pH}<6$, lo cual permite establecer el sistema bisulfuro/ácido sulfhídrico.

La curva de titulación correspondiente a la sosa gastada sin diluir neutralizada con ácido sulfúrico 2N, es útil en el sentido de que proporciona información sobre el comportamiento que seguirá la neutralización en la práctica bajo condiciones más cercanas a las reales, sin embargo se observa que es factible manejar una dilución de 1:50 de sosa gastada en las pruebas de neutralización a nivel laboratorio, ya que presenta el mismo comportamiento utilizando igual tiempo de agitación y velocidad de adición de agente neutralizante, además de que es una reacción menos violenta y de características más cercanas a las que se utilizarán en la práctica.

6.3.3.2 Curva de titulación para la determinación de sulfuros y mercapturos

De acuerdo al Método UOP-209, se realizó una segunda titulación potenciométrica utilizando un electrodo selectivo de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$, con la que se determinó la concentración de azufre presente como sulfuro de sodio y mercapturo de sodio, usando una solución estándar de nitrato de plata alcohólica como titulante. Las curvas obtenidas se presentan en la figura 6.6.

El primer cambio de pendiente en las curvas de titulación ocurre a -614.34 mV para el lote 1, -662.44 mV para el lote 2, y -572.9 mV para el lote 3; lo que significa que el punto de equivalencia para los sulfuros se presentó alrededor de -600 mV, valor cercano al reportado en bibliografía que es de -700 mV según Berné y Cordonnier (1995).

Para el lote 1 y 2, en que se presentan dos puntos de inflexión, el segundo corresponde a los mercapturos (Rodier y Rodí, 1981), siendo -247.83 mV y -414.88 mV respectivamente. El lote tres presenta tres puntos de inflexión, en este caso el Método UOP-163, considera que el segundo, -358.36 mV, corresponde al azufre como polisulfuros, S_n^{2-} , y el tercero al azufre como mercapturos, -170.32 mV. Berné y Cordonnier (1995) reportan que en una solución de sulfuros y mercapturos el punto de equivalencia de los mercapturos ocurre alrededor de -200 mV. La diferencia entre los puntos de equivalencia se debe principalmente a la composición diversa de azufre como sulfuros y mercapturos en la sosa gastada; que son muy difíciles de identificar y cuantificar de forma individual (Restrepo y Caicedo, 1999).

CURVA DE TITULACION DE SULFUROS Y MERCAPTUROS EN SOSA GASTADA: LOTE 1, 2 Y 3.

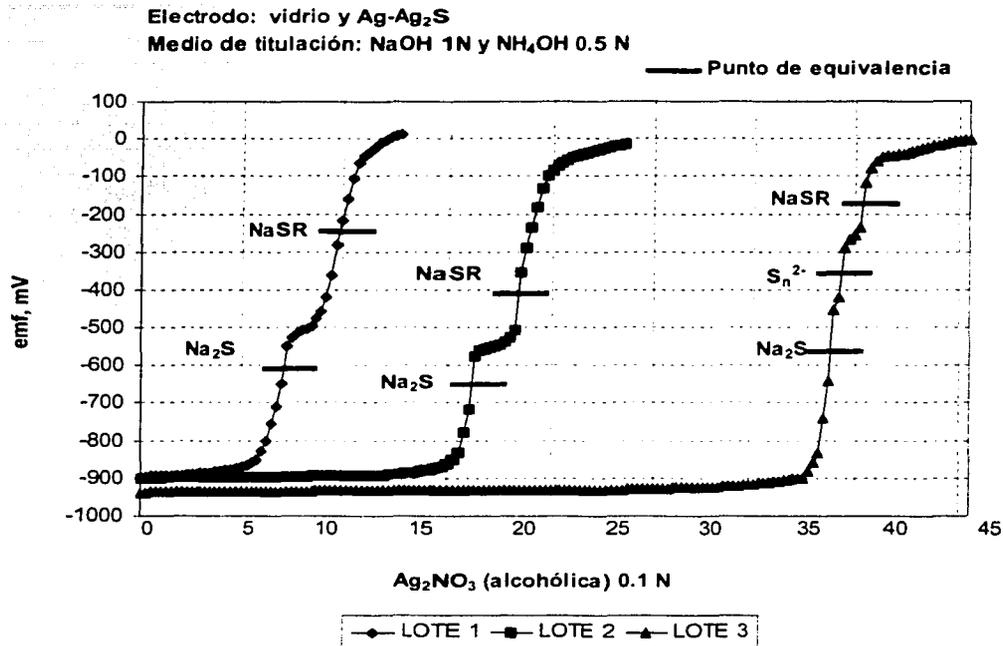


Figura 6.6. Curvas de titulación potenciométrica para la determinación de sulfuros y mercapturos en la sosa gastada.

Tabla 6.11. Puntos de equivalencia obtenidos en la curva de titulación para la determinación de sulfuros y mercapturos.

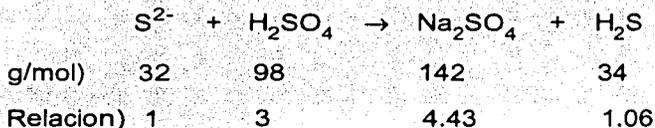
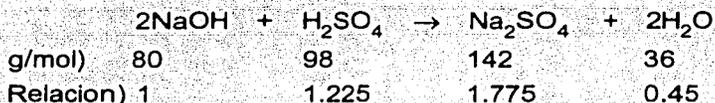
Lote	mV del punto de equivalencia		
Lote 1	-614.34	-247.83	---
Lote 2	-662.44	-414.88	---
Lote 3	-572.9	-358.36	-170.32

6.3.4 Neutralización a pH 7, 5 y 3

Se llevo a cabo la neutralización con sosa gastada diluida 1:50 con H_2SO_4 0.1 N, a pH 7, 5 y 3, determinando las concentraciones de sulfuros, mercapturos y DDO; así como de los sulfatos formados. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

6.3.4.1 Consumo de ácido

Los compuestos mayoritarios responsables del consumo de ácido son la sosa libre ($NaOH_{libre}$) y sulfuros, que específicamente corresponden a las siguientes relaciones: 1.225 kg de H_2SO_4 por kilogramo de $NaOH$ libre y 3 kg de H_2SO_4 por kilogramo de S^{2-} , según se muestra en las siguientes reacciones (Berné y Cordonnier, 1995):



De acuerdo con esta relación se calcula el consumo teórico de ácido y se compara con el consumo experimental de ácido (tabla 6.12) para neutralizar la sosa gastada a un pH=7, 5 y 3; de lo cual se puede inferir que la reacción de neutralización completa de estos compuestos se lleva a cabo a pH=5, ya que el consumo de ácido es el más aproximado al teórico calculado. El consumo de ácido que ocurre de pH=5 a pH=3, se debe a la presencia de las bases débiles.

Tabla 6.12. Consumo teórico y experimental de ácido a nivel laboratorio, para la neutralización de sosa gastada, a diferentes valores de pH.

Lote	Consumo de ácido g H_2SO_4 /Litro de muestra			
	Teórico*	Experimental		
		pH=7	pH=5	pH=3
Lote 1	102.13	88.27	100.04	112.79
Lote 2	189.44	166.73	179.48	196.16
Lote 3	184.79	137.12	187.33	196.16

*El consumo teórico se calcula considerando que la reacción es completa.

El consumo de ácido entre cada lote es variable, debido a que la corriente de sosa gastada presenta diferentes niveles de concentración de sosa libre, sulfuros y mercapturos.

En la tabla 6.13 se reporta el consumo de ácido considerando el flujo promedio de sosa gastada, calculando la cantidad de ácido necesaria por día.

Tabla 6.13. Cálculo de consumo de ácido en la neutralización de sosa gastada, a diferentes valores de pH, conforme al gasto estimado.

Lote	Consumo de ácido de acuerdo al gasto (Gasto=0.5685 m ³ /h) kg H ₂ SO ₄ /día		
	pH=7	pH=5	pH=3
Lote 1	1204.38	1364.94	1608.62
Lote 2	2274.86	2448.82	2676.40
Lote 3	1873.48	2555.93	2676.40

6.4 Efecto del pH en los sulfuros, mercapturos y otros compuestos

Las tablas 6.14, 6.15, 6.16; y la figura 6.7; muestran los resultados obtenidos del análisis de los sulfuros y mercapturos, así como de la demanda química de oxígeno; además del % de remoción de estos compuestos y la generación de sulfatos a diferentes valores de pH de neutralización de sosa gastada (pH de 7, 5 y 3).

Tabla 6.14. Porcentaje de remoción de sulfuros, mercapturos, DQO y generación de sulfatos a pH inicial, 7, 5 y 3; en el lote 1 de sosa gastada.

Parámetro	pH Inicial	pH de neutralización					
		pH=7		pH=5		pH=3	
	mg/kg	mg/kg	% Remoción	mg/kg	% Remoción	mg/kg	% Remoción
Sulfuros	11,450	4,571	60	1,036	91	571	95
Mercapturos	823	526	35	171	79	82	90
DQO	517,857	201,964	61	78,378	85	41,428	92
Sulfatos	ND	125,910	--	148,135	--	151,973	--

Tabla 6.15. Porcentaje de remoción de sulfuros, mercapturos, DQO y generación de sulfatos a pH inicial, 7, 5 y 3; en el lote 2 de sosa gastada.

Parámetro	pH Inicial	pH de neutralización					
		pH=7		pH=5		pH=3	
	mg/kg	mg/kg	% Remoción	mg/kg	% Remoción	mg/kg	% Remoción
Sulfuros	22,858	8,455	63	1,614	93	914	96
Mercapturos	849	562	33	171	80	92	89
DQO	618,018	226,625	63	111,243	82	67,375	89
Sulfatos	ND	235,300	--	280,090	--	280,580	--

Tabla 6.16. Porcentaje de remoción de sulfuros, mercapturos, DQO y generación de sulfatos a pH inicial, 7, 5 y 3; en el lote 3 de sosa gastada.

Parámetro	pH Inicial	pH de neutralización					
		pH=7		pH=5		pH=3	
	mg/kg	mg/kg	% Remoción	mg/kg	% Remoción	mg/kg	% Remoción
Sulfuros	52,100	18,232	65	5,252	90	2,080	96
Mercapturos	958	651	31	180	81	85	91
DQO	319,642	115,071	64	45,153	86	28,767	91
Sulfatos	ND	187,767	--	253,153	--	269,125	--

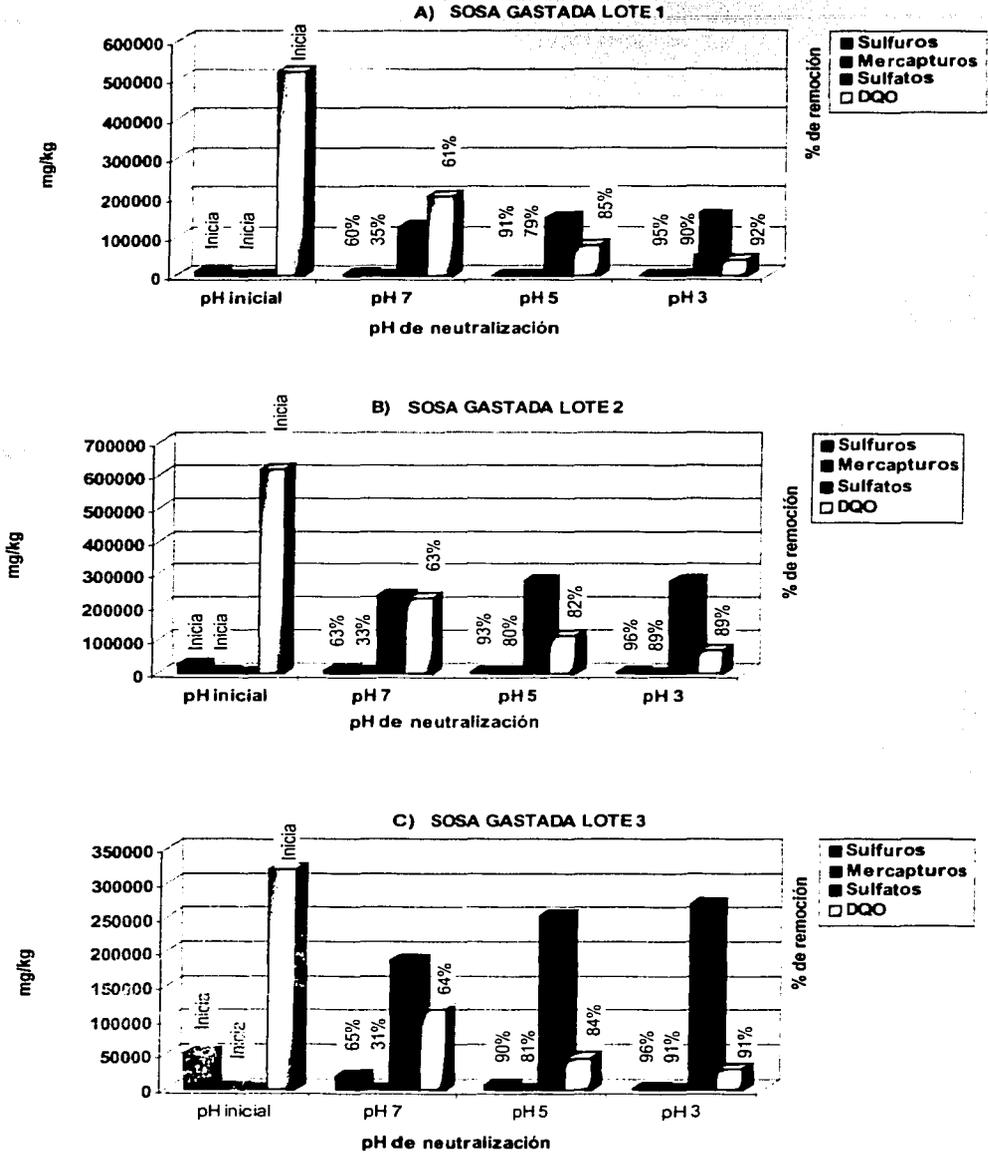


Figura 6.7. Porcentaje de remoción de sulfuros, mercapturos, DQO y formación de sulfatos.

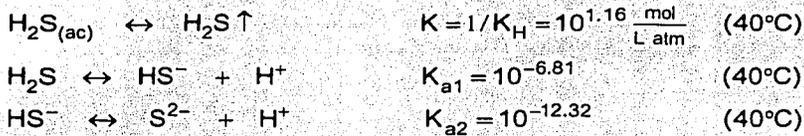
De acuerdo a estos resultados y basándose en las pruebas estadísticas: prueba F y prueba T (anexo 4); se determina que el pH es una variable que influye en la disminución de sulfuros y mercapturos, así como en la DQO y otros compuestos.

6.4.1 Sulfuros

A pH=7 el porcentaje de remoción de sulfuros se encuentra entre un 60-65 %, a pH=5 el rango va de un 90-93 % y a pH=3 de 95-96 %; es decir que a pH=5 ocurre la máxima remoción de sulfuros, siendo poco importante la remoción que posteriormente se presenta a pH=3. La disminución de sulfuros se explica por dos razones: formación de ácido sulfhídrico gaseoso, $H_2S_{(g)}$; y precipitación de sulfuros metálicos, $MS\downarrow$.

6.4.1.1 Formación de ácido sulfhídrico gaseoso, $H_2S_{(g)}$.

Los equilibrios que intervienen en el sistema sulfuros en disolución, a la temperatura de reacción (40 °C), son los siguientes (tabla 6.7):



A partir de los equilibrios anteriores se construye el DEP (Diagrama Existencia Predominio, anexo 3) pS'/pH, mostrado en la figura 6.8; en el que se observa que en un medio ácido (pH<6.81), se produce H_2S gaseoso, el cual se desprende hasta equilibrarse con la presión atmosférica a un $pS' \approx 1.16$, donde $pS' = -\log[H_2S]$, por lo tanto en solución acuosa $[H_2S] = 10^{-1.16}$; que se refieren a las condiciones de saturación para sulfuros en un sistema abierto a la atmósfera a la temperatura de reacción (40 °C).

SISTEMA SULFUROS A 40°C

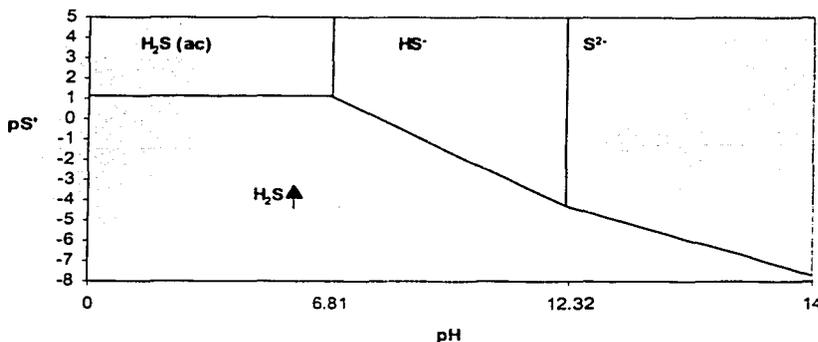


Figura 6.8. Diagrama de Existencia Predominio condicional ($pS' \approx 1.16$ a $pH < 6.81$) para el sistema sulfuros.
(Elaborado sobre la base del procedimiento señalado por Rojas y Ramírez, 1993).

La cantidad de ácido sulfhídrico generado en la fase gaseosa no se midió experimentalmente, por lo que fue necesario realizar un cálculo teórico (tabla 6.17), en base a la reacción de neutralización de sulfuros que señala el Método UOP-209, donde se genera 1.06 kg de H₂S por cada kg de S²⁻ (ver sección 6.3.4.1 consumo de ácido).

Tabla 6.17. Cantidad teórica de ácido sulfhídrico generado en el proceso de neutralización de sosa gastada.

Lote	Formación teórica de ácido sulfhídrico (Gasto=0.5685 m ³ /h)	
	mg H ₂ S/kg de muestra	kg H ₂ S/día
Lote 1	12,133	185.42
Lote 2	24,441	370.16
Lote 3	55,223	843.88

Los resultados muestran que la cantidad estimada generada es superior a los límites de exposición en áreas de trabajo, 20 ppm (Janssen, 1996), convirtiéndose en una fuente de contaminación atmosférica, por lo que es necesaria su disposición segura orientándose a su recuperación, convirtiendo el H₂S en ácido sulfúrico; el cual puede ser utilizado directamente en los procesos dentro de la refinería según Hardison y Ramshaw (1992).

6.4.1.2 Precipitación de sulfuros metálicos, MS↓.

Los compuestos insolubles más comunes que se forman en la neutralización de la sosa gastada, son precipitados de metales di y tri valentes en las formas de hidróxidos y sulfuros (Berné y Cordonnier, 1995). De acuerdo a los productos de solubilidad (K_{ps}) señalados en la tabla 6.18, los metales⁷ presentes en la sosa gastada: níquel, plomo, cadmio, mercurio y plata, se precipitan como sulfuros metálicos, debido a que son los compuestos más insolubles con respecto a los hidróxidos, sulfatos y carbonatos.

Tabla 6.18. Productos de solubilidad, de los diversos compuestos insolubles que pueden formar los metales presentes en la sosa gastada.

Productos de solubilidad de compuestos insolubles metálicos							
Sulfuro	K _{ps}	Hidróxido	K _{ps}	Sulfato	K _{ps}	Carbonato	K _{ps}
CdS	10 ^{-27.8}	Cd(OH) ₂	10 ^{-13.6}	--	--	CdCO ₃	10 ^{-13.6}
NiS	10 ^{-25.7}	Ni(OH) ₂	10 ^{-14.7}	--	--	NiCO ₃	10 ^{-8.2}
HgS	10 ⁻⁵²	Hg(OH) ₂	10 ^{-25.4}	--	--	--	--
Ag ₂ S	10 ^{-49.2}	AgOH	10 ^{-7.71}	Ag ₂ SO ₄	10 ^{-4.80}	Ag ₂ CO ₃	10 ^{-11.09}
PbS	10 ^{-27.9}	Pb(OH) ₂	10 ^{-16.09}	PbSO ₄	10 ^{-7.78}	PbCO ₃	10 ^{-13.7}

(Ringbom, 1973).

Según Charlot (1983), el sulfuro MS, en disolución acuosa saturada, tiene el siguiente equilibrio:



⁷ Según el análisis realizado por el laboratorio ABC, en el efluente después del tratamiento FENTON (oxidación química).

Cuando el producto de solubilidad depende de las condiciones de la solución, Snoeyink (1999) lo nombra como **producto de solubilidad condicional**.

En el proceso de neutralización de la sosa gastada el sistema sulfuros se ve influenciado por el pH y las condiciones de reacción. En la figura 6.9 se observa la solubilidad condicional de los sulfuros metálicos, $MS\downarrow$, a $pS' \approx 1.16$ (condiciones de saturación $[H_2S] = 10^{-1.16}$), en función del pH (ver con detalle anexo 3).

En estas curvas de solubilidad se muestra que los puntos teóricos de máxima precipitación se encuentran a pH menores de 7. En la práctica el pH de precipitación del proceso de neutralización, ocurrió en un rango de pH de 5.2 a 6.1 (tabla 6.19).

La precipitación se presentó como la formación de sólidos suspendidos de color oscuro, característica típica de la mayoría de los sulfuros metálicos según Brady (1985). De acuerdo a Charlot (1983), la precipitación de sulfuros va acompañada de fenómenos complicados y de formación de coloides, posiblemente polisulfuros S_n^{2-} , tal como se presentó en la práctica, razón por la cual no fue posible medir la cantidad de sólido formado; por lo que será necesario un proceso posterior de coagulación-floculación, para separarlo de la solución.

Tabla 6.19. pH de precipitación en el proceso de neutralización de la sosa gastada.

Lote	pH de precipitación
Lote 1	5.2
Lote 2	5.4
Lote 3	6.1

CURVA DE SOLUBILIDAD CONDICIONAL DE SULFUROS METALICOS

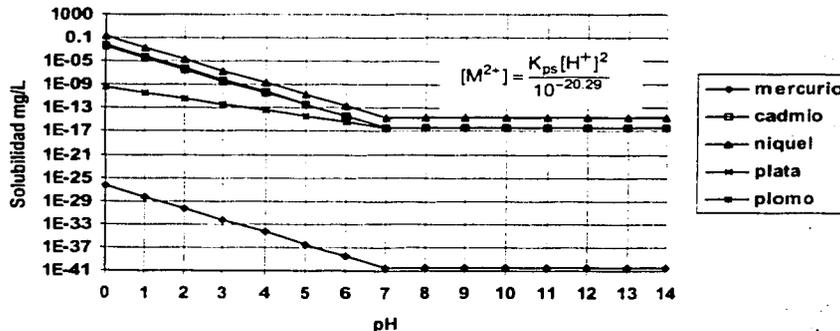
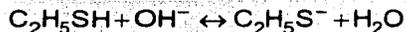


Figura 6.9. Curvas de solubilidad condicional a $pS' \approx 1.16$, en función del pH. (Elaborado sobre la base de los equilibrios señalados por Charlot, 1983)

6.4.2 Mercapturos

Para los mercapturos a pH=7 hay una remoción del 31-35 %, mientras que a pH=5, esta es del 79-81 %, y a pH=3 se alcanza de un 89-91 %. Aunque a pH=5 ya existe una remoción significativa de mercapturos, a valores de pH mucho más ácidos, como pH=3, alcanza hasta un 90 % aproximadamente.

La razón de remoción de los mercapturos se debe a que la disociación de mercaptanos es baja y corresponde a una constante de disociación de alrededor de 10^{-11} , por lo que una gran fracción no es disociada a valores de pH cercanos a su pK_a; por ejemplo, el valor de pK_a del etanotiol (mercaptano), 10.50, indica que el compuesto se convierte por completo a su anión (mercapturo) por acción del ion hidróxido (Stretwieser, 1983):



La reacción es reversible al adicionar un ácido fuerte y la disminución de mercapturos se debe a su hidrólisis a pH=3, convirtiéndose a mercaptanos, los cuales se separan en una fase orgánica; por otra parte los mercaptanos incrementan su volatilidad en proporción inversa a su peso molecular (Berné y Cordonnier, 1995), por lo cual, se pierden por volatilización los que poseen un punto de ebullición menor a la temperatura de reacción (40 °C) de neutralización, tal es el caso del etilmercaptano, cuyo punto de ebullición es de 35 °C (Wingrove, 1981).

Otra posible razón de remoción se debe a que los mercaptanos en medio ácido, reaccionan con los iones mercúricos y con los iones de otros metales pesados para formar precipitados (Salomons, 2000).

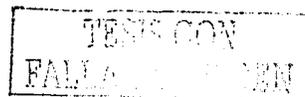
6.4.3 Demanda química de oxígeno

Comparando los resultados de remoción de sulfuros, con los porcentajes de remoción de la demanda química de oxígeno, del 61-64 %, 82-86 % y de 89-92%, a los valores de pH 7, 5 y 3; respectivamente, se observa a partir del proceso de neutralización, que la mayor parte de la DQO se debe a los compuestos azufrados y la DQO remanente se refiere entonces a los compuestos orgánicos no biodegradables, principalmente fenoles (Shih-Hsiung y Hung-Shan, 2001).

6.4.4 Formación de sulfato de sodio

Los aniones que resultan de la neutralización de sosa gastada con ácido sulfúrico, son sulfatos; que en combinación con el sodio forman sulfato de sodio en solución. En la tabla 6.14 se muestra la cantidad de sulfato de sodio formado durante el proceso de neutralización a diferentes valores de pH, observándose que a medida que el pH disminuye, la formación de sulfatos aumenta; lo cual indica que la precipitación Na_2SO_4 no ocurre, pues la solubilidad a 40 °C como $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ es de aproximadamente 500 g/Litro (Perry, 1992); valor superior al sulfato de sodio formado en la neutralización de la sosa gastada.

Los sulfatos no son considerados peligrosos pero su presencia dificulta su disposición; por ello, es necesario removerlos en procesos posteriores.



6.4.5 Sistema carbonatos

El sistema carbonatos es otro sistema ácido-base que interviene en el proceso de neutralización de la sosa gastada, y considera los siguientes equilibrios con sus respectivas constantes a la temperatura de reacción (40 °C):



En los intervalos correspondientes de pH, se obtiene el DEP (Diagrama de Existencia Predominio) pCO_3'/pH (figura 6.10), en el que se observa que en medio ácido ($\text{pH} < 6.3$), en un sistema abierto a la atmósfera⁸, donde esta impone la presión del CO_2 , este se desprende hasta equilibrarse con la presión atmosférica y un $\text{pCO}_3' \approx 5.14$, es decir, $\text{pCO}_3' = -\log[\text{CO}_3]$, por lo tanto en medio acuoso $[\text{CO}_3] = 10^{-5.14}$; que se refieren a las condiciones de saturación para carbonatos en un sistema abierto a la atmósfera.

SISTEMA CARBONATOS A 40 °C

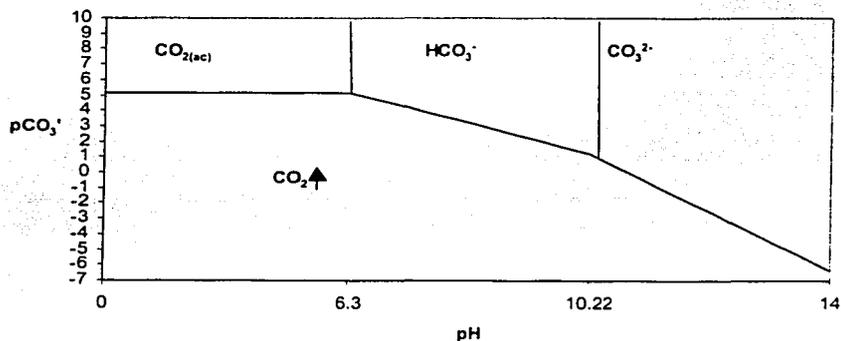
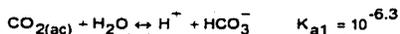
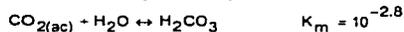


Figura 6.10. Diagrama de Existencia Predominio condicional ($\text{pS}' \approx 5.14$ a $\text{pH} < 6.3$) para el sistema carbonatos.

(Elaborado sobre la base del procedimiento señalado por Rojas y Ramirez, 1993).

⁸ Suponiendo que los equilibrios de hidratación y deshidratación del CO_2 son rápidos:



6.4.6 Fenoles

La mayoría de los fenoles comprenden valores de pK_a dentro de la gamma de 8 a 10, lo que implica que se disuelven en soluciones de hidróxidos alcalinos diluidos, convirtiéndose en fenóxido, su sal soluble en agua (Stretwieser, 1983):



La reacción es reversible, pues la adición de un exceso de ácido mineral a la sal soluble en agua, la vuelve a convertir en fenol libre. Esta reacción de hidrólisis de fenolatos a ácidos fenólicos, produce una fracción sobresaturada que puede ser separada por sedimentación directa (Salomons, 2000).

A valores de pH ácido (aproximadamente $\text{pH}=3$), se presenta la formación de un sólido coloidal blanco el cual puede referirse probablemente a fenol precipitado según Berné y Cordonnier (1995).

6.4.7 Efectos en otros compuestos orgánicos

Otras reacciones que ocurren por acidificación a pH 3.0 son las siguientes (Berné y Cordonnier, 1995):

1. Desestabilización de hidrocarburos parafínicos.
2. Hidrólisis de naftenatos a ácidos nafténicos.

De acuerdo a lo observado en las pruebas de neutralización, estas reacciones se manifiestan por una separación de fases: fase orgánica y fase inorgánica. A un pH cercano a 5, existe una ligera separación de fases, la cual se pronuncia radicalmente a $\text{pH}=3$, apreciándose una capa aceitosa viscosa de coloración negra, con formación de espuma, la cual se podrá remover posteriormente con un separador API.

6.5 Balance de masa para los compuestos de azufre

Para el balance de masa de los compuestos de azufre, se considera que el proceso de neutralización ácida, se llevó a cabo como un sistema heterogéneo abierto a la atmósfera, es decir, que las especies que contienen azufre, S, entran y salen a la atmósfera, mientras que otras se mantienen en solución o precipitan. La remoción de sulfuros y mercapturos ocurre por la formación de cuatro fases, como se muestra en la figura 6.11; de acuerdo al balance de masa de todas las especies que contienen azufre, S, (figura 6.12) a $\text{pH} < 6.81$, con un $\text{pS}' \approx 1.16$:

1. **FASE SOLIDA:** precipitación de sulfuros metálicos y polisulfuros.
2. **FASE GASEOSA:** formación de ácido sulfhídrico gaseoso y pérdida de mercaptanos por volatilización.
3. **FASE ORGANICA:** mercaptanos en solución.
4. **FASE ACUOSA:** sulfatos y sulfuro de hidrógeno.

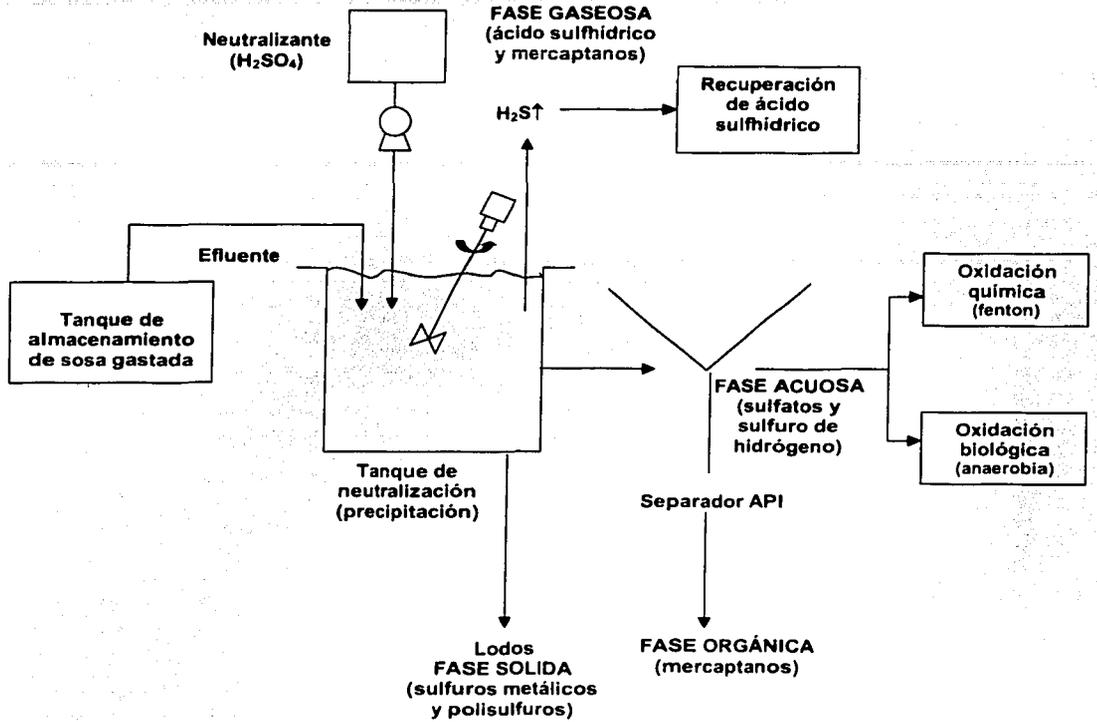


Figura 6.11. Diagrama de flujo que muestra la remoción de sulfuros y mercaptanos que ocurre por la formación de cuatro fases.

$$\begin{aligned}
 S_T &= S_o + S_{in} \\
 S_o &= [RSH] \\
 S_{in} &= [S^2] + [S_n^2] + [HS] + [H_2S_{(ac)}] + [H_2S_{(g)}] + [SO_4^2] + [MS\downarrow] \\
 S_T &= [RSH] + [S^2] + [S_n^2] + [HS] + [H_2S_{(ac)}] + [H_2S_{(g)}] + [SO_4^2] + [MS\downarrow]
 \end{aligned}$$

Donde:

S_T =azufre total
 S_o =azufre orgánico
 S_i =azufre inorgánico
[RSH]=mercaptanos
[S^2]=sulfuros
[S_n^2]=polisulfuros
[HS]=bisulfuros
[$H_2S_{(ac)}$]=ácido sulfhídrico acuoso
[$H_2S_{(g)}$]=ácido sulfhídrico gaseoso
[SO_4^2]=sulfato
[MS↓]=sulfuro metálico

Figura 6.12. Balance de masa para los compuestos de azufre, sulfuros y mercapturos, en el proceso de neutralización de sosa gastada.

6.6 Recomendaciones para el diseño del sistema de neutralización

Basándose en los aspectos principales que mencionan Eckenfelder y Ford (1988) para el diseño de un sistema de neutralización, así como en los resultados obtenidos; se hacen las siguientes recomendaciones para la implementación del proceso de neutralización de la sosa gastada:

1) Para esta corriente de sosa gastada que posee un alto contenido de base, se recomienda una adición con dos etapas de neutralización; la primera con un tiempo de residencia de aproximadamente 5 minutos (neutralización gruesa), para reducir el pH por debajo de un valor de entre 9 y 10, y la segunda (ajuste), con aproximadamente 20 minutos de residencia en la que se pretende alcanzar un pH deseado para el efluente. El principal factor de costo y diseño para esta tecnología es el flujo de sosa gastada y el contenido de sulfuros y mercapturos.

2) Considerando que el flujo de sosa gastada no es continuo, pero en promedio es de 0.5685 m³/h (13.64 m³/día), se debe contar con un tanque de almacenamiento que pueda funcionar como tanque homogeneizador, capaz de amortiguar las fluctuaciones y mantener almacenada la sosa gastada de 8 a 15 días, esto para asegurar un suministro relativamente homogéneo y constante de sosa gastada para su tratamiento.

3) En el proceso de neutralización se liberan gases tóxicos (H₂S), por lo que tienen que ser enviados a un sistema de recuperación para su posterior tratamiento.

CAPITULO 7

CONCLUSIONES

Siguiendo una estrecha verificación y un control apropiado, la neutralización es un proceso altamente confiable como una etapa de pretratamiento de la sosa gastada, pues a medida que disminuye el pH ocurre la remoción de sulfuros y mercapturos.

El proceso Oximer y el proceso Mercox son los procesos de tratamiento cáustico de hidrocarburos generadores de sosa gastada, utilizados en la refinería "Miguel Hidalgo".

Las plantas generadoras de sosa gastada en la refinería "Miguel Hidalgo" son: planta primaria 2, planta catalítica 1, planta catalítica 2 y planta hidros 2; cuya corriente de mezcla produce un flujo discontinuo al tanque general de almacenamiento con un valor promedio de 0.5685 m³/h.

En la caracterización de la sosa gastada generada en la refinería "Miguel Hidalgo", (tabla 7.1), se tiene que:

- Es altamente alcalina, con un rango de pH de 13-14.
- Es una corriente de tipo sulfídica, ya que los sulfuros son los compuestos mayoritarios con respecto a mercapturos y fenoles.
- El pH, peso específico y mercapturos; con un coeficiente de variación de 3.7 %, 0.45 % y 8.17 %, respectivamente, son parámetros que presentan poca variabilidad.
- Alcalinidad total, sulfuros, fenoles y DQO; con un coeficiente de variación de 31.16%, 72.1 %, 43.82 %, 31.19 %, respectivamente son parámetros que presentan un amplio rango de concentración en la sosa gastada.
- El valor de pH y peso específico de la sosa gastada generada en la refinería "Miguel Hidalgo", es similar al de la sosa gastada generada en refinerías de otros países; pero se encuentra más contaminada en cuanto a sulfuros, fenoles y DQO.

Tabla 7.1. Caracterización de la sosa gastada generada en la refinería "Miguel Hidalgo"; y su comparación con la sosa gastada generada en refinerías de otros países.

Parámetro	Promedio "Miguel Hidalgo"	Rango	C.V. %	Europa ¹	China ²
pH	13.48	13-14	3.7	0.1-8	---
Peso específico g/mL	1.11	1.11-1.12	0.45	>13	13.5-13.7
Alcalinidad total (%NaOH)	11.41	7.32-13.75	31.16	1.27	1.1
Sulfuros mg/kg	28,802	11,450-52,100	72.7	7	5.8-7.5
Mercapturos mg/kg	876	823-958	8.17	3,149	12,727-19,090
Fenoles totales mg/kg	5,021	3,035-7,387	43.82	9,448	---
DQO mg/kg	485,172	319,642-618,018	31.29	275	272

C.V.= Coeficiente de variación.

(¹Berné y Cordonnier, 1995 y; ²Shih-Hsiung y Hung-Shan, 2001).

Las variaciones que se presentan se deben a la procedencia de la corriente, la fracción de hidrocarburos que hayan tratado, forma de operación, tipo de proceso y tipo de crudo, pues México es uno de los países cuya calidad de crudo Maya y Olmeca, contiene un mayor % de azufre, en comparación con otros países.

La sosa gastada presenta características de: corrosividad ($\text{pH} > 13$), reactividad (sulfuros y mercapturos) y toxicidad (toxicidad de sulfuros mercapturos y fenoles); por lo que se clasifica como un residuo peligroso, según los lineamientos establecidos por la normatividad nacional (NOM-052-ECOL-1993), así como organismos internacionales (ONU, OMS, RCRA y CFR).

Para el manejo adecuado de la sosa gastada, así como en las pruebas de neutralización, es indispensable el uso de equipo de seguridad: guantes, lentes de seguridad y mascarilla de filtro específico; así como de una campana de extracción.

El estudio de neutralización abarcó las condiciones de trabajo de laboratorio, siendo necesario el empleo de soluciones diluidas de la sosa gastada (dilución 1:50), y agente neutralizante (H_2SO_4 0.1 N), a una velocidad de adición de 0.5 mL/minuto; pues la temperatura de reacción registrada fue de 40°C , condiciones de reacción menos severas en cuanto a temperatura y generación de vapores al exterior.

Las curvas de neutralización de la sosa gastada son un método útil para determinar su composición básica; identificando como las principales bases presentes: hidróxido de sodio, sulfuro de sodio y carbonato de sodio; las cuales se encontraron en diferente proporción; y según los cálculos de alcalinidad van de 7.32 % a 13.75 % de NaOH.

Durante el proceso de neutralización se hizo evidente la capacidad amortiguadora de la sosa gastada, determinando a partir de las curvas de neutralización que el pH de máxima amortiguación se presentan en valores próximos a pH de 7, 10 y 12; que corresponden a los valores de pKa's (a la temperatura de reacción 40°C) del sistema sulfuro ($\text{pKa}_1=6.81$ $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ y $\text{pKa}_2=12.32$ $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$) y el sistema carbonatos ($\text{pKa}_1=6.3$ $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ y $\text{pKa}_2=10.22$ $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$); los cuales son sistemas ácido-base polipróticos que permiten que la acción reguladora se manifieste en los valores correspondientes a su pKa.

A partir de la curva de titulación potenciométrica para la determinación de sulfuros y mercapturos; se observó que una parte de los sulfuros se encuentran en forma de polisulfuros, S_n^{2-} .

Se encontró que el requerimiento de ácido sulfúrico para neutralizar la sosa gastada varía en función de los niveles de concentración de NaOH (alcalinidad), sulfuros y mercapturos, pues son los compuestos principales que consumen ácido. El rango de consumo de ácido sulfúrico por litro de muestra es de 88.27 g/L a 137.12 g/L a $\text{pH}=7$, 100.04 g/L a 187.33 g/L a $\text{pH}=5$ y de 112.79 g/L a 196.16 g/L a $\text{pH}=3$.

A $\text{pH}=7$ el porcentaje de remoción de sulfuros se encuentra entre un 60-65 %, a $\text{pH}=5$ el rango va de un 90-93 % y a $\text{pH}=3$ de 95-96 %; es decir que a $\text{pH}=5$ ocurre la máxima remoción de sulfuros, siendo poco importante la remoción que posteriormente se presenta a $\text{pH}=3$.

Para los mercapturos a $\text{pH}=7$ hay una remoción del 31-35 %, mientras que a $\text{pH}=5$, esta es del 79-81 %, y a $\text{pH}=3$ se alcanza de un 89-91 %. Aunque a $\text{pH}=5$ ya existe una remoción significativa de mercapturos, a valores de pH mucho más ácidos, como $\text{pH}=3$, alcanza hasta un 90 % aproximadamente.

Comparando los resultados de remoción de sulfuros, con los porcentajes de remoción de la demanda química de oxígeno, del 61-64 %, 82-86 % y de 89-92%, a los valores de pH

7, 5 y 3; respectivamente, se observa que después del proceso de neutralización la mayor parte del DQO se debe a los compuestos azufrados y la DQO remanente seguramente se refiere a los compuestos orgánicos no biodegradables, principalmente fenoles.

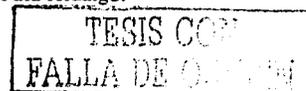
En el proceso de neutralización de sosa gastada, se identificaron dos valores de pH de precipitación, el primero ocurre en un rango de pH de 5.2 a 6.1, que corresponde a las sales metálicas de sulfuro insolubles como un sólido oscuro en suspensión; y un segundo pH de precipitación, aproximadamente en un valor de 3, que se refiere a la precipitación de fenoles como un sólido blanco en suspensión. Por esta razón, será necesario aplicar un proceso de coagulación-floculación, para una adecuada sedimentación de los sólidos formados.

La neutralización es una tecnología con eficiencia comprobada para la remoción de sulfuros, mercapturos y DQO; la cual se llevó a cabo como un sistema heterogéneo abierto a la atmósfera, es decir, que algunas especies que contienen azufre, S, entran y salen a la atmósfera, mientras que otras se mantienen en solución o precipitan. La remoción de sulfuros y mercapturos ocurre por la formación de cuatro fases:

1. Fase sólida: precipitación de sulfuros metálicos y polisulfuros.
2. Fase gaseosa: formación de ácido sulfhídrico gaseoso y pérdida de mercaptanos por volatilización.
3. Fase orgánica: separación de mercaptanos por hidrólisis.
4. Fase acuosa: sulfatos y sulfuro de hidrógeno.

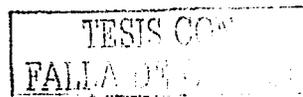
El beneficio directo del estudio consiste en la implementación de una tecnología de disposición económica, que controle la contaminación ambiental actual de estos efluentes, en los centros de refinación instalados estratégicamente en México⁹, para abastecer de combustibles y lubricantes a todo el país. La importancia de este estudio radica entonces, en la cantidad de refinarias con las que cuenta PEMEX y que emplean el mismo proceso de tratamiento cáustico con sosa; así como una infraestructura tecnológica similar para el procesamiento del crudo; por consiguiente, el proceso de neutralización puede ser aplicado con sus variaciones particulares en cada refinaria.

⁹ Los 6 centros de refinación con los que cuenta PEMEX son: Ciudad Madero-Tamaulipas, Cadereyta-Nuevo León, Minatitlán-Veracruz, Salina Cruz-Oaxaca, Salamanca-Guanajuato y Tula Hidalgo.



BIBLIOGRAFIA

- Allende V. (1976) Apuntes sobre Química del Agua. Centro Interamericano de Recursos del Agua. Universidad Autónoma del Estado de México. pp. 112-121.
- Anuario Estadístico de PEMEX (1994). Petróleos Mexicanos.
- APHA, AWWA, WEF (1981) Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 13th Ed., American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation Washington, D.C. pp. 233-243.
- Apuntes de la materia Tratamiento de Aguas Residuales Industriales, Dr. Pedro Martínez Pereda, periodo 2000-1, DEPFI-UNAM
- Apuntes de la materia Manejo de residuos peligrosos, Dra. Georgina Fernández Villagómez, periodo 2000-2 DEPFI-UNAM
- Arena J. y Robson H. (1998) Biological Treating of Sulfur Containiq Waste Streams. Annual Meeting. National Petroleum Refiners Association. March 15-17.
- Ayres G. (1970) Análisis químico cuantitativo. Harla, México. pp. 154-159.
- Berné F. y Cordonnier J. (1995) Industrial water treatment. Refining petrochemicals and gas processing techniques. Gulf publishing company technip. pp. 30-34, 123-140.
- Brady E. (1985) Química básica: Principios y estructura. Limusa México. pp 718-720, 727-728, 732.
- Castellanos C. (1996) Curso de Estadística Básica para el Laboratorio de Control Químico y Validación de Métodos Analíticos. CATEYSA, S.C. México.
- CENAPRED (1994) Cuadernos de investigación número 2, marzo 1994. Transporte, destino y toxicidad de constituyentes que hacen peligroso a un residuo. María Esther Arcos Serrano, Josefina Becerril Albarrán, Margarita Espíndola Zepeda, Georgina Fernández Villagómez, María Eugenia Navarrete Rodríguez. Centro nacional de Prevención de Desastres. pp 52, 81.
- Charlot G. (1983) Las reacciones químicas en solución acuosa. Masson, París. pp. 97-105.
- Chung N.(1989) Standar handbook of hazardous wastes. McGraw-Hill, U.S.A. pp. 7.21-7.29.
- Dhawale S. (1993) Thiosulfate. An interesting sulfur oxoanion that is useful in both medicine and industry-but is implicated in corrosion. J. Chem. Education. 70(1), 12-14.
- Dreisbach H. (1988) Manual de Toxicología Clínica. Prevención, Diagnóstico y Tratamiento. El Manual Moderno, México. pp. 237-240.
- Eckenfelder W. (1962) Industrial Water Pollution Control. Mc Graw Hill Co. N. Y.
- Eckenfelder W. y Ford J. (1988) Treatment of petrochemical wastewaters-the state of the art. Water Science Technology. Vol. 20, No 10, pp. 1-12.
- Fischer H. (1982) In Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie (E. Bartholome, E. Bierert, H. Hellman, H Ley, M. Wilgert, and E. Weise, eds.). 4th Ed. Vol.21, pp. 1-32.
- García R. (1997) Curso de Muestreo y Preservación de Muestras de Agua Residual y Potable. Comisión Estatal de Agua y Saneamiento. México.
- Grosso J. (1999) Biotecnología y Medio Ambiente. Sistema Integral para el Tratamiento de Lodos Aceitosos y Aguas Residuales de la Industria del Petróleo. Instituto Colombiano de Petróleo, ICP. Colombia.
- Grover R. y Gomaa H. (1993) Proven technologies manage olefin plant's spent caustic. Hydrocarbon Process, 72(9), 61-71.



- Guía de respuesta en caso de emergencia (1993) Una guía para los que responden primero en la fase inicial de un incidente ocasionado por materiales peligrosos. US Department of Transportation. Research and Special Programs Administration.
- Hamoda M. y Haddad A. (1989) Treatment of petroleum refinery effluents in a fixed-film reactor. Water Science Technology. Vol. 20, No. 10, pp. 131-140.
- Hardison, L y Ramshaw E. (1992) H₂S to S: process improvement. Hydrocarbon Processing. Vol. 71, Jan. 1992, pp. 89-90.
- Harris D. C. (1995) Análisis químico cuantitativo. Grupo Editorial Iberoamérica, México. pp. 191-193, 198-200.
- Hastings K. y Driesen V. (1988) Hidrodesulfuración de fracciones de aceite crudo de petróleo y productos de petróleo. Tecnología del petróleo. D. M. Considine. publicaciones Marcombo, México. pp. 10-11.
- Insight into spent caustic treatment: on wet oxidation of thiosulfate to sulfate. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 74:437-444.
- Henshaw J. (1997) Determination of sulfide in spent caustic solutions from the chemical cleaning of coal. Fuel Processing Technology, 22 (198) 217-226.
- Huxtable R. y Lafranconi W. (1986) The chemistry of sulfur. In: Biochemistry of sulfur. Plenum Press. N.Y. pp. 1-6.
- Informe Anual de CFE (1993) Comisión Federal de Electricidad.
- Informe Técnico IMP (1986) Instituto Mexicano del Petróleo. Datos de proceso.
- Informe Técnico IMP (abril 1997) Instituto Mexicano del Petróleo. Informe final: Muestreo y análisis de las corrientes de sosas gastadas generadas en la refinería de Tula, Hidalgo.
- Informe Técnico IMP (agosto, 1992) Instituto Mexicano del Petróleo. Desarrollo de la tecnología IMP para el tratamiento de las sosas gastadas generadas en las diferentes refinerías de Petróleos Mexicanos.
- Informe Técnico IMP (diciembre, 1997) Instituto Mexicano del Petróleo. Estudio técnico-económico para definir el post-tratamiento del efluente del proceso IMP para el tratamiento de las sosas gastadas que se generan en los centros de refinación de PEMEX.
- Informe Técnico IMP (enero 1997) Instituto Mexicano del Petróleo. Informe preliminar. Muestreo y análisis de las corrientes de sosas gastadas generadas en la refinería de Tula, Hidalgo.
- Janssen A. (1996) Formation and colloidal behavior of elemental sulphur produced from the biological oxidation of hydrogen sulphide. PhD thesis, Wageningen, The Neardentals.
- Kemmer F. (1990) Tomo I: Manual del Agua: su Naturaleza Tratamiento y Aplicaciones. Mc Graw Hill, México. pp. 13-1, 13-3.
- Kiang Y. y Metry A. (1982) Hazardous Waste Processing Technology. Ed. Ann Arbor Science, U.S.A. pp. 499-501.
- Kreyszing E. (1979) Estadística matemática. Principios y métodos. Limusa, México. pp. 39-41, 234-235, 240-241.
- Mackenzie F. (1995) Biogeochemistry In: Encyclopedia of Enviromental Biology. Vol.I. Academic Press, USA. pp. 249-276.
- Madigan M. (1999) Diversidad metabólica de los microorganismos. Biología de los microorganismos. Prentice Hall Iberia. pp. 473, 531.
- Manahan E. (1993) Hazardous Waste Chemistry, Toxicology and Treatment. Lewis Publishers, Michigan U.S.A. pp. 181-186, 24-227.
- Manahan E. (1998) Enviromental Chemistry. University of Missouri. 7th ed. Columbia, U.S.A. pp. 19, 333-335, 375.

- Martínez García Alejandra. Pretratamiento fenton para la remoción de fenoles y DQO de sosas en refinería, tesis de Maestría, DEPTI-UNAM, 2002.
- Método UOP-163 Acido sulfhídrico en hidrocarburos líquidos por titulación potenciométrica.
- Método UOP-209 NaOH_{libre}, bases débiles, alcalinidad total y mercapturos. Análisis potenciométrico para soluciones cáusticas usadas de refinerías.
- Monticello D. (1994) Biocatalitic desulfuration: The biorefining of petroleum fractions. Energy Biosystems corp. Hydrocarbon Processing. Woodlands, Texas. pp. 39-41.
- Monticello D. y Finnerty W. (1985) Microbial desulfuration of fossil fuels. Ann. Rev. Microbiol. Vol. 39, pp. 371-389.
- Nemerow L. (1977) Aguas Residuales Industriales. Blume Ediciones, Madrid. pp 427-445.
- Norma Oficial Mexicana NOM-052-ECOL-1993, que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.
- Paraskevas P. y Lekkas T. (1997) Physicochemical treatment of industrial wastewater with the multisage neutralization process. Water Science Technology, Vol. 36, No 2-3, pp. 249-253.
- Patterson J. (1977) Carbonate Precipitation for Heavy Metals Pollutans. Journal Water Pollut. Control Federal; December 1977, Estados Unidos de Norte América.
- Perry H. (1992) Manual del Ingeniero Químico, Tomo I. 6^a ed., Ed. Mc Graw-Hill, México.
- Phifer R. y Tigue W. (1988) Handbook of Hazardous Waste Management for Small Quantity Generators. Lewis Publishers, U.S.A. pp. 134-135.
- Ramalho R. (1993) Tratamiento de Aguas Residuales. 2^a ed., Reverté, España, pp 154-190.
- Ramírez C. (1992) Tratamiento de aguas residuales. Colección de libros de texto. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. pp. 86-93.
- Restrepo A. y Caicedo H. (1999) Bio-oxidation of sulfur found in the refinery waste water using a pool of chemilitotrophic bacteria immobilized on a fixed bed. ECOPEPETROL, Colombian Petroleum Institute. pp. 89-95.
- Ringbom A. (1973) Formación de complejos en química analítica. Alhambra, Madrid. pp. 347-348, 364, 393, 395, 398-400, 402.
- Rodier J. y Rodi (1981) Análisis de las Aguas Residuales y de Mar. Omega, España. pp. 374-375.
- Rojas A. y Ramírez T. (1993) Diagramas de zonas de predominio aplicados al análisis químico. Libros de texto y manuales de práctica. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa. pp. 74-78.
- Salomons G. (2000) Química orgánica. 2^a ed., Limusa, México. pp. 1121,1124, 1126, 1129, 1131-1132, 1160-1163.
- Sandoval R. (1992) Equilibrios en disolución en química analítica. Teoría, ejemplos y ejercicios. División de Estudios Profesionales. Departamento de química analítica. UNAM. pp. 196-202, 223, 226, 228-229, 386-387.
- Schmidt M. y Siebert W. (1973) In : Comprehensive inorganic chemistry, (J. C. Bailar, H. J. Emelius, R. Nyholm, and A. F. trotman-Dickeson, eds.), vol. 2, pp. 795-934. Pergamon Press, Oxford, USA.
- Seoanez C. (1995) Colección de Ingeniería Medio Ambiental. Ecología Industrial. Ingeniería medioambiental aplicada a la industria y a la empresa, manual para responsables medioambientales. Mundi-prensa, España. pp 199-201.

- Shih-Hsiung H. y Hung-Shan W. (2001) Treatment of olefin plant spent caustic by combination of neutralization and fenton reaction. Wast. Res. Vol 35, NO. 8, pp. 2017-2021.
- Snoeyink V. (1999) Química del agua. Limusa, México. pp. 88, 115, 170-171, 174-175, 181-183, 187-190.
- Speight G. (1980) In: The chemistry and technology of petroleum. Dekker, New York.
- Speight G. (1981) The desulfuration of heavy oils and residue. Dekker, New York.
- Speight G. (1991) The chemistry and technology of petroleum. Western Research Institute. 2ª ed., U.S.A.
- Steudel R. (1998) Sulfur Chemistry: Speciation, natural occurrence, redox reactions colloidal aspects. In: Cycle: Environmental Science and Technology, Wageningen, The Netherlands, April 19-24.
- Stretwieser A. (1983) Química orgánica. Interamericana, México. pp. 101-103, 241-244.
- Sublette K. y Rajganesh B. (1999) Bench-scale biotreatment of refinery spent sulfidic caustic. Biotechnology Bioengineering (Submitted). pp. 2.
- Susuki I. (1999) Oxidation of inorganic sulfur compounds: Chemical and enzymatic reactions. Can. J. Microbiol. 45, 97-105.
- Takasuwa S (1992) Biochemical Aspects of microbial oxidations of inorganic sulfur compounds. In: Organic sulfur chemistry: Biochemical Aspects. Eds Oae S, Okuyama TCRC Press, pp 1-4.
- Tissot B. y Welte D. (1984) Petroleum formation and occurrence. 2ª ed., Springer verlag, New York.
- Ulrich F. (1989) Sulfur in Biotechnology. Chaper 15. Universitat Oldenburg, Federal Republic of Germany. pp. 463-466.
- Wentz C. (1989) Hazardous Waste Management. Mc-Graw Hill Publishing Co. Estados Unidos de Norteamérica. pp. 195-197.
- Willard H. (1974) Métodos instrumentales de análisis. Compañía Editorial Continental, México. pp. 639, 642-646.
- William D. C. y Rothschild W. (1994) Wet air oxidation of spent caustics. The Nat Environ. J. 4(6), 16-19.
- William D. C., Joseph A. M. And David A. B. (1992) The application of wet air oxidation to the treatment od spent caustic liquor. Chemical Oxidation Technologies for the Nineties, pp. 299-310. Technomic Publishing Co. Inc. PA, USA.
- Wingrove A. (1981) Química orgánica. Harla, México. pp. 135-137, 790-799.

ANEXO I**MÉTODOS DE PRUEBA****1.1 Determinación de sulfuros. Método potenciométrico con buffer antioxidante. (Procedimiento señalado por el fabricante del electrodo de ion selectivo de plata/sulfuro, marca ORION).****Medición directa**

El siguiente procedimiento de medición directa se recomienda para mediciones de alto nivel. Todas las muestras deben encontrarse dentro del rango lineal del electrodo, superiores que 0.32 ppm o 10^{-5} M S^{2-} . Dos puntos de calibración son suficientes, pero se pueden utilizar más si se desea.

a) Material y reactivos.

1. Electrodo de ion selectivo de plata/sulfuro, marca ORION, potenciómetro marca ORION 920 y agitador magnético.

Temperatura de trabajo: 0 a 80 °C

Interferencias: Hg.

2. Solución buffer antioxidante (solución ajustadora iónica): la solución buffer contiene: hidróxido de sodio para mantener en una proporción constante al sulfuro como ión S^{2-} , ácido ascórbico para prevenir la oxidación del sulfuro y EDTA como agente quelante para enmascarar a los metales pesados. La formulación de la solución es la siguiente:
 - Disolver sucesivamente en 500 mL de agua desionizada (eliminar de preferencia el oxígeno disuelto con nitrógeno) 80 g de hidróxido de sodio, 75 g de EDTA y 70 g de ácido ascórbico.
 - Enfriar la solución rápidamente y aforar a 1 litro con más agua desionizada. Guardar la solución en un envase de plástico con tapón hermético. Esta solución tiene un periodo de utilidad de 2 a 4 semanas, dependiendo su exposición al aire. Se recomienda purgar la solución con nitrógeno cada vez que se abre la botella. Si la solución se torna de un color café oscuro es que se ha oxidado y por lo tanto debe desecharse.
3. Solución estándar. El método potenciométrico requiere de una solución patrón para la cual se emplea sulfuro de sodio:
 - Disolver 1.5 g de sulfuro de sodio nona hidratado ($Na_2S \cdot 9H_2O$) y aforar a 100 mL. Titular la solución con el método iodométrico. Una vez conocida la concentración exacta de sulfuro, tomar 50 mL con una pipeta volumétrica y aforar a 100 mL con solución buffer antioxidante. Guardar la solución en una botella de plástico cerrada herméticamente. La solución será estable por lo menos una semana.

La concentración de la solución estándar tendrá la mitad de la concentración calculada por iodometría y será aproximadamente: 1 mL de solución estándar \approx 1 mg de sulfuro. A partir de esta solución se deberán realizar las necesarias empleando buffer antioxidante al 25 % para aforar.

b) Procedimiento analítico:

1. Lavar el electrodo con agua desionizada y secarlo con un pañuelo suave de papel desechable. Sumergir el electrodo en 50 mL de solución estándar en un vaso de precipitado con un agitador magnético. La concentración s_1 de la solución estándar se deberá escoger mayor que la que se espera tenga la muestra.
2. Comenzar la agitación evitando la formación de un vortex, y mantener la misma velocidad de agitación para todas las mediciones.
3. Medir el potencial (E_1), y tomar la lectura cuando se estabilice.
4. Repetir el paso 1 con una segunda concentración de solución estándar, s_2 , la cual deberá ser menor de la que se espere tenga la muestra y no mayor a $0.5 s_1$.
5. Medir el potencial (E_2), y tomar la lectura cuando se estabilice.
6. Repetir el paso 1 con la muestra previamente diluida con la solución buffer.
7. Medir el potencial (E_x), y tomar la lectura cuando se estabilice.
8. Construir una curva de calibración (figura I.1) de concentración de ión sulfuro en solución buffer antioxidante contra potencial medido.
9. Cálculos:
 - Cálculo de la pendiente de calibración:

$$k = \frac{E_1 - E_2}{\log s_1 - \log s_2} \approx -26.17 mV$$

- Concentración de S^{2-} :

Calcular la diferencia de potencial $\Delta = E_1 - E_2$

Concentración $c = 2s_1 \times \text{anti} \log(-\Delta / k)$

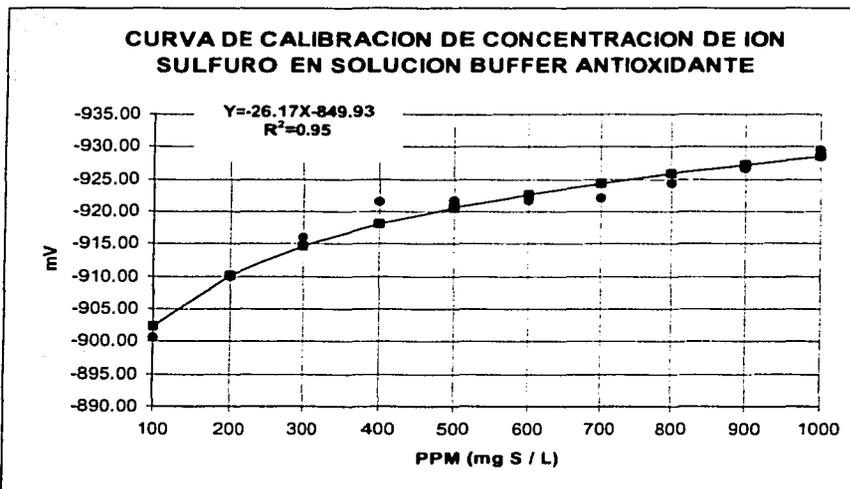


Figura I.1. Curva de calibración de concentración de ión sulfuro en solución buffer antioxidante.

ANEXO II CURVAS DE TITULACION POTENCIOMETRICA

En la presente sección se muestran los resultados promedio de las experiencias (por triplicado) que se obtuvieron de la titulación potenciométrica ácido-base y la titulación potenciométrica para la determinación de sulfuros y mercapturos en la sosa gastada.

II.1 Curvas de neutralización

II.1.2 pH de punto de equivalencia

En las dos primeras columnas de la tabla II.2, II.3 y II.4, se tabulan los datos originales de la titulación potenciométrica ácido-base. La tercera y cuarta columna son valores calculados que se usan para graficar las curvas de titulación de la primera derivada, $\Delta pH/\Delta V$, y segunda derivada, $\Delta^2 pH/\Delta V^2$, respectivamente. El valor final para cualquier inflexión se toma donde $\Delta pH/\Delta mL$ es un máximo, es decir donde el cambio en el pH por unidad de titulante agregado es el más grande. Para localizar el punto final por interpolación, se aplica un método matemático simple para obtener el pH (o la fem) y el volumen del titulante en el punto final, que se muestran en la tabla II.1 (Willard, 1974):

$$\begin{aligned} \text{pH de equivalencia} &= (pH_{\delta}) + [(pH_{\delta^*} - pH_{\delta}) (\delta' / (\delta + \delta'))] \\ \text{Volumen de equivalencia} &= (V_{\delta}) + [(V_{\delta^*} - V_{\delta}) (\delta' / (\delta + \delta'))] \end{aligned}$$

Donde:

δ' = $\Delta^2 pH/\Delta V^2$ positivo, donde $\Delta pH/\Delta mL$ es un máximo.

δ = $\Delta^2 pH/\Delta V^2$ negativo, donde $\Delta pH/\Delta mL$ es un máximo.

pH_{δ^*} = valor de pH del δ' .

pH_{δ} = valor de pH del δ .

V_{δ^*} = volumen del δ' .

V_{δ} = volumen del δ .

Tabla II.1. pH y volumen de titulante en el punto final de la titulación potenciométrica ácido-base, de la sosa gastada lote 1, lote 2 y lote 3.

Lote	Concentración	Punto de inflexión	pH_{δ}	pH_{δ^*}	δ'	δ	V_{δ}	V_{δ^*}	pH_{eq}	V_{eq}
1	1:50	1	11.25	10.76	0.16	0.44	4.5	5	10.89	4.87
1	1:50	2	8.91	8.19	1.04	0.04	6.50	7.00	8.88	6.52
1	1:50	3	6.22	3.71	8.12	7.96	10.00	10.50	4.98	10.25
1	Concentrada	1	13.09	12.69	0.04	1.16	3	3.5	12.70	3.48
1	Concentrada	2	11.63	10.43	1.12	2.12	4.5	5	10.84	4.83
1	Concentrada	3	5.26	3.19	0.96	3.84	10.5	11	3.60	10.90
2	1:50	1	10.8	10.56	0.32	0.32	8	8.5	10.68	8.25
2	1:50	2	9.1	8.51	1.64	0.44	11.5	12	8.98	11.61
2	1:50	3	6.29	4.2	5.28	6.12	18	18.5	5.17	18.27
2	Concentrada	1	12.64	12.05	0.04	1	5	5.5	12.07	5.48
2	Concentrada	2	10.42	10.21	0.04	0.24	9	9.5	10.24	9.43
2	Concentrada	3	5.48	4.3	1.12	1.68	18	18.5	4.77	18.30
3	1:50	1	10.09	8.96	2.92	0.04	0.5	1	10.07	0.51
3	1:50	2	5.59	3.48	6.4	6.48	19	19.5	4.53	19.25
3	Concentrada	1	11.54	10.08	2.8	0	0.5	1	11.54	0.50
3	Concentrada	2	5.41	3.2	0.04	7.2	20	20.5	3.21	20.50

TESIS CON
FALLA DE CALIFICACIÓN

II.1.2 pH de máxima amortiguación

En la sosa gastada, la intensidad de amortiguación, β , o capacidad de regulación, se refiere a los moles/litro de ácido fuerte, C_A , que al agregarse provoca un cambio unitario en el pH, así pues (Snoeyink, 1999):

$$\beta = \frac{dC_A}{dpH}$$

La intensidad de amortiguación se puede determinar de forma experimental por medio de la curva de titulación que muestra el curso del cambio de pH al agregar los moles de ácido fuerte, la pendiente de la curva de titulación es $\Delta pH/\Delta V$, donde:

$$V = (\text{mL de ácido})(\text{normalidad agregada})$$

La pendiente de la curva de titulación se puede convertir en $1/\beta$ multiplicando por el factor C' , donde:

$$C' = (\text{volumen de muestra, litros})/(\text{normalidad del titulante})(10^3 \text{ mL/litro}) \quad \text{entonces:}$$

$$C'(\Delta pH/\Delta V) = \Delta pH/\Delta C_A = 1/\beta$$

Por lo tanto, el recíproco de la pendiente de la curva de titulación es proporcional a la intensidad de amortiguación.

$$C'(\Delta V/\Delta pH) = \beta$$

La quinta columna de la tabla II.2, II.3 y II.4, corresponde a los valores calculados de intensidad de amortiguación, β , ($\Delta V/\Delta pH$).

En la figura II.1, II.2 y II.3, se muestra para el lote 1, lote 2 y lote 3 respectivamente, la curva de titulación potenciométrica ácido-base, así como la primera curva derivativa y segunda curva derivativa; además de la curva que señala la intensidad de amortiguación, β . Se puede observar más de una inflexión en las curvas de titulación.

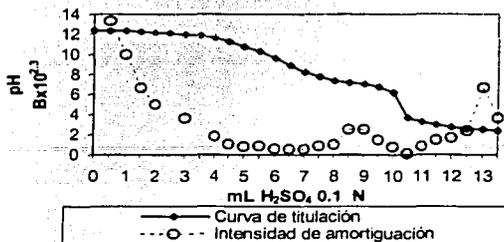
Tabla II.2. Resultados promedio obtenidos de la curva de titulación potenciométrica ácido-base, de sosa gastada lote 1; primera derivada, segunda derivada e intensidad de amortiguación.

Sosa gastada 1:50					Sosa gastada concentrada				
mL ácido H ₂ SO ₄ 0.1 N	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$ primera derivada	$\Delta^2\text{pH}/\Delta\text{V}^2$ segunda derivada	$C'(\Delta\text{V}/\Delta\text{pH})$ β	mL ácido H ₂ SO ₄ 2 N	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$	$\Delta^2\text{pH}/\Delta\text{V}^2$	$C'(\Delta\text{V}/\Delta\text{pH})$ β
0	12.36				0	13.45			
0.5	12.33	0.06		0.067	0.5	13.43	0.04		5.000
1	12.29	0.08		0.050	1	13.41	0.04		5.000
1.5	12.23	0.12		0.033	1.5	13.36	0.1		2.000
2	12.15	0.16		0.025	2	13.31	0.1		2.000
2.5	12.08	0.14		0.029	2.5	13.2	0.22		0.909
3	11.97	0.22		0.018	3	13.09	0.22	1.16	0.909
3.5	11.85	0.24		0.017	3.5	12.69	0.8	-0.04	0.250
4	11.63	0.44		0.009	4	12.3	0.78		0.256
4.5	11.25	0.76	0.44	0.005	4.5	11.63	1.34	2.12	0.149
5	10.76	0.98	-0.16	0.004	5	10.43	2.4	-1.12	0.083
5.5	10.31	0.9		0.004	5.5	9.51	1.84		0.109
6	9.62	1.38		0.003	6	8.91	1.2		0.167
6.5	8.91	1.42	0.04	0.003	6.5	8.35	1.12		0.179
7	8.19	1.44	-1.04	0.003	7	8	0.7		0.286
7.5	7.73	0.92		0.004	7.5	7.66	0.68		0.294
8	7.33	0.8		0.005	8	7.52	0.28		0.714
8.5	7.17	0.32		0.013	8.5	7.25	0.54		0.370
9	7.01	0.32		0.013	9	7.01	0.48		0.417
9.5	6.74	0.54		0.007	9.5	6.8	0.42		0.476
10	6.22	1.04	7.96	0.004	10	6.37	0.86		0.233
10.5	3.71	5.02	-8.12	0.001	10.5	5.26	2.22	3.84	0.090
11	3.23	0.96		0.004	11	3.19	4.14	-0.96	0.048
11.5	2.96	0.54		0.007	11.5	1.36	3.66		0.055
12	2.72	0.48		0.008	12	0.83	1.06		0.189
12.5	2.55	0.34		0.012	12.5	0.6	0.46		0.435
13	2.49	0.12		0.033					
13.5	2.38	0.22		0.018					
14	2.31	0.14		0.029					
14.5	2.24	0.14		0.029					
15	2.21	0.06		0.067					
15.5	2.18	0.06		0.067					
16	2.16	0.04		0.100					
16.5	2.13	0.06		0.067					
17	2.09	0.08		0.050					
17.5	2.06	0.06		0.067					
18	2.04	0.04		0.100					
18.5	1.96	0.16		0.025					

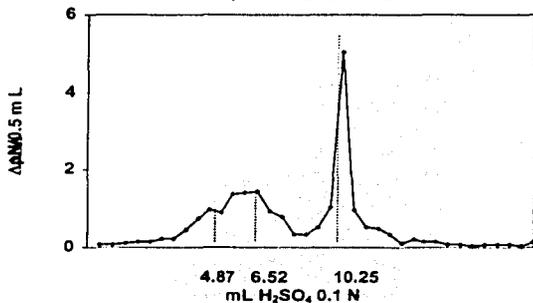
Curvas de titulación potenciométrica

LOTE 1 SOSA GASTADA DILUIDA 1:50

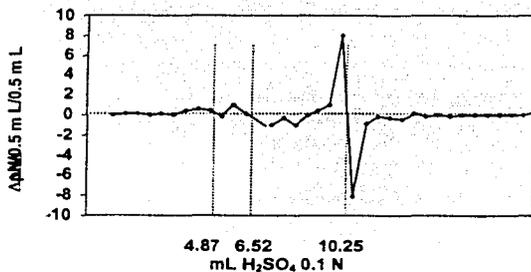
a) Curva de titulación experimental



b) Primera derivada

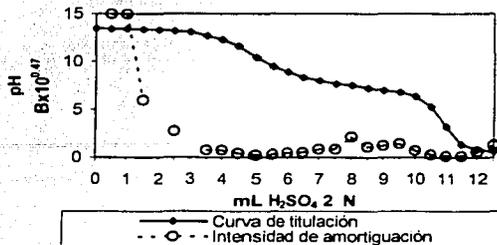


c) Segunda derivada

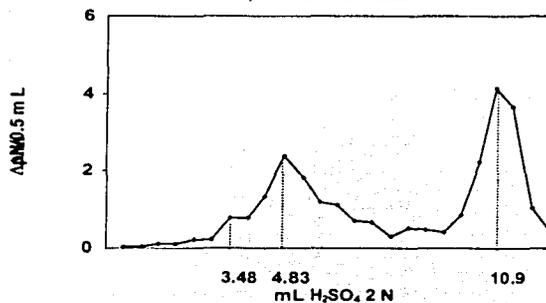


LOTE 1 SOSA GASTADA CONCENTRADA

a) Curva de titulación experimental



b) Primera derivada



c) Segunda derivada

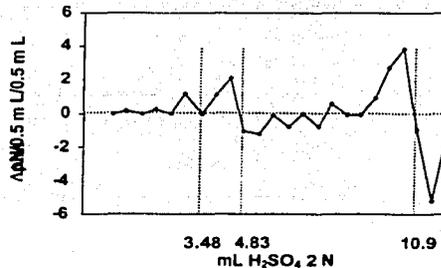


Figura II.1. Curva de titulación potenciométrica ácido-base de sosa gastada, lote 1. a) curva de titulación experimental e intensidad de amortiguación, b) primera curva derivada, c) segunda curva derivada.

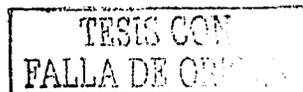


Tabla II.3. Resultados promedio obtenidos de la curva de titulación potenciométrica ácido-base, de sosa gastada lote 2; primera derivada, segunda derivada e intensidad de amortiguación.

Sosa gastada 1:50					Sosa gastada concentrada				
mL ácido H ₂ SO ₄ 0.1N	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$ primera derivada	$\Delta^2\text{pH}/\Delta\text{V}^2$ segunda derivada	$C'(\Delta\text{V}/\Delta\text{pH})$ β	mL ácido H ₂ SO ₄ 2N	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$ primera derivada	$\Delta^2\text{pH}/\Delta\text{V}^2$ segunda derivada	$C'(\Delta\text{V}/\Delta\text{pH})$ β
0	12.7				0	14			
0.5	12.63	0.14		0.029	0.5	13.94	0.12		1.667
1	12.61	0.04		0.100	1	13.88	0.12		1.667
1.5	12.56	0.1		0.040	1.5	13.81	0.14		1.429
2	12.51	0.1		0.040	2	13.75	0.12		1.667
2.5	12.45	0.12		0.033	2.5	13.71	0.08		2.500
3	12.4	0.1		0.040	3	13.68	0.06		3.333
3.5	12.32	0.16		0.025	3.5	13.5	0.36		0.556
4	12.23	0.18		0.022	4	13.33	0.34		0.588
4.5	12.12	0.22		0.018	4.5	12.98	0.7		0.286
5	11.96	0.32		0.013	5	12.64	0.68	1	0.294
5.5	11.76	0.4		0.010	5.5	12.05	1.18	-0.04	0.169
6	11.6	0.32		0.013	6	11.47	1.16		0.172
6.5	11.35	0.5		0.008	6.5	11.27	0.4		0.500
7	11.17	0.36		0.011	7	11.08	0.38		0.526
7.5	10.96	0.42		0.010	7.5	10.9	0.36		0.556
8	10.8	0.32	0.32	0.013	8	10.72	0.36		0.556
8.5	10.56	0.48	-0.32	0.008	8.5	10.57	0.3		0.667
9	10.4	0.32		0.013	9	10.42	0.3	0.24	0.667
9.5	10.26	0.28		0.014	9.5	10.21	0.42	-0.04	0.476
10	10.09	0.34		0.012	10	10.01	0.4		0.500
10.5	9.88	0.42		0.010	10.5	9.9	0.22		0.909
11	9.58	0.6		0.007	11	9.8	0.2		1.000
11.5	9.1	0.96	0.44	0.004	11.5	9.64	0.32		0.625
12	8.51	1.18	-1.64	0.003	12	9.48	0.32		0.625
12.5	8.33	0.36		0.011	12.5	9.33	0.3		0.667
13	8.2	0.26		0.015	13	9.19	0.28		0.714
13.5	8.08	0.24		0.017	13.5	9.05	0.28		0.714
14	7.98	0.2		0.020	14	8.92	0.26		0.769
14.5	7.87	0.22		0.018	14.5	8.7	0.44		0.455
15	7.76	0.22		0.018	15	8.48	0.44		0.455
15.5	7.66	0.2		0.020	15.5	8.22	0.52		0.385
16	7.5	0.32		0.013	16	7.96	0.52		0.385
16.5	7.35	0.3		0.013	16.5	7.48	0.96		0.208
17	7.04	0.62		0.006	17	7	0.96		0.208
17.5	6.85	0.38		0.011	17.5	6.24	1.52		0.132
18	6.29	1.12	6.12	0.004	18	5.48	1.52	1.68	0.132
18.5	4.2	4.18	-5.28	0.001	18.5	4.3	2.36	-1.12	0.085
19	3.43	1.54		0.003	19	3.4	1.8		0.111
19.5	3.08	0.7		0.006	19.5	2.8	1.2		0.167
20	3	0.16		0.025	20	1.96	1.68		0.119
20.5	2.88	0.24		0.017	20.5	1.4	1.12		0.179
21	2.79	0.18		0.022	21	0.88	1.04		0.192
21.5	2.72	0.14		0.029	21.5				
22	2.7	0.04		0.100	22				

Tabla II.3. Continuación.

Sosa gastada 1:50					Sosa gastada concentrada				
mL ácido H ₂ SO ₄ 0.1N	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta V$ primera derivada	$\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$ segunda derivada	$C'(\Delta V/\Delta\text{pH})$ β	mL ácido H ₂ SO ₄ 2N	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta V$ primera derivada	$\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$ segunda derivada	$C'(\Delta V/\Delta\text{pH})$ β
22.5	2.64	0.12		0.033	22.5				
23	2.59	0.1		0.040	23				
23.5	2.55	0.08		0.050	23.5				
24	2.5	0.1		0.040	24				
24.5	2.45	0.1		0.040	24.5				
25	2.4	0.1		0.040	25				
25.5	2.39	0.02		0.200	25.5				
26	2.38	0.02		0.200	26				
26.5	2.35	0.06		0.067	26.5				
27	2.32	0.06		0.067	27				
27.5	2.28	0.08		0.050	27.5				
28	2.25	0.06		0.067	28				
28.5	2.22	0.06		0.067	28.5				
29	2	0.44		0.009	29				

Curvas de titulación potenciométrica

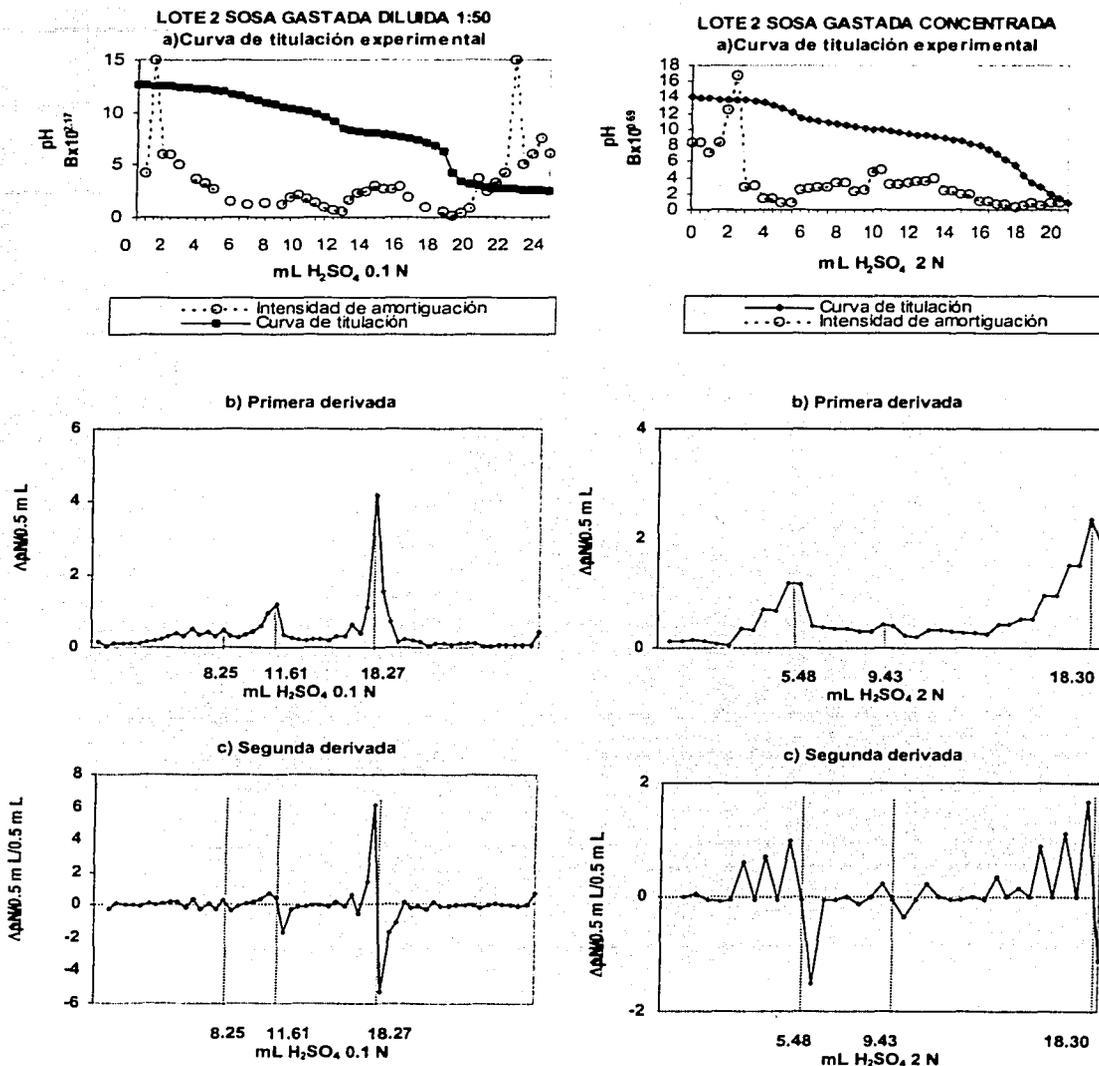


Figura II.2. Curva de titulación potenciométrica ácido-base de sosa gastada, lote 2. a) curva de titulación experimental e intensidad de amortiguación, b) primera curva derivada, c) segunda curva derivada.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGINAL

Tabla II.4. Resultados promedio obtenidos de la curva de titulación potenciométrica ácido-base, de sosa gastada lote 3; primera derivada, segunda derivada e intensidad de amortiguación.

Sosa gastada 1:50					Sosa gastada concentrada				
mL ácido H ₂ SO ₄ 0.1N	pH	$\Delta pH/\Delta V$ primera derivada	$\Delta^2 pH/\Delta V^2$ segunda derivada	$C'(\Delta V/\Delta pH)$ β	mL ácido H ₂ SO ₄ 2N	pH	$\Delta pH/\Delta V$ primera derivada	$\Delta^2 pH/\Delta V^2$ segunda derivada	$C'(\Delta V/\Delta pH)$ β
0	11.21				0	13			
0.5	10.09	2.24	0.04	0.002	0.5	11.54	2.92	0	0.068
1	8.96	2.26	-2.92	0.002	1	10.08	2.92	-2.8	0.068
1.5	8.56	0.8		0.005	1.5	9.32	1.52		0.132
2	8.3	0.52		0.008	2	8.57	1.5		0.133
2.5	8.12	0.36		0.011	2.5	8.31	0.52		0.385
3	7.96	0.32		0.013	3	8.06	0.5		0.400
3.5	7.89	0.14		0.029	3.5	7.95	0.22		0.909
4	7.8	0.18		0.022	4	7.84	0.22		0.909
4.5	7.78	0.04		0.100	4.5	7.74	0.2		1.000
5	7.74	0.08		0.050	5	7.64	0.2		1.000
5.5	7.72	0.04		0.100	5.5	7.59	0.1		2.000
6	7.68	0.08		0.050	6	7.55	0.08		2.500
6.5	7.64	0.08		0.050	6.5	7.51	0.08		2.500
7	7.61	0.06		0.067	7	7.48	0.06		3.333
7.5	7.58	0.06		0.067	7.5	7.44	0.08		2.500
8	7.55	0.06		0.067	8	7.41	0.06		3.333
8.5	7.52	0.06		0.067	8.5	7.38	0.06		3.333
9	7.5	0.04		0.100	9	7.36	0.04		
9.5	7.47	0.06		0.067	9.5	7.31	0.1		
10	7.45	0.04		0.100	10	7.26	0.1		
10.5	7.42	0.06		0.067	10.5	7.24	0.04		5.000
11	7.37	0.1		0.040	11	7.23	0.02		10.000
11.5	7.34	0.06		0.067	11.5	7.2	0.06		3.333
12	7.3	0.08		0.050	12	7.17	0.06		3.333
12.5	7.26	0.08		0.050	12.5	7.11	0.12		1.667
13	7.2	0.12		0.033	13	7.06	0.1		2.000
13.5	7.13	0.14		0.029	13.5	7.03	0.06		3.333
14	7.04	0.18		0.022	14	7	0.06		3.333
14.5	6.95	0.18		0.022	14.5	6.97	0.06		3.333
15	6.91	0.08		0.050	15	6.95	0.04		5.000
15.5	6.85	0.12		0.033	15.5	6.9	0.1		2.000
16	6.79	0.12		0.033	16	6.85	0.1		2.000
16.5	6.71	0.16		0.025	16.5	6.76	0.18		1.111
17	6.61	0.2		0.020	17	6.68	0.16		1.250
17.5	6.49	0.24		0.017	17.5	6.6	0.16		1.250
18	6.32	0.34		0.012	18	6.53	0.14		1.429
18.5	6.08	0.48		0.008	18.5	6.38	0.3		0.667
19	5.59	0.98	6.48	0.004	19	6.23	0.3		0.667
19.5	3.48	4.22	-6.4	0.001	19.5	5.82	0.82		0.244
20	2.97	1.02		0.004	20	5.41	0.82	7.2	0.244
20.5	2.75	0.44		0.009	20.5	3.2	4.42	-0.04	0.045
21	2.61	0.28		0.014	21	1	4.4		0.045
21.5	2.51	0.2		0.020					
22	2.46	0.1		0.040					

Tabla II.4. Continuación...

Sosa gastada 1:50					Sosa gastada concentrada				
mL ácido H ₂ SO ₄ 0.1N	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta V$ primera derivada	$\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$ segunda derivada	$C'(\Delta V/\Delta\text{pH})$ β	mL ácido H ₂ SO ₄ 2N	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta V$ primera derivada	$\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$ segunda derivada	$C'(\Delta V/\Delta\text{pH})$ β
22.5	2.37	0.18		0.022					
23	2.35	0.04		0.100					
23.5	2.29	0.12		0.033					
24	2.24	0.1		0.040					
24.5	2.2	0.08		0.050					
25	2.15	0.1		0.040					
25.5	2.14	0.02		0.200					
26	2.11	0.06		0.067					
26.5	2.08	0.06		0.067					
27	2.06	0.04		0.100					
27.5	2.04	0.04		0.100					
28	2.01	0.06		0.067					
28.5	1.98	0.06		0.067					

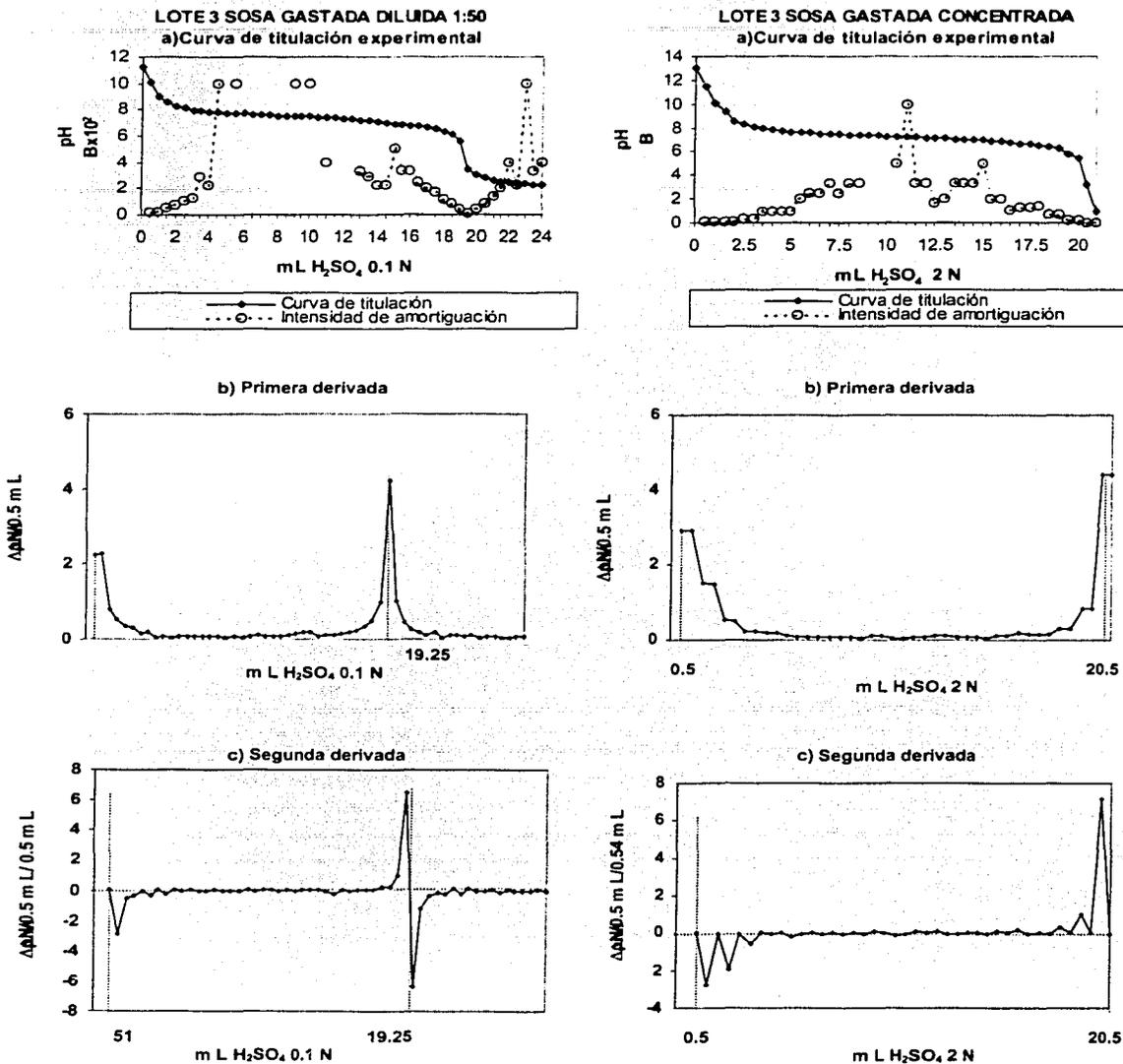


Figura II.2. Curva de titulación potenciométrica ácido-base de sosa gastada, lote 3. a) curva de titulación experimental e intensidad de amortiguación, b) primera curva derivativa, c) segunda curva derivativa.

II.2 Curvas de titulación para la determinación de sulfuros y mercapturos

En las dos primeras columnas de la tabla II.6, II.7 y II.8, se tabulan los datos originales de la titulación potenciométrica para la determinación de sulfuros y mercapturos en sosa gastada. La tercera y cuarta columna son valores calculados que se usan para graficar las curvas de titulación de la primera derivada, $\Delta pH/\Delta V$, y segunda derivada, $\Delta^2 pH/\Delta V^2$, respectivamente.

En la tabla II.5 se muestra el potencial, E, (mV) y el volumen del titulante en el punto final, para la titulación potenciométrica en la determinación de sulfuros y mercapturos de la sosa gastada, tomando como valor final para cada inflexión, el punto donde $\Delta mV/\Delta mL$ es un máximo, es decir donde el cambio en el mV por unidad de titulante agregado es el más grande; calculándose de acuerdo al método matemático que expone Willard (1974):

$$mV \text{ de equivalencia} = (mV_{\delta^+}) + [(mV_{\delta^-} - mV_{\delta^+})(\delta^- / (\delta^- + \delta^+))]$$

$$\text{Volumen de equivalencia} = (V_{\delta^+}) + [(V_{\delta^-} - V_{\delta^+})(\delta^- / (\delta^- + \delta^+))]$$

Donde:

$\delta^- = \Delta^2 mV/\Delta V^2$ positivo, donde $\Delta mV/\Delta mL$ es un máximo.

$\delta^+ = \Delta^2 mV/\Delta V^2$ negativo, donde $\Delta mV/\Delta mL$ es un máximo.

mV_{δ^+} = valor de mV del δ^+ .

mV_{δ^-} = valor de mV del δ^- .

V_{δ^+} = volumen del δ^+ .

V_{δ^-} = volumen del δ^- .

Tabla II.5. Potencial, mV; y volumen de titulante en el punto final de la titulación potenciométrica para la determinación de sulfuros y mercapturos, de la sosa gastada lote 1, lote 2 y lote 3.

Lote	Punto de inflexión	mV_{δ^-}	mV_{δ^+}	δ^-	δ^+	V_{δ^-}	V_{δ^+}	mV_{eq}	V_{eq}
1	1	-650.5	-550	7,650	4,300	2.8	2.9	-614.34	2.84
1	2	-281.9	-227.2	1,580	2,610	3.9	4	-247.83	3.96
2	1	-718.6	-577	12,690	8,340	6.4	6.5	-662.44	6.44
2	2	-507	-352.8	9,110	13,520	7.3	7.4	-414.88	7.36
3	1	-639.1	-454.5	14,810	8,280	34.5	34.6	-572.90	34.54
3	2	-418	-288.3	10,950	9,320	34.7	34.8	-358.36	34.75
3	3	-235.9	-116	8,290	10,010	35.1	35.2	-170.32	35.15

Tabla II.6. Resultados promedio obtenidos de la curva de titulación potenciométrica para la determinación de sulfuros y mercapturos, de la sosa gastada lote 1.

Ag ₂ NO ₃ 0.1 N mL	E mV	$\Delta mV/\Delta V$ primera derivada	$\Delta^2 mV/\Delta V^2$ segunda derivada	Ag ₂ NO ₃ 0.1 N mL	E mV	$\Delta mV/\Delta V$ primera derivada	$\Delta^2 mV/\Delta V^2$ segunda derivada
0	-896			4.1	-160.1	555	
0.1	-895.6	4		4.2	-107.2	529	
0.2	-894.9	7		4.3	-63.2	440	
0.3	-894.3	6		4.4	-43.5	197	
0.4	-893.6	7		4.5	-32.4	111	
0.5	-893	6		4.6	-20.8	116	
0.6	-892.9	1		4.7	-12	88	
0.7	-892.2	7		4.8	-2.5	95	
0.8	-891.2	10		4.9	3.8	63	
0.9	-890.4	8		5	8.1	43	
1	-889.4	10		5.1	12.5	44	
1.1	-888.4	10					
1.2	-887.1	13					
1.3	-885.1	20					
1.4	-884.5	6					
1.5	-883	15					
1.6	-881.4	16					
1.7	-879.5	19					
1.8	-877.5	20					
1.9	-874.5	30					
2	-870.8	37					
2.1	-866.5	43					
2.2	-860.5	60					
2.3	-850.7	98					
2.4	-830	207					
2.5	-800.1	299					
2.6	-755.8	443					
2.7	-708	478					
2.8	-650.5	575	4,300				
2.9	-550	1,005	-7,650				
3	-526	240					
3.1	-515	110					
3.2	-509.1	59					
3.3	-504	51					
3.4	-494	100					
3.5	-478	160					
3.6	-457	210					
3.7	-420	370					
3.8	-364	560					
3.9	-281.9	821	2,610				
4	-215.6	663	-1,580				

Tabla II.7. Resultados promedio obtenidos de la curva de titulación potenciométrica para la determinación de sulfuros y mercapturos, de la sosa gastada lote 2.

Ag ₂ NO ₃ , 0.1 N mL	E mV	$\Delta mV/\Delta V$ primera derivada	$\Delta^2 mV/\Delta V^2$ segunda derivada	Ag ₂ NO ₃ , 0.1 N mL	E mV	$\Delta mV/\Delta V$ primera derivada	$\Delta^2 mV/\Delta V^2$ segunda derivada
0	-899.1			4.3	-893	0	
0.1	-899.1	0		4.4	-892	10	
0.2	-899.1	0		4.5	-892	0	
0.3	-899.1	0		4.6	-892	0	
0.4	-899.1	0		4.7	-892	0	
0.5	-898.5	6		4.8	-892	0	
0.6	-898.5	0		4.9	-891	10	
0.7	-898.5	0		5	-890	10	
0.8	-898.5	0		5.1	-888.8	12	
0.9	-898.5	0		5.2	-887	18	
1	-898	5		5.3	-886	10	
1.1	-898	0		5.4	-883.8	22	
1.2	-898	0		5.5	-882	18	
1.3	-898	0		5.6	-879.6	24	
1.4	-898	0		5.7	-877.4	22	
1.5	-897.4	6		5.8	-873.9	35	
1.6	-897.4	0		5.9	-869.5	44	
1.7	-897.4	0		6	-862.5	70	
1.8	-897.4	0		6.1	-852.4	101	
1.9	-896.5	9		6.2	-830.2	222	
2	-896.5	0		6.3	-776.8	534	
2.1	-896.5	0		6.4	-718.6	582	8,340
2.2	-896.5	0		6.5	-577	1,416	-12,690
2.3	-896.5	0		6.6	-562.3	147	
2.4	-895.6	9		6.7	-558.5	38	
2.5	-895.6	0		6.8	-553.5	50	
2.6	-895.6	0		6.9	-548.9	46	
2.7	-895.6	0		7	-543.8	51	
2.8	-895.6	0		7.1	-539.4	44	
2.9	-895	6		7.2	-526	134	
3	-895	0		7.3	-507	190	13,520
3.1	-895	0		7.4	-352.8	1,542	-9,110
3.2	-895	0		7.5	-289.7	631	
3.3	-895	0		7.6	-235.5	542	
3.4	-894	10		7.7	-182	535	
3.5	-894	0		7.8	-132.4	496	
3.6	-894	0		7.9	-99.3	331	
3.7	-894	0		8	-82.1	172	
3.8	-894	0		8.1	-70.5	116	
3.9	-893	10		8.2	-62.7	78	
4	-893	0		8.3	-55.2	75	
4.1	-893	0		8.4	-49.5	57	
4.2	-893	0		8.5	-44.8	47	

Tabla II.8. Resultados promedio obtenidos de la curva de titulación potenciométrica para la determinación de sulfuros y mercapturos, de la sosa gastada lote 3.

Ag ₂ NO ₃ 0.1 N mL	E mV	$\Delta mV/\Delta V$ primera derivada	$\Delta^2 mV/\Delta V^2$ segunda derivada	Ag ₂ NO ₃ 0.1 N mL	E mV	$\Delta mV/\Delta V$ primera derivada	$\Delta^2 mV/\Delta V^2$ segunda derivada
0	-939.1			4.3	-932.3	0	
0.1	-937.8	13		4.4	-932.3	0	
0.2	-936.7	11		4.5	-931.5	8	
0.3	-936.3	4		4.6	-931.5	0	
0.4	-936.2	1		4.7	-931.5	0	
0.5	-935.2	10		4.8	-931.5	0	
0.6	-935.2	0		4.9	-931.5	0	
0.7	-935.2	0		5	-931.5	0	
0.8	-935.2	0		5.1	-931.5	0	
0.9	-935.2	0		5.2	-931.5	0	
1	-934.5	7		5.3	-931.5	0	
1.1	-934.5	0		5.4	-931.5	0	
1.2	-934.5	0		5.5	-930.8	7	
1.3	-934.5	0		5.6	-930.8	0	
1.4	-934.5	0		5.7	-930.8	0	
1.5	-934.3	2		5.8	-930.8	0	
1.6	-934.3	0		5.9	-930.8	0	
1.7	-934.3	0		6	-930.8	0	
1.8	-934.3	0		6.1	-930.8	0	
1.9	-934.3	0		6.2	-930.8	0	
2	-934.3	0		6.3	-930.8	0	
2.1	-934.3	0		6.4	-930.8	0	
2.2	-934.3	0		6.5	-930.2	6	
2.3	-934.3	0		6.6	-930.2	0	
2.4	-934.3	0		6.7	-930.2	0	
2.5	-933.4	9		6.8	-930.2	0	
2.6	-933.4	0		6.9	-930.2	0	
2.7	-933.4	0		7	-930.2	0	
2.8	-933.4	0		7.1	-930.2	0	
2.9	-933.4	0		7.2	-930.2	0	
3	-933.4	0		7.3	-930.2	0	
3.1	-933.4	0		7.4	-930.2	0	
3.2	-933.4	0		7.5	-929.4	8	
3.3	-933.4	0		7.6	-929.4	0	
3.4	-933.4	0		7.7	-929.4	0	
3.5	-932.3	11		7.8	-929.4	0	
3.6	-932.3	0		7.9	-929.4	0	
3.7	-932.3	0		8	-929.4	0	
3.8	-932.3	0		8.1	-929.4	0	
3.9	-932.3	0		8.2	-929.4	0	
4	-932.3	0		8.3	-929.4	0	
4.1	-932.3	0		8.4	-929.4	0	
4.2	-932.3	0		8.5	-929.4	0	

Tabla II.8.Continuación...

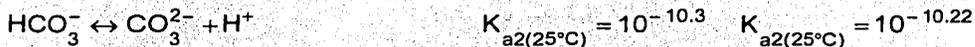
Ag ₂ NO ₃ 0.1 N mL	E mV	$\Delta mV/\Delta V$ primera derivada	$\Delta^2 mV/\Delta V^2$ segunda derivada	Ag ₂ NO ₃ 0.1 N mL	E mV	$\Delta mV/\Delta V$ primera derivada	$\Delta^2 mV/\Delta V^2$ segunda derivada
8.6	-929.4	0		33.9	-899.3	4	
8.7	-929.4	0		34	-899.1	2	
8.8	-929.4	0		34.1	-883	161	
8.9	-929.4	0		34.2	-860	230	
9	-929.4	0		34.3	-833.5	265	
9.1	-929.4	0		34.4	-740.9	926	
9.2	-929.4	0		34.5	-639.1	1,018	8,280
9.3	-929.4	0		34.6	-454.5	1,846	-14,810
9.4	-929.4	0		34.7	-418	365	9,320
9.5	-928.1	13		34.8	-288.3	1,297	-10,950
9.6	-928.1	0		34.9	-268.1	202	
9.7	-928.1	0		35	-255.7	124	
9.8	-928.1	0		35.1	-235.9	198	10,010
9.9	-928.1	0		35.2	-116	1,199	-8,290
10	-928.1	0		35.3	-79	370	
10.5	-927.5	1.2		35.4	-59.5	195	
11.5	-926.7	0.8		35.5	-48	115	
12.5	-926.3	0.4		35.6	-46	20	
13.5	-925.4	0.9		35.7	-44.5	15	
14	-925.4	0		35.8	-42.8	17	
14.5	-924.9	1		35.9	-40	28	
15	-924.9	0		36	-37.5	25	
15.5	-924.1	1.6		36.1	-33.5	40	
16	-924.1	0		36.2	-28	55	
16.5	-923.6	1		36.3	-26.1	19	
17	-923.6	0		36.4	-22.6	35	
17.5	-922.8	1.6		36.5	-19.7	29	
18.5	-921.9	0.9		36.6	-16.8	29	
19.5	-921	0.9		36.7	-13.8	30	
20	-921	0		36.8	-11	28	
20.5	-920	2		36.9	-7.6	34	
21.5	-919.1	0.9		37	-6.5	-11	
23.5	-917.1	1		37.1	-4.8	17	
24.5	-916.1	1		37.2	-3.2	16	
25.5	-915	1.1					
26.5	-913.9	1.1					
27.6	-912.6	1.2					
28.5	-911.2	1.6					
29.5	-909.5	1.7					
30.5	-908	1.5					
31.5	-905.9	2.1					
32.8	-903	2.2					
33.8	-899.7	3.3					

ANEXO III EQUILIBRIOS QUIMICOS

A continuación se describen los equilibrios químicos que intervienen en el proceso de neutralización de sosa gastada.

III.1 Estudio del sistema carbonatos

Para conocer el comportamiento del sistema carbonatos en disolución, se consideran los siguientes equilibrios con sus respectivas constantes (Rojas y Ramírez, 1993):



A partir de los equilibrios anteriores se obtienen los DZP a 25 °C (Diagramas de Zonas de predominio Unidimensionales) mostrados en la figura III.1.

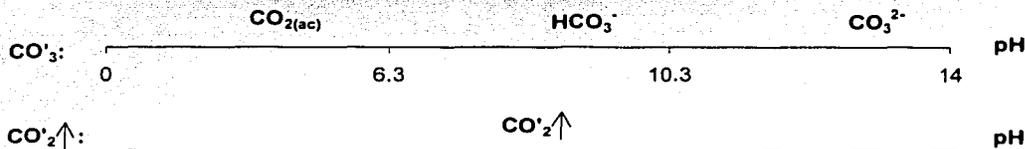
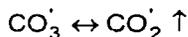


Figura III.1. Diagrama de Zonas de Predominio Unidimensionales para el sistema carbonatos, a 25 °C. (Rojas y Ramírez, 1993).

Tomando los equilibrios representativos del equilibrio generalizado:



En los intervalos correspondientes de pH (tabla III.1), se obtiene el DEP (Diagrama de Existencia Predominio) pCO_3/pH (figura III.2), a temperatura de 25°. Para construir el DEP a la temperatura de reacción (40 °C) se sigue la misma metodología.

Tabla III.1. Equilibrios representativos para el sistema carbonatos en función del pH, a 25 °C y a 40 °C.

Temperatura °C	Intervalo	pCO ₃ '	Equilibrios representativos
25	pH ≤ 6.3	5	CO ₃ ' ↔ CO ₂ ↑
40	pH ≤ 6.3	5.14	CO ₂ ↔ CO ₂ ↑
25	6.3 ≤ pH ≤ 10.3	11.3-pH	HCO ₃ ' + H ⁺ ↔ CO ₂ ↑ + H ₂ O
40	6.3 ≤ pH ≤ 10.22	11.44-pH	
25	10.3 ≤ pH	21.6-2pH	CO ₃ ²⁻ + 2H ⁺ ↔ CO ₂ ↑ + H ₂ O
40	10.22 ≤ pH	21.66-2pH	

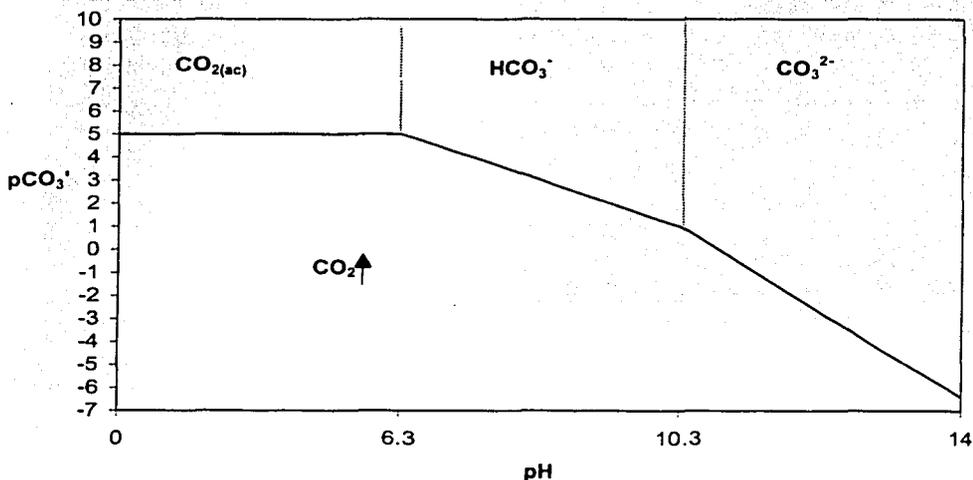


Figura III.2. Diagrama de Existencia Predominio del sistema carbonatos a 25 °C. (Basándose en la metodología de Rojas y Ramírez, 1993).

De la figura III.2 se observa que en un medio ácido (pH < 6.3) el pCO₃'=5; si la presión de CO₂ la impone la atmósfera, en un sistema abierta a ella; suponiendo que los equilibrios de hidratación y deshidratación del CO₂ son rápidos (aunque esto no necesariamente es cierto).

III.2 Estudio del sistema sulfuros

Para conocer el comportamiento del sistema sulfuros en disolución, se consideran los siguientes equilibrios con sus respectivas constantes (Rojas y Ramírez, 1993):



A partir de los equilibrios anteriores se obtienen los DZP (Diagramas de Zonas de predominio Unidimensionales) mostrados en la figura III.3

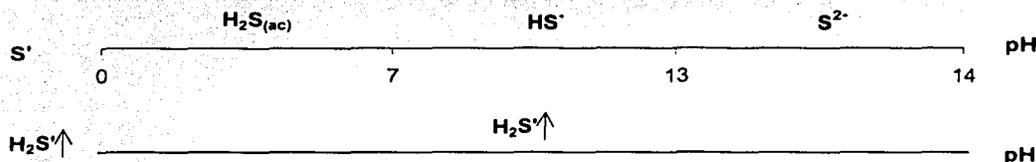
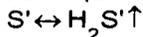


Figura III.3. Diagrama de Zonas de Predominio Unidimensionales para el sistema sulfuros a 25 °C. (Rojas y Ramírez, 1993).

Tomando los equilibrios representativos del equilibrio generalizado:



En los intervalos correspondientes de pH (tabla III.2), se obtiene el DEP (Diagrama de Existencia Predominio) pS'/pH (figura III.4), a 25 °C, siguiendo la misma metodología para construir el DEP a la temperatura de reacción (40°C).

Tabla III.2. Equilibrios representativos para el sistema sulfuros en función del pH, a 25 °C y a 40 °C.

Temperatura °C	Intervalo	pS'	Equilibrios representativos S' ↔ H ₂ S'↑
25	pH ≤ 7	1	H ₂ S ↔ H ₂ S'↑
40	pH ≤ 6.81	1.16	
25	7 ≤ pH ≤ 13	8-pH	HS ⁻ + H ⁺ ↔ H ₂ S'↑
40	6.81 ≤ pH ≤ 12.32	7.97-pH	
25	13 ≤ pH	21-pH	S ²⁻ + 2H ⁺ ↔ H ₂ S'↑
40	12.32 ≤ pH	20.29-pH	

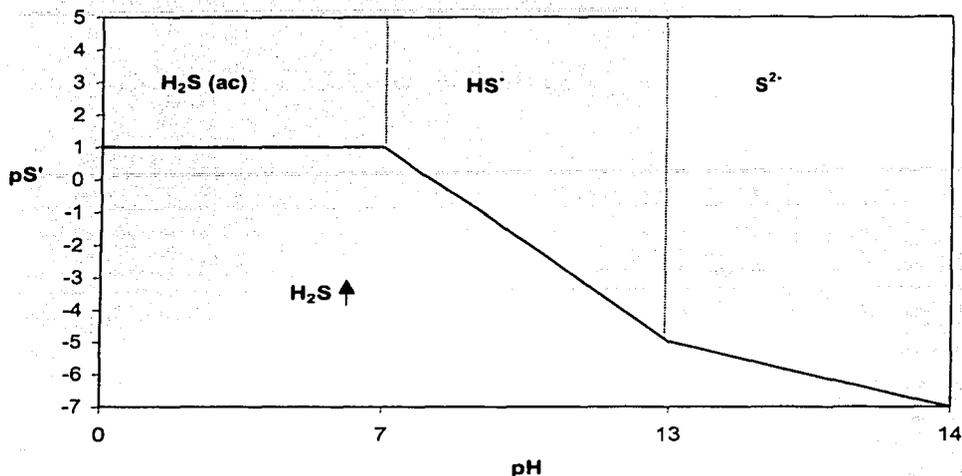


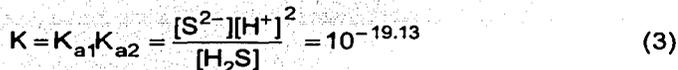
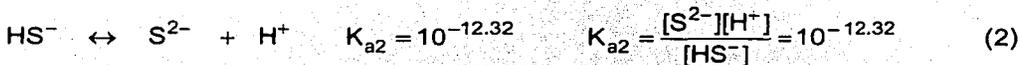
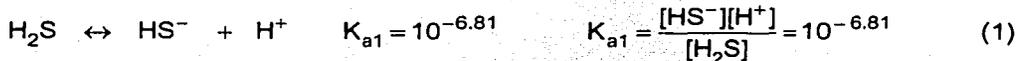
Figura III.4. Diagrama de Existencia Predominio del sistema sulfuros a 25 °C. (Rojas y Ramírez, 1993).

De la figura III.4 se observa que en un medio ácido (pH < 7), se produce H₂S, el cual se desprende hasta equilibrarse con la presión atmosférica y un pS'≈1.

III.3 Solubilidad condicional para sulfuros

Cuando el pH disminuye, el S²⁻ tiende a desaparecer para dar HS⁻ y luego H₂S:

El equilibrio del sulfuro de hidrógeno está marcadamente influenciado por la concentración de ion hidrógeno en la disolución (Charlot, 1983), que a la temperatura de reacción de neutralización (40°C), tenemos que:



A condiciones de saturación, se tiene que a valores de pH menores de 6.81 $[H_2S]=10^{-1.16}$:

$$\frac{[S^{2-}][H^+]^2}{[10^{-1.16}]} = 10^{-19.13} \quad (4) \quad [S^{2-}][H^+]^2 = 10^{-20.29} \quad (5)$$

Despejando $[S^{2-}]$ de (5):

$$[S^{2-}] = \frac{10^{-20.29}}{[H^+]^2} \quad (6)$$

El producto de solubilidad esta dado por :

$$[S^{2-}][M^{2+}] = K_{ps} \quad (7)$$

Despejando $[S^{2-}]$ de (7):

$$[S^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[M^{2+}]} \quad (8)$$

Sustituyendo $[S^{2-}]$ (8) en (6):

$$\frac{K_{ps}}{[M^{2+}]} = \frac{10^{-20.29}}{[H^+]^2} \quad (9)$$

Despejando $[H^+]$ de (9) para obtener el pH de precipitación:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-20.29}[M^{2+}]}{K_{ps}}} \quad (10)$$

Despejando $[M^{2+}]$ de (9); queda la solubilidad del sulfuro en función del pH:

$$[M^{2+}] = \frac{K_{ps}[H^+]^2}{10^{-20.29}} \quad (11)$$

ANEXO IV ANALISIS ESTADISTICO

A continuación se describen los parámetros estadísticos que se calcularon para el análisis de resultados obtenidos del análisis de la sosa gastada lote 1, lote 2 y lote 3; neutralizada a pH 7, 5 y 3.

IV.1. Medidas de tendencia central. (Castellanos, 1996)

IV.1.1. Media

Es una medida de tendencia central, que se refiere al tamaño promedio de los valores de la muestra, la fórmula para su cálculo se describe a continuación, y los resultados con detalle se listan en la tabla IV.1:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n X_j$$

IV.2. Medidas de dispersión.

IV.2.1. Varianza

Es una medida de dispersión, que evalúa el esparcimiento de una muestra, al igual que la desviación estándar de la muestra, que se refiere a la raíz cuadrada de la muestra (tabla IV.2):

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (X_j - \bar{X})^2$$

$$S = \sqrt{S^2}$$

IV.2.2. Coeficiente de variación

Es una medida de variación relativa, el cual expresa a la desviación estándar como un porcentaje de la media. La fórmula está dada por:

$$C.V. = \frac{S}{\bar{x}} (100)$$

IV.2.3. Rango

El recorrido es la diferencia entre el valor menor y el mayor en un conjunto de observaciones. Si se denota el recorrido por R, el valor mayor por X_L y el menor X_S , el recorrido se calcula como sigue:

$$R = X_L - X_S$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV.3. Prueba de hipótesis. (Kreyszing, 1979)

La tabla IV.3, muestra los resultados obtenidos de las pruebas de hipótesis F y T realizadas para la sosa gastada, lote 1, lote 2 y lote 3.

IV.3.1. Prueba F

La prueba F muestra como probar la hipótesis de que dos distribuciones normales tienen la misma variancia. Esta prueba es de importancia práctica por que la variancia puede aparecer como medida de uniformidad y calidad. Suponiendo que los valores obtenidos de cada determinación realizada por triplicado a pH inicial, 7, 5 y 3 respectivamente, siguen una distribución normal, se probará la hipótesis H_0 y como alternativa H_1 .

$$H_0 : S^2_{pH=Inicial} = S^2_{pH=7}$$

$$H_0 : S^2_{pH=7} = S^2_{pH=5}$$

$$H_0 : S^2_{pH=5} = S^2_{pH=3}$$

$$H_1 : S^2_{pH=Inicial} \neq S^2_{pH=7}$$

$$H_1 : S^2_{pH=7} \neq S^2_{pH=5}$$

$$H_1 : S^2_{pH=5} \neq S^2_{pH=3}$$

1. Calcular la variancia S_x^2 .
2. Elegir el nivel de significancia: $\alpha=5\%$
3. Determinar los grados de libertad, donde:
 $n = n_{pH=Inicial} = n_{pH=7} = n_{pH=5} = n_{pH=3} = 3$ (n =número de eventos repetidos)
 $v = n - 1 = g \cdot l$
 $v = 3 - 1 = 2$
4. De la tabla de distribución F con (2,2) grados de libertad, y 95 % de confianza, $F=19$.
5. Calcular A:

$$A = \frac{S^2 \text{Varianza mayor}}{S^2 \text{Varianza menor}}$$
6. Si $A \leq F$, se acepta la hipótesis H_0 .
7. Si $A > F$, se rechaza la hipótesis H_0 .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV.3.2. Prueba T

La prueba T, es una prueba de dos poblaciones, que consiste en probar si las medias de dos variables aleatorias normales son iguales o no, suponiendo que las variancias son iguales (prueba F). En esta prueba son necesarios dos muestras, una de cada población, en este caso, una muestra corresponde a los parámetros determinados a pH_x y la otra muestra a pH_y , respectivamente, por lo tanto las pruebas de hipótesis H_0 y H_1 a probar son:

$$H_0 : S_{pH=inicial}^2 = S_{pH=7}^2$$

$$H_0 : S_{pH=7}^2 = S_{pH=5}^2$$

$$H_0 : S_{pH=5}^2 = S_{pH=3}^2$$

$$H_1 : S_{pH=inicial}^2 \neq S_{pH=7}^2$$

$$H_1 : S_{pH=7}^2 \neq S_{pH=5}^2$$

$$H_1 : S_{pH=5}^2 \neq S_{pH=3}^2$$

1. Calcular la variancia S_x^2 .
2. Calcular las medias de la muestra (promedio).
3. Elegir el nivel de significancia: $\alpha=5\%$
4. Determinar c a partir de la ecuación: $c=1-(\alpha/2)$, por lo tanto $c=0.975$
5. Determinar los grados de libertad, donde:

$$n=n_{pH=inicial}=n_{pH=7}=n_{pH=5}=n_{pH=3}=3 \quad (n=\text{número de eventos repetidos})$$

$$v = n_{pHx} + n_{pHy} - 2 = g \cdot l$$

$$v = 3 + 3 - 2 = 4$$

6. De la tabla de distribución t con $c=0.975$, 4 grados de libertad y 95 % de confianza, $T=2.78$
7. Calcular B:

$$t = \frac{\bar{X}_{pH=x} - \bar{X}_{pH=y}}{\sqrt{\frac{(n-1)S_{pH=x}^2 + (n-1)S_{pH=y}^2}{n_{pH=x} + n_{pH=y} - 2} \left(\frac{1}{n_{pH=x}} + \frac{1}{n_{pH=y}} \right)}} = B$$

8. Si $B \leq T$, se acepta la hipótesis H_0 .
9. Si $B > T$, se rechaza la hipótesis H_0 .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla IV.1. Resultados por evento y promedio de sulfuros, mercapturos, sulfatos y DQO, de la sosa gastada neutralizada a pH 7, 5 y 3; lote 1, lote 2 y lote 3.

mg/kg	pH inicial				pH=7			
	Evento (n)			Promedio	Evento (n)			Promedio
	1	2	3		1	2	3	
LOTE 1								
S ²⁻	11,380	11,402	11,568	11,450	4,563	4,616	4,536	4,571
RSH	832	810	827	823	500	491	589	526
Sulfatos	0	0	0	0	128,438	123,893	125,402	125,910
DQOT	509,235	550,169	494,167	517,857	209,643	192,500	203,750	201,964
LOTE 2								
S ²⁻	21,564	23,215	23,795	22,858	8,694	8,117	8,784	8,455
RSH	801	830	916	849	667	586	450	562
Sulfatos	0	0	0	0	256,638	220,113	235,509	226,625
DQOT	595,221	628,417	630,416	618,018	217,568	266,396	202,036	235,300
LOTE3								
S ²⁻	52,206	52,868	51,226	52,100	18,000	18,080	18,616	18,232
RSH	917	972	985	958	643	688	625	651
Sulfatos	0	0	0	0	186,964	201,429	174,911	187,767
DQOT	329,557	334,681	294,688	319,642	126,446	102,991	115,777	115,071

Tabla IV.1. Continuación...

mg/kg	pH=5				pH=3			
	Evento (n)			Promedio	Evento (n)			Promedio
	1	2	3		1	2	3	
LOTE1								
S ²⁻	1,063	1,009	1,009	1,036	563	580	571	571
RSH	188	143	179	171	79	86	81	82
Sulfatos	147,071	143,866	149,500	148,135	156,571	151,054	148,295	151,973
DQO	77,857	81,607	73,571	78,378	38,571	45,625	40,089	41,428
LOTE2								
S ²⁻	1,174	1,777	1,893	1,614	793	1,020	956	914
RSH	126	234	153	171	97	105	79	92
Sulfatos	281,532	292,432	266,306	280,090	264,982	294,072	290,270	280,580
DQO	89,748	119,243	124,739	111,243	63,261	73,360	67,324	67,375
LOTE3								
S ²⁻	5,321	5,036	5,259	5,252	1,714	2,366	2,161	2,080
RSH	152	214	170	180	79	84	94	85
Sulfatos	240,179	266,964	245,536	253,153	264,250	285,821	257,304	269,125
DQO	49,518	46,813	37,920	45,153	29,616	23,411	33,277	28,767

Tabla IV.2. Cálculo de la varianza (S^2) de los parámetros medidos a valor de pH inicial, pH=7, pH=5 y pH=3, para la sosa gastada lote 1, lote 2 y lote 3.

Parámetro	$S^2_{PH=INICIAL}$	$S^2_{PH=7}$	$S^2_{PH=5}$	$S^2_{PH=3}$
LOTE1				
S^2	10,564	1,674	957	80
RSH	133	2,950	558	10
Sulfatos	0	5,357,701	7,985,571	17,760,603
DQO	839,810,164	75,860,969	16,167,092	13,783,482
LOTE2				
S^2	1,339,927	130,834	148,934	13,704
RSH	3,577	11,931	3,165	169
Sulfatos	0	336,261,418	172,201,932	250,030,760
DQO	390,776,407	1,127,956,497	354,092,363	25,822,336
LOTE3				
S^2	682,468	112,165	22,561	111,049
RSH	1,303	1,036	1,036	53
Sulfatos	0	176,283,482	200,892,857	221,141,263
DQO	473,590,431	137,911,591	36,820,073	24,874,442

Tabla IV.3. Prueba F y prueba T, de los parámetros medidos a valor de pH inicial, pH=7, pH=5 y pH=3, para la sosa gastada; lote 1, lote 2 y lote 3.

Parámetro	PRUEBA F: $A \leq 19$ Aceptar $A > 19$ Rechazar H_0 PRUEBA T: $-2.78 \leq B \leq 2.78$ Aceptar H_0 (A): aceptar. (R): rechazar.					
	pH inicial a pH=7		pH=7 a pH=5		pH=5 a pH=3	
	A calculada	B calculada	A calculada	B calculada	A calculada	B calculada
LOTE1						
S^2	6.31 A	107.70 R	1.75 A	119.70 R	12.00 A	24.50 R
RSH	0.05 A	9.24 R	5.29 A	10.44 R	53.85 R	6.36 R
Sulfatos	0.00 A	-94.22 R	0.67 A	-9.91 R	0.45 A	-1.76 A
DQO	11.07 A	18.08 R	4.69 A	22.44 R	1.17 A	11.47 R
LOTE 2						
S^2	10.24 A	20.46 R	0.88 A	22.65 R	10.87 A	2.97 R
RSH	0.30 A	3.91 R	3.77 A	5.59 R	18.75 A	2.32 A
Sulfatos	0.00 A	-22.43 R	1.95 A	-3.28 R	0.69 A	-0.25 A
DQO	0.35 A	17.30 R	3.19 A	5.28 R	13.71 A	3.84 R
LOTE 3						
S^2	6.08 A	65.81 R	4.97 A	61.47 R	0.20 A	14.81 R
RSH	1.26 A	10.97 R	1.00 A	18.00 R	19.40 R	4.87 R
Sulfatos	0.00 A	-24.49 R	0.88 A	-5.63 R	0.91 A	-1.54 A
DQO	3.43 A	14.33 R	3.75 A	9.21 R	1.48 A	3.52 R

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN