



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**REMOCIÓN DE SULFUROS DE
AGUA AMARGA REAL DE
REFINERÍA POR UN PROCESO
DE OXIDACIÓN QUÍMICA**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

ERICK SÁNCHEZ CÁRDENAS



MEXICO D.F.

2012



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: MARÍA RAFAELA GUTIÉRREZ LARA

VOCAL: Profesor: AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

SECRETARIO: Profesor: MARTÍN RIVERA TOLEDO

1er. SUPLENTE: Profesor: ALFONSO DURÁN MORENO

2° SUPLENTE: Profesor: ELISA FABILA MONTOYA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 301 CONJUNTO "E" FACULTAD DE QUÍMICA UNAM

ASESOR:

M. EN I. MARÍA RAFAELA GUTIÉRREZ LARA

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. EN. I. SERGIO ADRÍAN GARCÍA GONZÁLEZ

SUSTENTANTE:

ERICK SÁNCHEZ CÁRDENAS

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

HIPÓTESIS

1. ANTECEDENTES

1.1 AGUA AMARGA.....	1
1.2 ORIGEN DE LAS AGUAS AMARGAS.....	1
1.2.1 PLANTAS DE DESTILACIÓN COMBINADA.....	2
1.2.2 PLANTAS HIDRODESULFURADORAS.....	2
1.3 DESORCIÓN DE AGUAS AMARGAS.....	3
1.4 SULFURO DE HIDRÓGENO.....	6
1.4.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS SULFUROS.....	7
1.4.2 REACCIONES DEL SULFURO CON EL OZONO.....	10
1.5 TRATAMIENTO DE LAS AGUAS AMARGAS.....	12
1.5.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	13
1.5.1.1 PERÓXIDO DE HIDRÓGENO / OZONO.....	15
1.5.1.2 PROCESOS OZONO / UV	15
1.5.1.3 PERÓXIDO DE HIDRÓGENO / Fe ²⁺	16
1.5.1.4 TRATAMIENTO CON HAZ DE ELECTRONES.....	17
1.6. OZONO.....	18
1.6.1 REACTIVIDAD DEL OZONO.....	22

1.6.2 REACCIÓN DEL OZONO CON COMPUESTOS.....	26
1.6.3 PRODUCCIÓN DE OZONO.....	28
1.6.4 DESTRUCCIÓN DEL OZONO RESIDUAL.....	33
1.6.5 CUANTIFICACIÓN DEL OZONO.....	33
1.6.6 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL OZONO.....	35
2. METODOLOGÍA.....	37
2.1 DIAGRAMA DE BLOQUES EXPERIMENTAL.....	37
2.2 CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE REAL.....	40
2.3 TRATAMIENTO DE OZONACIÓN.....	40
2.3.1 PRUEBA EN REACTOR SEMICONTINUO.....	40
2.3.2 PRUEBA EN COLUMNA.....	43
3. RESULTADOS.....	45
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA AMARGA.....	45
3.2 PRUEBAS EN EL REACTOR SEMICONTINUO.....	46
3.3 PRUEBAS EN COLUMNA.....	48
3.3.1 DQO.....	48
3.3.2 FENOLES.....	48
3.3.3 NITRÓGENO AMONICAL.....	49
3.3.4 SULFUROS Y SULFATOS.....	49
3.3.4.1 COMPORTAMIENTO CINÉTICO.....	51

4. CONCLUSIONES.....	57
5. BIBLIOGRAFÍA.....	59
6. ANEXO	
DETERMINACIÓN DQO.....	65
DETERMINACIÓN FENOLES.....	69
DETERMINACIÓN SULFUROS.....	71
DETERMINACIÓN SULFATOS.....	73
CUANTIFICACIÓN DE OZONO	75
CURVA DE CALIBRACIÓN OZONADOR.....	77
EQUIPO.....	78

ÍNDICE FIGURAS

FIG.1 Diagrama del proceso de desorción de aguas amargas.....	5
FIG 2. Distribución de especies del Sulfuro de Hidrógeno.....	8
FIG 3. Proporción del H ₂ S y HS ⁻	10
FIG 4. Molécula de Ozono	18
FIG 5. Estructura resonante del Ozono.....	22
FIG 6. Cicloadición dipolar del ozono	23
FIG 7. Reacción electrofílica con compuestos aromáticos.....	23
FIG 8. Mecanismos de reacción del ozono.....	24
FIG 9. Esquema de reacción con compuestos orgánicos e inorgánicos.....	26
FIG 10. Generador básico de ozono	30
FIG 11. Difusores de burbuja.....	32
FIG 12. Diagrama de bloques experimentación.....	39
FIG 13. Esquema experimental reactor semicontinuo.....	42
FIG 14. Esquema experimental en columna.....	44
FIG. 15 Mecanismo de acción del ozono sobre el NH ₃	49
FIG. 16 Tipos de Reacciones.....	52
FIG 17. Diagrama determinación DQO.....	68
FIG. 18 Generador de ozono.....	79
FIG. 19 Sistema de ozonación reactor semicontinuo.....	79
FIG. 20 Lavador de gases y columna empacada.....	80

ÍNDICE TABLAS

TABLA 1. Fuentes de agua amarga.....	1
TABLA 2. Contaminantes presentes en las corrientes de A. Amarga.....	3
TABLA 3. Toxicidad del H ₂ S.....	6
TABLA 4. Propiedades del H ₂ S.....	9
TABLA 5. Constantes de reacción para las especies del H ₂ S.....	11
TABLA 6. Tipos de tratamiento de aguas residuales.....	13
TABLA 7. Propiedades físicas del ozono.....	20
TABLA 8. Potencial de oxidación del ozono.....	20
TABLA 9. Solubilidad del ozono en agua.....	21
TABLA 10. Reacción del ozono con compuestos inorgánicos.....	28
TABLA 11. Métodos de generación de ozono.....	29
TABLA 12. Materiales en contacto con el ozono.....	32
TABLA 13. Técnicas utilizadas para la caracterización del efluente.....	40
TABLA 14. Condiciones de reacción prueba reactor semicontinuo.....	42
TABLA 15. Resumen de las condiciones de reacción utilizadas.....	44
TABLA 16. Caracterización del agua amarga.....	45
TABLA 17. Resultados pruebas en reactor semicontinuo.....	46
TABLA 18. Remociones para la prueba en reactor semicontinuo.....	47
TABLA 19. Valores de DQO y % de remoción.....	47

TABLA 20. Concentración inicial y final de sulfuros y sulfatos.....	48
TABLA 21. Resultados promedio en columna.....	49
TABLA 22. Valores para realizar curva de calibración DQO.....	66

ÍNDICE DE GRÁFICAS

GRAFICA 1. Concentración vs tiempo Sulfatos y sulfuros.....	50
GRAFICA 2. Disminuciones por hora de los contaminantes.....	51
GRAFICA 3. Comportamiento cinético.....	53
GRAFICA 4. Curva calibración DQO.....	69
GRAFICA 5. Curva calibración Fenoles.....	71
GRAFICA 6. Curva calibración Sulfatos.....	75
GRAFICA 7. Curva calibración Ozonador.....	78



INTRODUCCIÓN

El procesamiento de las aguas amargas o aguas ácidas ha tomado importancia creciente desde hace algunas décadas, debido a que día a día la normatividad ambiental cada vez es más estricta en lo que se refiere a la especificación del agua residual, cuando esta se envía hacia aguas públicas como disposición final, (Texta, J., Nuñez I., Miyamoto Y., 2001)

El agua es uno de los principales constituyentes dentro de los procesos tanto naturales como industriales, es un poderoso solvente, y como tal, un vehículo de transferencia de una amplísima gama de compuestos orgánicos e inorgánicos solubles. A su vez, las propiedades termodinámicas del agua la transforman en un excelente agente térmico para transportar energía calórica de una parte a otra del proceso.

El uso doméstico e industrial de agua resulta en la generación de residuos líquidos, cuya composición y volumen dependen del tipo de uso, de la naturaleza de los procesos, del nivel tecnológico, de los materiales utilizados y de la gestión de producción.

El agua amarga es un efluente que proviene de los procesos de refinación del crudo, como la destilación combinada, la hidrosulfuración de naftas, turbosina, diesel y gasóleos. El craqueo catalítico fluidizado o craqueo térmico, así como la coquización retardada y la reducción de viscosidad. Por ejemplo las aguas amargas son un subproducto de las plantas hidrosulfuradoras y que están constituidas por el agua que arrastran estas fracciones a partir de las plantas de destilación atmosférica, del vapor que se inyecta como medio de agotamiento y del agua que normalmente se le inyecta a las plantas hidrosulfuradoras como agua de lavado cuya finalidad es barrer y eliminar básicamente sales de amonio y sulfuros. El contenido de H_2S y fenoles en estas aguas amargas llegan a tener 10,000 ppm y 7,500 ppm en peso respectivamente (Texta et. al, 2001). Es por ello que no es recomendable que sean eliminadas en cuerpos receptores de agua sin un tratamiento previo.



De manera natural el H_2S se encuentra en estado gaseoso y no posee coloración alguna, es más pesado que el aire y tiene olor fétido, su bajo peso molecular le permite escapar de solución y pasar a la atmósfera, es altamente tóxico y puede causar desde dolores de cabeza, mareos hasta la muerte. A una concentración de 0.001 ppm es detectable y a 2000 ppm es letal. Dentro de la industria petroquímica se cuenta con plantas de tratamiento para agua amarga por venteo (air stripping) sin embargo estas no remueven totalmente los contaminantes. (Texta et. al, 2001)

Una opción para el tratamiento de este tipo de efluentes son los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) los cuales involucran la formación de radicales hidroxilo ($OH\cdot$), en el cual podemos considerar el uso del ozono en medio alcalino como un POA, ya que se utiliza la vía radical donde se promueve descomposición del ozono en el agua. El ozono es un gas altamente reactivo de color azul pálido constituido por tres átomos de oxígeno, a nivel industrial y laboratorio, comúnmente se forma por descarga eléctrica. Debido a su reactividad el tiempo de contacto al utilizarlo en tratamiento de aguas residuales es corto y puede eliminar problemas como el color, olor, Demanda Química de Oxígeno (DQO) y contaminantes orgánicos (Compuestos fenólicos y materia orgánica natural) e inorgánicos (NH_3 , S^{2-} , Fe^{2+}) ya sea en efluentes domésticos o industriales. (Rodríguez, 2003)

En el presente trabajo se aplicó un proceso de oxidación con ozono el cual permitió transformar los contaminantes contenidos en las aguas amargas y disminuir la demanda química de oxígeno (DQO), y a su vez se revisaron los aspectos básicos del ozono y su aplicación en el tratamiento de aguas residuales industriales.



OBJETIVOS

Objetivo general

- Evaluar la remoción química de sulfuros de un agua amarga real de Refinería al aplicar un proceso de oxidación química avanzada con ozono.

Objetivos particulares

- Realizar una búsqueda bibliográfica acerca de los procesos de oxidación.
- Determinar los parámetros fisicoquímicos (sulfuros, DQO, Fenoles, Nitrógeno Amoniacal y Sulfatos), mediante técnicas analíticas empleadas en el agua amarga real y posteriormente al agua tratada.
- Realizar pruebas experimentales de oxidación química en un reactor semicontinuo para establecer las condiciones de operación adecuadas tales como: Dosis de ozono, pH y tiempo de reacción.
- Realizar pruebas en una columna empacada con anillo raschig para determinar la remoción de los contaminantes presentes en el agua amarga real.
- Evaluar la aplicación de la oxidación con ozono como tratamiento de aguas amargas.

HIPÓTESIS

Al aplicar un tratamiento de oxidación con ozono a un agua amarga de refinería el H_2S presente se podrá oxidar a SO_4^{2-} lo cual reducirá las altas concentraciones de sulfuros y permitirá evaluar el uso del ozono como tratamiento para este tipo de efluente industrial y así poder determinar si este puede ser reutilizado o descargado a cuerpos receptores en base a los límites máximos permisibles.



ANTECEDENTES

En este apartado se explican los aspectos básicos sobre las aguas amargas, los sulfuros y las características del ozono en los procesos de oxidación para el tratamiento de aguas residuales.

1.1 AGUA AMARGA

Se considera como agua amarga aquella que se obtiene como subproducto de los diferentes procesos de refinación del petróleo, la cual básicamente incluye los siguientes contaminantes:

- H₂S
- NH₃
- CO₂
- HCN
- Fenol
- Trazas de Hidrocarburos

1.2 ORIGEN DE LAS AGUAS AMARGAS

Durante la refinación del petróleo las plantas que son grandes generadoras de agua amarga se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 Fuentes de Aguas Amargas en una Refinería

<p>Planta de Destilación Combinada</p> <p>Plantas Hidrodesulfuradoras de Naftas</p> <p>Plantas Hidrodesulfuradoras de Turbosina</p> <p>Plantas Hidrodesulfuradoras de Diesel</p> <p>Plantas Hidrodesulfuradoras de Gasóleos</p> <p>Planta de Craqueo Catalítico Fluiduizado (FCC) ó térmico (TCC)</p> <p>Planta de Coquización Retardada</p> <p>Planta Reductora de Viscosidad</p>



1.2.1 Plantas de destilación combinada

Las corrientes procedentes de estas plantas están constituidas por el agua que acompaña al crudo de carga a la torre atmosférica y del vapor usado como medio de agotamiento, el agua amarga se obtiene a partir de los tanques acumuladores de reflujo de las torres de destilación atmosférica y del acumulador de domos del paquete de vacío de la torre de destilación al vacío.

En algunos casos es necesario inyectar amoníaco al domo de las columnas de destilación atmosférica para neutralizar la acidez del domo y con ello abatir el efecto de la corrosión en el circuito de domos de la torre.

1.2.2 Plantas hidrodesulfuradoras

Las aguas amargas son un subproducto de las plantas hidrodesulfuradoras de naftas, kerosina, turbosina, diesel y gasóleos y están constituidas por el agua que arrastran estas fracciones a partir de las plantas de destilación atmosférica, del vapor que se inyecta como medio de agotamiento y del agua que normalmente se inyecta a la planta Hidrodesulfuradora como agua de lavado cuya finalidad es barrer y eliminar las sales de amonio y sulfuros básicamente que se forman en los efluentes de reacción de cada una de estas plantas.

Factores que influyen la cantidad de contaminantes presentes en el agua amarga

- Presión de Operación de la Planta
- Condiciones de Presión y Temperatura de los recipientes donde se obtienen
- Tipo de Proceso
- Tipo de Crudo que se está procesando

En la Tabla 2 se muestra la cantidad de contaminantes que se generan en las distintas plantas presentes en una refinería, siendo la Planta Hidrodesulfuradora de Gasóleos la que genera el agua amarga con mayor contenido de H_2S y la Planta Hidrodesulfuradora de Naftas el agua amarga con mayor contenido de NH_3 .



Tabla 2 Contaminantes presentes en la diferentes corrientes de agua amarga (Texta et. al, 2001)

Planta	CO ₂	H ₂ S	NH ₃	HCN	C ₆ H ₅ OH
FCC	560	3377	2533	10	380
Combinada	-	1,300	1,000	-	-
Coquer	-	12,000	7,500	35	700
HDS DI	-	15,240	9,000	-	-
HDS GO	-	27,000	13,500	-	-
HDS NC	-	12,000	10,000	-	-
HDS NAFTAS	-	10,000	75,000	-	-

Los valores indicados están en ppm.

1.3 DESORCIÓN DE AGUAS AMARGAS (STRIPPING)

Durante el proceso de desorción del agua amarga se presentan 3 diferentes pasos: desgasificación, desorción de hidrógeno (gas ácido) y desorción de amoniaco.

Durante la etapa de desgasificación se alimenta el agua amarga de la planta y se enfría, para posteriormente ser enviada a un desgasificador donde el hidrógeno disuelto, metano y otros hidrocarburos ligeros son eliminados, estos gases removidos son conocidos como gas amargo, el cual se bombea a la Unidad de Recuperación de Azufre (SRU).

Esta agua amarga desgasificada se bombea a un tanque de almacenamiento que sirve para estabilizar el caudal y facilitar la extracción de petróleo y de los sólidos arrastrados, en la Figura 1 se muestra el esquema de este proceso.

En la segunda etapa del proceso el agua amarga desgasificada se alimenta a un desorbedor de sulfuro de hidrógeno, el cual es una columna de destilación a vapor con recalentamiento.



El sulfuro de hidrógeno, que es desorbido, es de alta pureza, lo cual representa una excelente alimentación para las unidades de recuperación de azufre o las plantas de ácido sulfúrico. La corriente que contiene todo el amoníaco en el agua de alimentación y un poco de sulfuro de hidrógeno, es alimentado directamente al desorbedor de amoníaco, el cual es una columna de destilación a reflujo. En esta columna, prácticamente todo el amoníaco y sulfuro de hidrógeno son removidos del agua, la cual pasa por un intercambiador de calor donde es enfriada por el agua amarga alimentada a la torre. Una vez enfriada se envía para ser descargada o reutilizada.

El valor ideal del pH para agotar el H_2S es inferior a 5, ya que por encima de 5, el sulfuro se encuentra principalmente en forma de iones (HS^- ó S^{2-}). Por otra parte, el agotamiento eficiente de amoníaco requiere un pH por encima de 10 para evitar la formación de amonio (NH_4^+) ión que no puede ser retirado. Aunque la estrategia más favorable para la extracción de agua amarga es un proceso de tres pasos en dos torres desorbedoras separadas, una para quitar el sulfuro de hidrógeno y la otra para eliminar el amoníaco, tener una sola torre de desorción y con un pH alrededor de 8 permite la eliminación adecuada de ambos gases.

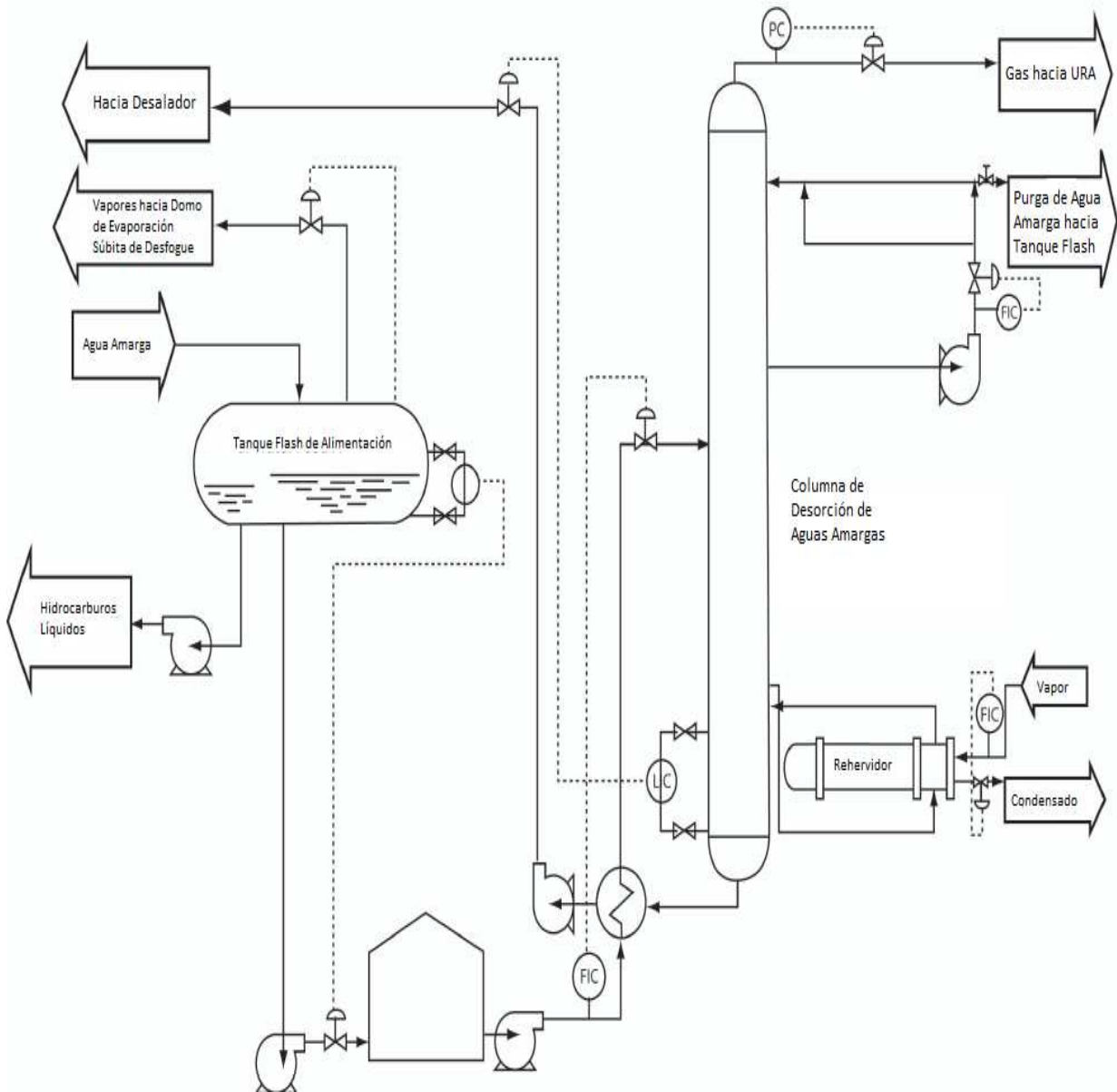


Fig. 1 Diagrama del Proceso de Desorción de Aguas Amargas (Yokogawa Corp. 2008)



1.4 SULFURO DE HIDRÓGENO (H₂S)

El Sulfuro de Hidrógeno corresponde a una molécula presente en la naturaleza ya sea en emanaciones volcánicas, en manantiales y aguas termales, así como la descomposición bacteriana anaerobia-reductora de los sulfatos.

Otras fuentes importantes de generación de sulfuros, son de naturaleza antrópica, de diversas actividades tales como las operaciones petroquímicas de hidrodesulfuración del crudo y carbón.

El sulfuro de hidrógeno se encuentra en estado gaseoso y no posee coloración alguna, es más pesado que el aire y tiene olor fétido. Debido a su bajo peso molecular le permite escapar de solución y pasar a la atmósfera, es detectable en el agua en concentraciones mayores a 0.5 ppm, conforme el pH se incrementa (pH>5) el olor es menos perceptible ya que la mayor cantidad de azufre está presente en forma de S²⁻.

Es considerado de riesgo a la salud ya que posee una toxicidad alta, en la Tabla 3 se cita el grado de toxicidad de este compuesto, el cual por encima de 100 ppm origina pérdida de la sensibilidad olfativa, de manera que el olor tóxico del H₂S no es detectable y este aumenta en gran medida el riesgo de accidentes.

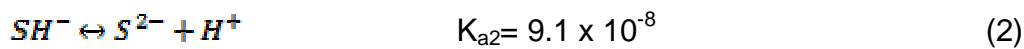
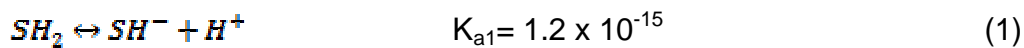
Tabla 3 Toxicidad del Sulfuro de Hidrógeno (Environmental Protection Agency, 1974)

Concentración H ₂ S (ppm)	Síntoma
0.1 a 3	Límite de olor
3 a 10	Olor ofensivo
10 a 50	Dolor de cabeza, náuseas, irritación de los ojos y garganta.
50 a 100	Daño a ojos
100 a 300	Conjuntivitis, irritación de la tráquea, parálisis olfatoria
300 a 500	Edema pulmonar
500 a 1000	Estimulación fuerte del sistema nervioso
1000 a 2000	Muerte



1.4.1 Características de los sulfuros.

Los sulfuros en disolución responden a dos equilibrios químicos, el sulfuro de hidrógeno en agua el cual es un ácido muy débil como indican los valores de las constantes de acidez (Abia, 2003) de las reacciones (1) y (2).



Las concentraciones de H_2S , HS^- y S^{2-} están en función directa del pH de acuerdo a las ecuaciones (3) y (4) de equilibrio.

$$K_{a1} = \frac{|HS^-| |H^+|}{|H_2S|} \quad (3)$$

$$K_{a2} = \frac{|S^{2-}| |H^+|}{|HS^-|} \quad (4)$$

Aplicando logaritmo en ambos lados de la ecuación para K_{a1} de la ecuación (3).

$$-\log K_{a1} = -\log \left(\frac{|HS^-|}{|H_2S|} \right) - \log(H^+) \quad (5)$$

$$\text{Como } -\log(H^+) = pH \quad (6)$$

$$pK_{a1} = -\log \left(\frac{|HS^-|}{|H_2S|} \right) + pH \quad (7)$$

Y aplicando el mismo procedimiento para K_{a2} de la ecuación (4) resultan las ecuaciones (8) y (9).

$$\log \frac{|HS^-|}{|H_2S|} = pH - pka_1 \quad (8)$$

$$\log \frac{|S^{2-}|}{|HS^-|} = pH - pka_2 \quad (9)$$



Donde $[H_2S][HS^-][S^{2-}]$ son las concentraciones molares de las especies y pka_1 y pka_2 son los logaritmos de las constantes prácticas de ionización en forma aritmética. Para cuestiones de cálculo un $pK=7$ es lo bastante bueno para la mayoría de los drenajes (Environmental Protection Agency, 1974). En la Figura 2 se presenta de manera gráfica la distribución de especies del H_2S en solución con respecto al pH, los sulfuros en disolución se encuentran en la forma química H_2S ; proporción que va disminuyendo a medida que aumenta el pH, hasta que a valores de $pH=9$ no existe prácticamente la forma neutra protonada. Por otro lado, a medida que el pH se hace más alcalino, aumenta la proporción de la forma S^{2-} (Abia, 2003).

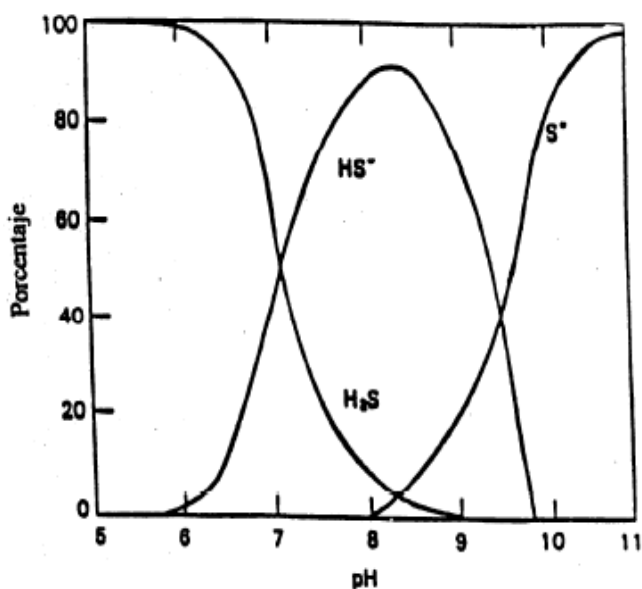


Figura.2 Distribución de especies del Sulfuro de Hidrógeno (Environmental Protection Agency, 1974)

El conocimiento de estos equilibrios tiene consecuencias prácticas inmediatas, dado que el sulfuro de hidrógeno presenta una solubilidad muy baja en agua (del orden de 0,398 g H_2S /100 g disolución a 20°C y una presión de vapor de 1.814 kPa). Esto hace que a valores de pH inferiores a 8 se origine la formación de



vapores de H₂S desde las mezclas acuosas. Se trata de un gas tóxico e inestable. De acuerdo a la Tabla 4, el rango de explosividad a 20°C se sitúa entre el 4,5 y el 45.5% en aire. La temperatura de autoignición es de 260 °C. Esto exige que los tratamientos y manipulaciones de los sulfuros se hagan bajo condiciones de reacción estrictamente controladas, para evitar posibles accidentes (Abia, 2003).

Tabla 4 Propiedades químicas y físicas del H₂S (Bowker, 1984)

Propiedad	Valor
Peso Molecular	34.08
Punto de fusión	-83.8°C
Punto de ebullición	-60.2°C
Presión de vapor	
(-4°C)	10 atm
(25.5°C)	20 atm
Gravedad específica	1.92
Temperatura de autoignición	260 °C
Explosividad (% en el aire)	4.5 a 45.5

La figura 3 muestra la distribución de las especies H₂S y HS⁻ en función de pH-pK suponiendo que pK=7. Se puede observar que la concentración de H₂S se incrementa mientras disminuye el pH. Si el pH es igual a 7, el H₂S representa el 50% de los sulfuros disueltos. Sin embargo a un pH igual a 6, este representa el 90% de ellos. La cantidad de H₂S disuelto es de suma importancia, ya que a mayor concentración en el flujo, mayor será la cantidad de H₂S que pase a la atmósfera.

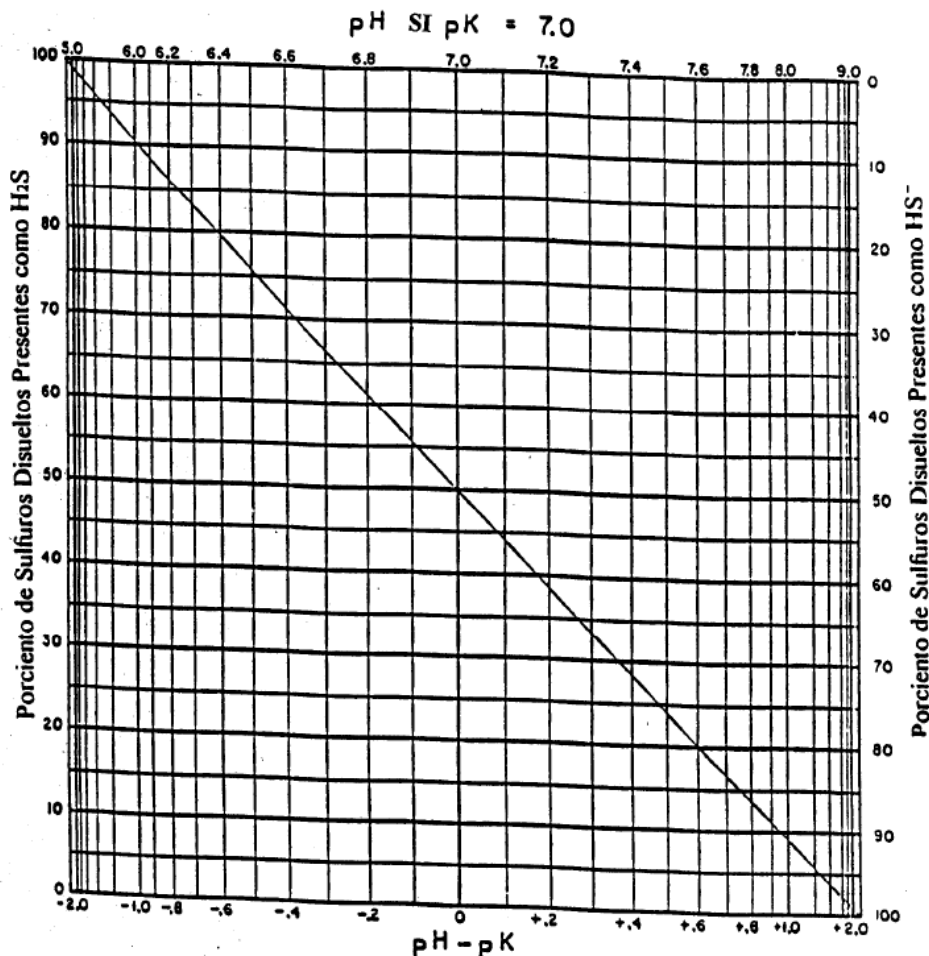


Fig.3 Proporción de H₂S y HS⁻ en los sulfuros disueltos como una función del pH si pK es igual a 7. (Bowker, 1984)

1.4.2 Reacciones del H₂S con O₃

El sulfuro se encuentra en el ambiente como resultado de procesos naturales e industriales. La mayoría del sulfuro encontrado en naturaleza es un producto de reacciones biológicas bajo condiciones anaerobias y ocurre como sulfuro de hidrógeno (H₂S) el cual se caracteriza por su olor a huevo podrido.



El H₂S de origen biológico se encuentra en aguas subterráneas, pantanos, depósitos del gas natural, entre otros, mientras que el H₂S de origen antrópico ocurre comúnmente como resultado de la refinación del crudo.

Existe una variedad de razones por las que las aguas que contienen sulfuros deben ser tratadas antes de ser descargadas al ambiente:

- Olor
- Toxicidad
- Agotamiento del oxígeno en los cuerpos receptores
- Corrosión de equipo e infraestructura

Por lo que una opción de tratamiento para aguas con contenido de H₂S es la oxidación química con ozono, proceso por el cual se puede reducir la concentración de sulfuros por medio de la transformación a sulfatos.

La Tabla 5 muestra las constantes de reacción para las diferentes formas del sulfuro presentes en solución, para el S²⁻ se presenta el valor más grande de la constante reacción por lo que la reacción con la forma S²⁻ es la reacción más rápida.

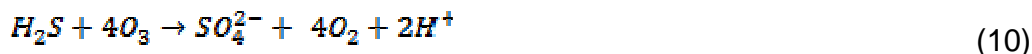
Tabla 5 Constantes de reacción para las especies del H₂S (Hoigné and Bader, 1985).

Especie	Constantes KO ₃ (M ⁻¹ s ⁻¹)	Constantes kOH (M ⁻¹ s ⁻¹)
S ²⁻	3+/-1 X 10 ⁹	9 X 10 ⁹
HS ⁻	1.1 +/- 0.4 X 10 ⁶	-----
H ₂ S	3+/-2 X 10 ⁴	1.5 X 10 ¹⁰

Como se mostró en la distribución de especies (Figura 3), el sulfuro se puede encontrar completamente en forma de H₂S a un pH de 5 y en forma de S²⁻ a un pH de 11, el sulfuro en forma de HS⁻ no se puede encontrar completamente en solución. Basándose en esto se pueden considerar dos posibles maneras en que el ozono reacciona con el sulfuro:



Reacción H₂S



Reacción S²⁻



En las ecuaciones 10 y 12, el producto de la oxidación de los sulfuros son los sulfatos, la diferencia práctica entre estas dos reacciones, es que los sulfuros en forma de H₂S escapan de solución por lo que no se estaría realizando el proceso de oxidación como tal, por lo que la opción sería utilizar los sulfuros en forma S²⁻, esto implica trabajar con un pH básico, lo cual favorece la reacción indirecta del ozono en solución (Rodríguez, 2003).

Las cinéticas de reacción del azufre son rápidas, en agua normal la reacción solo toma unos segundos, así la cantidad de ozono requerida dependerá del efluente a tratar (Schleicher, 1995).

1.5 TRATAMIENTO DE LAS AGUA AMARGAS

Se han realizado estudios durante muchos años de varios sistemas para el tratamiento de las aguas amargas. Dado que el agua amarga es de naturaleza muy compleja y tiene una variedad de compuestos, es difícil elegir un método de tratamiento en particular para este tipo de agua residual. Con el fin de que el agua amarga pueda ser descargada al medio ambiente, se han propuesto una combinación de métodos para tratarla (Yu, 2003).

Algunas de las opciones de tratamiento dentro de los procesos físicos, químicos o biológicos, se listan en la Tabla 6.



Tabla 6 Tipos de Tratamiento de Aguas Residuales

Métodos utilizados en el tratamiento de aguas residuales		
FÍSICOS	QUÍMICOS	BIOLÓGICOS
Adsorción	Oxidación Química	Lodos Activados
Flotación por Aire	Coagulación	Fermentación Anaerobia
Destilación	Intercambio Iónico	Reactor (SBR)
Evaporación		

1.5.1 Procesos de oxidación avanzada

Actualmente es más exigente la reglamentación en materia de vertidos de aguas residuales para su incorporación a las redes de saneamiento o su descarga directa al entorno lo que obliga a los diversos sectores industriales a realizar acciones en materia ambiental que permitan mejorar la calidad de sus efluentes mediante la implantación del método de tratamiento más adecuado.

La puesta en marcha de procesos de depuración innovadores, eficaces y fiables, acompañados de una creciente política de reciclado de aguas, es una solución que muestra un interés creciente.

En las aguas residuales industriales se tienen muchas veces contaminantes que no se pueden descomponer biológicamente (no biodegradables) y que deben ser eliminados para evitar un impacto sobre el medio receptor. En los últimos años se han desarrollado procesos de oxidación con ciertos compuestos de alto potencial de oxidación los cuales no son selectivos, logrando tratar una gran cantidad de contaminantes (Drogui et. al, 2011).

El término de Procesos de Oxidación Avanzada se refiere específicamente a los procesos en los cuales la oxidación de contaminantes ocurre principalmente a través de reacciones con los radicales hidroxilo (OH^\bullet) (Glaze, et al 1987).



Para las aplicaciones de tratamiento de aguas residuales los Procesos de Oxidación Avanzada se refieren a los procesos que involucran O_3 , H_2O_2 y/o Luz Ultravioleta (UV), los cuales son aplicados generalmente en pequeña y mediana escala y especialmente en donde los métodos convencionales pierden eficiencia, pueden utilizarse solos o combinados entre ellos pudiendo ser aplicados también a contaminantes de agua y suelo.

Los Procesos de Oxidación Avanzada se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante como el radical hidroxilo ($HO\bullet$) (Forero et. al, 2005)

Entre los Procesos de Oxidación Avanzada se pueden encontrar O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV , $O_3/UV/H_2O_2$, H_2O_2/UV , H_2O_2/Fe^{2+} (Reactivo de Fenton), así como algunas tecnologías emergentes como son el tratamiento con haz de electrones, Ultrasonido y la oxidación UV catalizada por TiO_2 .

Algunos de los tipos de efluentes que se pueden tratar son:

- Químicos: herbicidas, pesticidas, pinturas, producción de resinas, plásticos, detergentes, química orgánica y colorantes.
- Petroquímicos.
- Textiles
- Industria papelera.
- Farmacéuticos: vitaminas, antibióticos, hormonas.
- Agroalimentaria.
- Lixiviados de vertedero.



1.5.1.1 Peróxido de Hidrógeno / Ozono (H_2O_2 / O_3)

La adición de peróxido de hidrógeno a los sistemas de ozonación es una de las formas más inmediatas de acelerar la descomposición del O_3 a radicales $\bullet OH$ en solución (Forero et. al, 2005), el H_2O_2 es un ácido débil, el cual parcialmente se disocia en agua en el ión hidroperoxido (HO_2^-). El H_2O_2 reacciona lentamente con el Ozono, mientras que el ion (HO_2^-) puede reaccionar rápidamente con el ozono para formar $\bullet OH$. Las reacciones que ocurren son:



El proceso no es barato pero es rápido y puede tratar contaminantes orgánicos presentes en muy bajas concentraciones (ppb) a pH entre 7 y 8; la relación molar óptima de O_3/H_2O_2 es 2:1. El proceso se acelera a pH alcalino.

El tratamiento ha resultado efectivo para descomponer compuestos organoclorados como tricloroetileno y tetracloroetileno, también en la degradación de plaguicidas presentes en aguas y en la decoloración de compuestos de aguas residuales de la industria papelera entre otros procesos industriales.

1.5.1.2 Procesos Ozono/Ultravioleta (O_3 / UV , H_2O_2 / UV , $O_3 / H_2O_2 / UV$)

La luz ultravioleta se encuentra en el extremo de alta energía del espectro de la luz, con longitudes de onda menores que la luz visible (400 nm) pero mayores que los rayos X (100 nm).

Las fuentes más comunes de luz UV son las lámparas de mercurio ya sea de alta ó media presión, ambas de onda continua y las lámparas de Xenón.

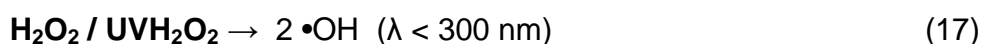
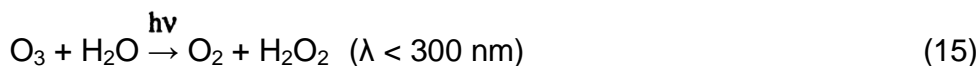
Los parámetros más importantes de la radiación UV relacionados con la desinfección del agua son; la longitud de onda, el rango germicida que se encuentra entre 240 a 300 nm y se obtiene la máxima eficiencia desinfectante cerca de los 253-260 nm.



Algunos compuestos orgánicos absorben radiación UV directamente, al ser esta de alta energía, puede provocar la destrucción de enlaces químicos y consecuentemente del contaminante.

Mediante la combinación de ozono, peróxido de hidrógeno o ambos con la luz ultravioleta, se genera una reacción de fotólisis lo que genera radicales hidroxilo lo que puede permitir que la velocidad de las reacciones fotoquímicas con la materia orgánica se incremente.

O₃ / UV



1.5.1.3 Peróxido de Hidrógeno / Fe²⁺ (Reactivo de Fenton)

El peróxido de Hidrógeno reacciona con el Hierro (II) para formar el reactivo de Fenton, un sistema donde el hierro (II) usualmente en forma de FeSO₄ actúa como catalizador en la reacción en donde se generan radicales hidroxilo, la destrucción de materia orgánica ocurre por la acción de estos radicales (Munter, 2001).

Las reacciones que ocurren durante este proceso son:



El proceso puede alcanzar una significativa degradación de los contaminantes orgánicos, comprendiendo:

- Cambio estructural de los compuestos orgánicos que posibilitan un eventual tratamiento biológico posterior,



- Oxidación parcial que redundará en una disminución de la toxicidad del efluente,
- Oxidación total de los compuestos orgánicos en sustancias inocuas que
- Posibilitan una descarga segura del efluente sin necesidad de un posterior tratamiento.

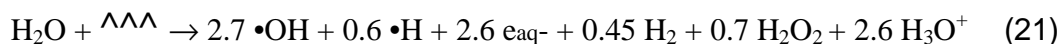
1.5.1.4 Tratamiento con haz de electrones (Alta energía)

Este tratamiento se refiere al uso de energía ionizante proveniente de un haz de electrones para iniciar cambios químicos en los contaminantes en solución, en contraste con otras formas de radiación como la infrarroja y UV, la radiación ionizante es absorbida casi completamente por los orbitales de los compuestos tratados. El nivel de energía de radiación es lo suficientemente alto para producir cambios en la estructura molecular de los compuestos, pero a su vez es demasiado baja para inducir radioactividad.

Entre 10^{-16} y 10^{-12} segundos la irradiación (representado por el símbolo γ) del agua da como resultado la formación de especies electrónicamente excitadas, incluyendo iones y radicales libres, después de aproximadamente 10^{-7} segundos las especies oxidantes tales como los radicales hidroxilo, y las especies reductoras, como lo son los electrones acuosos y los átomos de hidrógeno son formados, los radicales libres generados oxidarán o reducirán los compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el agua, resultando en la formación de CO_2 , H_2O y sales orgánicas como productos finales, con este tipo de tratamiento se producen concentraciones aproximadas de radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) y especies reductoras (e^-_{aq} y $\cdot\text{H}$) (Vogelpohl, 2003).



La reacción global es:

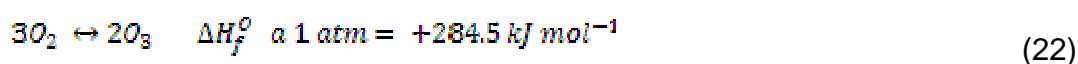


Debido al tipo de tecnología y los costos de operación que se necesita para emplear este método, hacen que su aplicación sea limitada.

1.6 EL OZONO

El ozono es una forma alotrópica del O_2 , fue descubierto en el año 1785 por Von Marum que apreció su olor característico. En el año 1840, Shümbein lo llamó "Ozono" nombre que proviene del griego que significa 'olor'. A pesar de esto, hasta 1863 no se descubrió su verdadera naturaleza, ya que se creía que se trataba de un peróxido de hidrógeno. Ese año, Soret confirmó que se trataba de un compuesto formado por tres átomos de oxígeno (Figura 4) y estableció la relación entre oxígeno y ozono encontrando que tres volúmenes de oxígeno producen dos volúmenes de ozono (Ecuación 22) (Información Tecnológica, 2003).

La formación del ozono es endotérmica:



El ozono es termodinámicamente inestable y espontáneamente reversible en oxígeno (Figura 4).



Figura. 4 Molécula de Ozono



De forma natural, el ozono se encuentra fundamentalmente en la estratosfera, a una altura de entre 10 y 50 kilómetros formando la famosa capa de ozono que nos protege de la radiación ultravioleta proveniente del sol y que produce daños genéticos muy peligrosos absorbiendo la cantidad de un 97% a un 99% de la cantidad total de radiación UV que llega a la Tierra.

Cuando se habla de condiciones normales, se hace referencia a una temperatura de 0°C y presión de 1 atmósfera. El ozono bajo estas condiciones es algo inestable, llegando a aumentarse dicha inestabilidad según aumente la temperatura o la humedad, llegando incluso por encima de los 200°C. La mayor estabilidad se consigue a unos -50°C, y con una presión de 38 mm Hg, es decir, unas veinte veces menos que la presión normal atmosférica. La tabla 7 muestra las principales propiedades físicas del ozono.

El ozono es un gas irritante ligeramente azul, es más pesado que el aire, muy reactivo e inestable por lo que no se puede almacenar ni transportarse, se genera *"in situ"* para ser utilizado en aplicaciones de laboratorio o industriales. Es tóxico y explosivo incluso a bajas concentraciones, además es un potente agente oxidante capaz de participar en varias reacciones ya sea con sustancias orgánicas e inorgánicas, comercialmente el ozono ha sido usado para la purificación del agua potable, como desinfectante en el tratamiento de aguas residuales, y para el blanqueamiento de fibras naturales (Ullmann's, 1991).



Tabla 7 Propiedades físicas del ozono (Ullman's, 1991)

Propiedad	Unidad	Valor
Peso Molecular		48.0
Punto de Ebullición (101 kPa)	°C	-111.9
Punto de Fusión	°C	-192.7
Temperatura crítica	°C	-12.1
Presión crítica	MPa	5.53
Densidad, gas (0°C, 101 kPa)	kg m ⁻³	2.144
Densidad, líquido (-112°C)	kg m ⁻³	1358
Tensión superficial (-183°C)	N mm ⁻¹	3.84 x 10 ⁻²
Viscosidad, líquido (-183°C)		1.57 x 10 ⁻³ Pa.s
Capacidad calorífica, líquido (-183 a -145°C)		1884 J.kg ⁻¹ .k ⁻¹
Capacidad calorífica, gas (25°C)		818 J.kg ⁻¹ .k ⁻¹
Calor de vaporización		15.2 kJ.mol ⁻¹

Cualquier patógeno o contaminante que pueda ser desinfectado, alterado o removido a través de un proceso de oxidación será afectado por el ozono. Es la molécula más oxidante disponible en el tratamiento de aguas residuales, y es la segunda sólo después del flúor elemental en potencial de oxidación. La Tabla 8 muestra los potenciales de oxidación de varias especies, comparado con el cloro, el cual es el desinfectante químico del agua más utilizado, el ozono es un 50% más oxidante y actúa 3000 veces más rápido (Eagleton, 1999).

Tabla 8 Potencial de oxidación del ozono respecto a otras especies

Oxidante	Potencial de oxidación (V)
Flúor	3.0
Radical Hidroxilo	2.8
Ozono	2.1
Peróxido de Hidrógeno	1.8
Permanganato de Potasio	1.7
Dióxido de Cloro	1.5
Cloro (gas)	1.4



El ozono es soluble en diversas sustancias, ya sea formando soluciones estables o metaestables, bajo condiciones prácticas el ozono es soluble cerca de 14 veces más que el oxígeno, pero forma una solución metaestable. La estabilidad se ve influenciada por la presencia de impurezas tales como cationes de metales pesados y óxidos metálicos, también la temperatura y la presión afectan ya que generalmente un aumento de presión o una disminución de la temperatura aumenta la solubilidad del ozono en fase acuosa. La Tabla 9 muestra los valores de solubilidad a diferentes valores de temperatura.

Tabla 9 Solubilidad del ozono en agua (Ullmann's, 1991)

Temperatura (°C)	Solubilidad (Kg m ⁻³)
0	1.09
10	0.78
20	0.57
30	0.40
40	0.27
50	0.19
60	0.14

Debido a su altísimo poder oxidante podemos encontrar como usos del ozono:

- Oxidación de contaminantes inorgánicos como el Fierro, Manganeso y Sulfuro.
- Oxidación de micro-contaminantes incluyendo remoción de olor y sabor, compuestos fenólicos y algunos pesticidas.
- Oxidación de macro contaminantes, lo cual incluye remoción de color.

A su vez el proceso de ozonación de compuestos orgánicos es rápido (por ejemplo la remoción de color) pero en el caso de la mineralización completa a CO₂ y H₂O es un proceso muy lento (Mooketsi, 2008)



1.6.1 Reactividad del ozono

Mediante el análisis de la estructura electrónica de la molécula de ozono se considera que tiene la siguiente estructura resonante caracterizada por dos átomos de oxígeno con solo seis electrones, este factor define la naturaleza electrofílica que el ozono presenta en la mayoría de sus reacciones químicas (Figura 5).



Fig. 5 Estructura resonante del Ozono (Langlais et al, 1991)

Esta estructura muestra que la molécula de ozono actúa como un dipolo, como un agente electrofílico, y como un agente nucleofílico. El ozono presenta los siguientes tipos de reacción:

- Oxido reducción
- Ciclo adición
- Reacción Electrofílica
- Reacción Nucleofílica

Como resultado de su estructura dipolar, la molécula de ozono puede dar lugar a la cicloadición dipolar en enlaces no saturados, resultando en la formación de un compuesto llamado ozónido. En condiciones ácidas este ozónido (Figura 6) se puede desintegrar en un aldehído o una cetona.

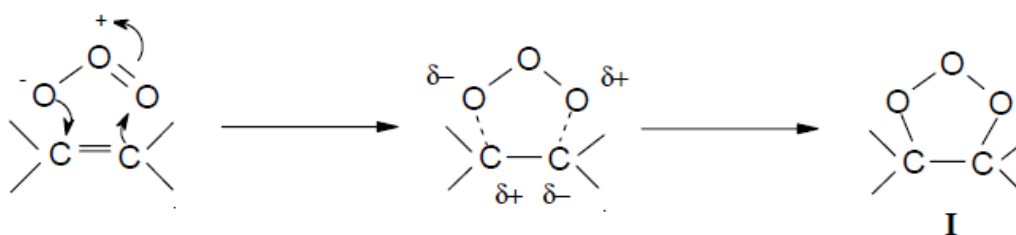


Fig. 6 Ciclo adición dipolar del ozono en enlaces no saturados

La reacción electrofílica se limita a los sitios moleculares con una fuerte densidad electrónica y, en particular a ciertos compuestos aromáticos (como el fenol y la anilina). Los aromáticos sustituidos con los grupos donadores de electrones (OH, NH₂, y compuestos similares) muestran altas densidades electrónicas en carbonos situados en la posiciones orto y para, por lo que son altamente reactivos con el ozono en estas posiciones (Figura 7).

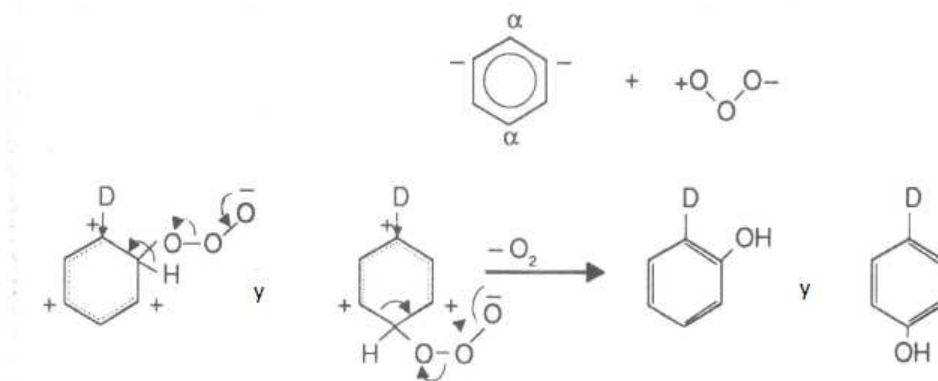


Fig. 7 Reacción Electrofílica con compuestos aromáticos (Langlais et al, 1991)

La reacción Nucleofílica se da en los sitios moleculares que poseen un déficit de electrones, las reacciones del ozono molecular son extremadamente selectivas y limitadas hacia compuestos insaturados aromáticos y alifáticos, así como a grupos funcionales específicos.



Durante la producción del ozono se ha encontrado que este puede reaccionar con compuestos orgánicos e inorgánicos mediante dos mecanismos (Rodríguez, 2003)

- **Directo:** Se da la reacción molecular del ozono, los factores que favorecen este mecanismo son el pH ácido y los secuestradores de radicales. Reaccionan los compuestos que tengan en su estructura centros nucleófilos (átomos de O, N, S, P, carbonos nucleófilos) y compuestos insaturados. Ejemplos: benzopirenos, benceno, tolueno, xilenos, estireno, clorofenol.
- **Indirecto:** La reacción se da a través de especies radicales ($\text{OH}\cdot$) generadas a partir de la descomposición del ozono en el agua algunos factores que favorecen esta vía son el pH básico, uso de H_2O_2 y la luz UV (253.7 nm), este es el principio en el que se basan los Procesos de Oxidación Avanzada, reaccionan los compuestos que no contengan en su estructura centros nucleófilos. Ejemplos: hidrocarburos alifáticos, disolventes clorados y una gran cantidad de pesticidas clorados como el DDT, dieldrín, lindano, etc. (Rice, 1981).

La figura 8 muestra los mecanismos antes mencionados

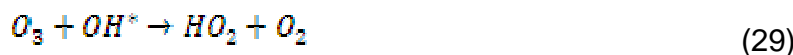


Fig. 8 Mecanismos de reacción del ozono en solución acuosa (Langlais et al., 1991)

La descomposición del ozono ocurre en una reacción en cadena que puede ser representada por las reacciones mostradas a continuación las cuales son tomadas



de los modelos de (Staehelin et. al., 1984) y (Tomiyasu et al., 1985), en donde la ecuación (23) es la reacción de iniciación donde el ozono reacciona con el ión hidroxilo, de la ecuación (24) a la (28) siendo estas reacciones de propagación en donde se da la formación de radicales hidroxilo y la ecuación (29) es la reacción de terminación.



Existe una gran variedad de compuestos que son capaces de iniciar, promover o terminar la reacción de radicales libres (Staehelin and Hoigné, 1983).

Los iniciadores de la reacción de radicales libres son aquellos compuestos que son capaces de inducir la formación del ión superóxido (O_2^-) a partir de una molécula de ozono. Entre ellos encontramos a los compuestos inorgánicos (ión hidroxilo OH^- , iones hidropéroxido HO_2^- y algunos cationes), compuestos orgánicos (ácido glioxílico, ácido fórmico, sustancias húmicas) y la radiación a 253.7 nm.

Los promotores: son todas aquellas moléculas capaces de regenerar el ión superóxido (O_2^-), los más comunes son los compuestos que incluyen el grupo arilo, ácido fórmico, ácido glioxílico, alcoholes primarios y ácidos húmicos.



Los inhibidores son aquellos compuestos que son capaces de consumir los radicales OH sin regenerar el ión superóxido (O_2^-), algunos de los más comunes son los iones carbonato y bicarbonato, grupos alquilo, alcoholes terciarios (como el t-butanol).

1.6.2 Reacción del ozono con compuestos orgánicos e inorgánicos.

La oxidación de los compuestos orgánicos e inorgánicos con el ozono se produce a través de varias reacciones primarias (Fig. 9), donde el mecanismo principal para la oxidación de compuestos de índole inorgánica es la transferencia de un átomo del ozono hacia el compuesto inorgánico.

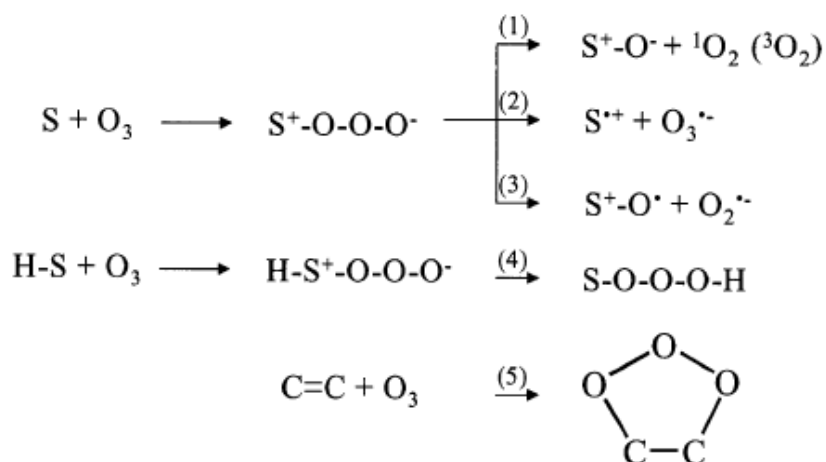


Fig. 9 Esquema de reacción de los compuestos orgánicos e inorgánicos con Ozono (Guntén, 2003).

La cinética de las reacciones con estos compuestos es típicamente de segundo orden, es decir de primer orden en el ozono y primer orden en el compuesto a oxidar (Guntén, 2003).

La ozonación de compuestos inorgánicos de las aguas residuales con el objetivo de destruir las sustancias tóxicas se restringe sobre todo a la eliminación de cianuro.



El cianuro se utiliza con frecuencia en procesos de galvanización en el procesamiento de metales y la industria electrónica, donde puede aparecer como cianuro libre, pero más a menudo ocurre en forma de complejo asociado con el hierro o el cobre. Mientras que el ozono reacciona rápidamente con el cianuro libre, los complejos son más estables frente al ataque del ozono molecular.

A su vez el ozono es un oxidante muy efectivo para especies inorgánicas reducidas como Fe^{2+} , Mn^{2+} , S^{2-} , NH_3 (Schleicher, 1995).

El ozono puede ser utilizado con el objetivo de generar algún producto que permita realizar algún otro tipo de tratamiento u objetivo (remoción de partículas, oxidación de compuestos orgánicos).

Cabe mencionar que existe una reacción crítica la cual es la formación de bromato, un potencial carcinógeno, el cual se forma a partir de bromuro en el agua, para el cual la Unión Europea ha establecido el valor límite de $10 \mu\text{g/L}$ (Gottschalk et al., 2000). Entre las posibles medidas para limitar la formación de bromato son: el ajuste de la dosis de ozono, o la administración de una pequeña cantidad de amoníaco o de peróxido de hidrógeno.

En la Tabla 10 se muestran las reacciones con los principales compuestos inorgánicos y su dosis estequiométrica de ozono para su oxidación:



Tabla 11 Métodos de Generación de Ozono

Método de Generación	Principio de Funcionamiento	Fuente de Ozono	Campo de Aplicación
Eléctrica	Descarga Eléctrica	Aire, Oxígeno	Laboratorio - Gran Escala
Electroquímica	Electrólisis	Agua (altamente purificada)	Laboratorio - Pequeña Escala
Fotoquímica	Irradiación	Oxígeno, Agua (altamente purificada)	Laboratorio - Gran Escala
Radiación	Rayos X, Rayos γ	Agua (altamente purificada)	Únicamente experimental
Térmica	Ionización por Arco	Agua	Únicamente experimental

- a) Electroquímica (Electrólisis del H_2SO_4): Esta es la manera más fácil de producir ozono con el equipamiento más simple, en la actualidad el rendimiento es bajo y se requiere de 2 a 5 veces la cantidad de energía que en el método de descarga de corona.
- b) Fotoquímica: Se da cuando las moléculas de oxígeno se encuentran en presencia de radiación UV (140-190 nm), el rendimiento de este método es bajo ($[O_3] < 1g/m^3$) y el requerimiento energético es alto. Este es el método natural de producción de ozono.
- c) Radioquímica: La irradiación del oxígeno con alta energía (γ, β , neutrones) procedentes de isótopos Radioactivos ($^{137}Cs, ^{60}Co, ^{90}Sr$) produce ozono, este método no es comercialmente usado debido a las implicaciones del uso de radiación, como los son el costo y el riesgo.



Tabla 10 Reacción del ozono con compuestos inorgánicos (Rodríguez, 2003)

Especie	Reacción	Demanda de O ₃
Fe (II)	$2Fe^{2+} + O_3 + 5H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 \downarrow + O_2 + 4H^+$	0.44g O ₃ /g Fe
Mn (II)	$Mn^{2+} + O_3 + H_2O \rightarrow MnO_2 \downarrow + O_2 + 2H^+$ $2Mn^{2+} + 5O_3 + 3H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + O_2 + 6H^+$	0.88g O ₃ /g Mn 2.25g O ₃ /g Mn
NH ₃	$NH_3 + 4O_3 \rightarrow NO_3^- + 4O_2 + H_3O^+$	Según el pH
NO ₂ ⁻	$NO_2^- + O_3 \rightarrow NO_3^- + O_2$	1.04g O ₃ /g NO ₂ ⁻
S ²⁻	$S^{2-} + 4O_3 \rightarrow SO_4^{2-} + 4O_2$	6.00g O ₃ /g S ²⁻
CN ⁻	$CN^- + O_3 \rightarrow CNO^- + O_2$ $2CNO^- + 2H^- + 3O_3 \rightarrow 2CO_2 + N_2 + 3O_2 + H_2O$	1a1.8g O ₃ /g CN ⁻

1.6.3 Producción de ozono

El ozono se produce cuando las moléculas de oxígeno (O₂) son disociadas por medio de una fuente de energía produciendo átomos de oxígeno que posteriormente chocan con una molécula de oxígeno para formar O₃. En la Tabla 11 se muestran algunos métodos para la obtención de ozono.



d) Eléctrico (Descarga de corona o descargas silenciosas): Este proceso parece ser el más seguro, más efectivo y económico de producción de ozono, consiste en el paso de oxígeno a través de dos electrodos separados por un dieléctrico y una brecha de descarga. El voltaje es aplicado a los electrodos causando un flujo de electrones a través del espacio de descarga, estos electrones proporcionan la energía para disociar las moléculas de oxígeno, dando lugar a la formación de ozono. La Figura 10 muestra la composición básica de un generador de ozono.

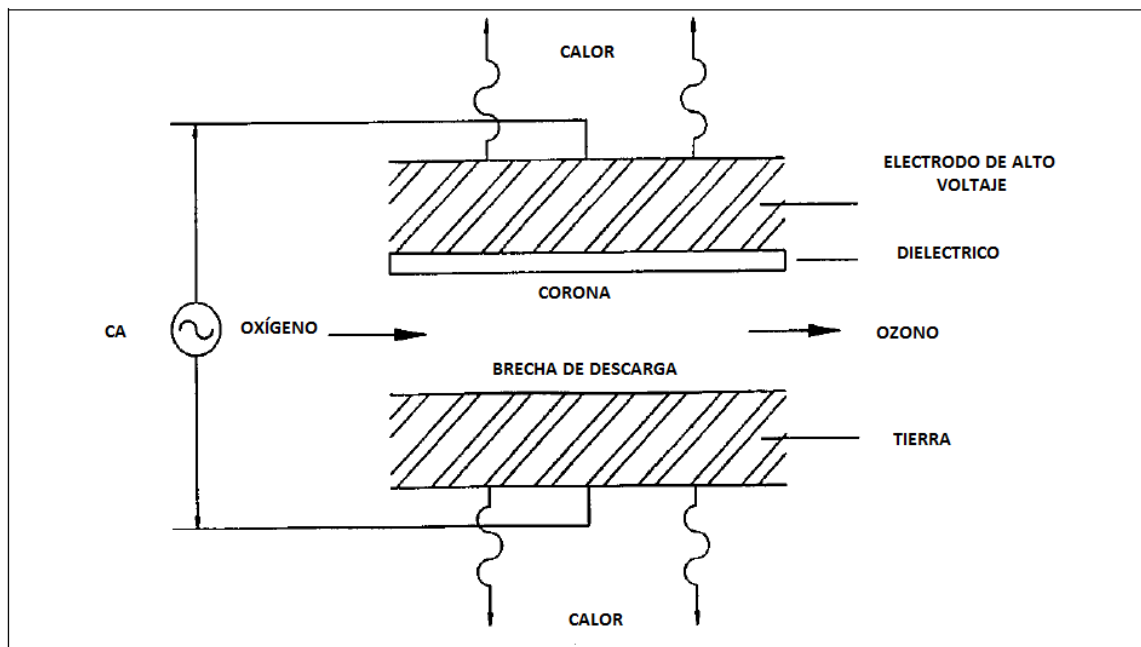


Figura. 10 Generador básico de ozono

Como todo proceso, la producción de ozono está sujeta a varios parámetros que permiten optimizar la cantidad que se va a estar generando, entre los principales están las características de la corriente eléctrica ya que el rendimiento de la producción de ozono aumenta con la intensidad de corriente, así como con la frecuencia (valor óptimo 500-600 Hz). La temperatura es otro factor a tomar en cuenta mientras menor sea la temperatura menor será la descomposición térmica



del ozono, otro parámetro importante es la presencia de impurezas en el gas de partida (principalmente el vapor de agua) (Bernard, 1982), por lo que se necesita utilizar aire filtrado y seco o en su caso oxígeno puro, el cual tiene varias ventajas respecto al aire como lo es el consumo energético (aproximadamente la mitad) y mayor rendimiento en la generación de ozono (6% en peso con O₂, 3% con aire) (Rodríguez, 2003).

Los factores importantes que se deben considerar durante el uso de ozono son:

- pH (de este parámetro depende el tipo de mecanismo de reacción del ozono)
- Tiempo de Contacto
- Presencia de inhibidores de radicales (secuestradores de radicales)
- Catalizadores
- Combinación con otras técnicas de oxidación

Además de los factores antes mencionados, es importante considerar qué mecanismo se utilizará para la introducción de ozono generado al sistema de tratamiento, teniendo en cuenta que la eficiencia de la transferencia del ozono debe ser maximizada al incrementar el área interfacial de contacto lo cual se logra reduciendo el tamaño de burbuja usando difusores de ozono (Figura 11), como pueden ser discos porosos, difusores porosos de vidrio o membranas cerámicas, también pueden ser utilizados inyectores tipo venturi y columnas empacadas con anillos raschig (Scoville, 1995).



Fig. 11 Difusores de burbuja

Al ser el ozono un agente muy oxidante, los materiales que se utilicen con él deben ser resistentes a la corrosión, esto tiene que considerarse para todos los componentes del sistema experimental incluyendo al generador de ozono. La tabla 12 muestra los materiales más resistentes a la acción del ozono.

Tabla 12 Materiales en contacto con el ozono (Saechting, 1995).

Componente	Material preferido	Observaciones
Reactor	Vidrio de cuarzo, Acero inoxidable PVC	
Difusor	Cerámico, PTFE	Costoso
Tuberías y válvulas	Vidrio Acero inoxidable PTFE, PFA, Kalrez (Du Pont), PVC, PVD, PVA	Propenso a romperse Posible Corrosión rápida con una alta concentración de sales PTFE, PFA y Karlez son costosos, minimamente oxidables, estables a través del tiempo. PVC,PVDF,PVA menos costosos, lentamente oxidables, menos estables a través del tiempo
Sellos	PTFE, PFA, Kalrez	



1.6.4 Destrucción del ozono residual

- a) Destrucción térmica: calentamiento a 300-350°C durante un corto periodo de tiempo usualmente menos de 5 segundos. Este es el método más usado en Europa (Rodríguez, 2003).
- b) Destrucción termocatalítica (catalizadores basados en paladio, manganeso u óxido de níquel): los catalizadores metálicos pueden operar a temperaturas tan bajas como 29°C, mientras que los óxidos metálicos operan a temperaturas de entre 50 y 70°C (Rodríguez, 2003).
- c) Adsorción y reacción sobre carbón activo granular (GAC): no es un método recomendable ya que el carbón se consume en una combustión lenta que provoca la formación de partículas finas carbonosas que pueden ocasionar riesgos de explosión en las condiciones de operación (Rodríguez, 2003).
- d) Reutilización del ozono residual
- e) Destrucción química: usando soluciones de NaOH, Na₂SO₃ y Na₂S₂O₃ para el lavado húmedo del gas residual. No existen aplicaciones industriales de este método hasta el momento.

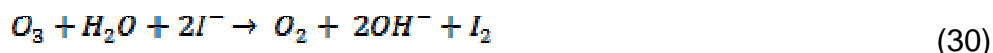
1.6.5 Métodos de cuantificación de ozono

Los principales métodos utilizados para medir la concentración de ozono, tanto en fase gas son %volumen, %peso, g/m³ (NTP), y en medio acuoso (ozono residual) las unidades empleadas son mg/L.

- a) Método yodométrico: se absorbe el gas (1-10 litros) sobre una solución de KI 0.1N. El ozono oxida el I⁻ a I₂, el cual se valora con Na₂S₂O₃ este método está



sujeto a interferencias de cualquier otro agente oxidante (H_2O_2 etc.) y presenta el problema de la inestabilidad del ozono en medio básico:



Para evitar la inestabilidad se acidifica la solución resultante antes de su valoración con tiosulfato. Este es el método común en las aplicaciones de pequeña escala como lo es un laboratorio.

b) Detección amperométrica: Es un método satisfactorio de medición del ozono en el agua con instrumentos que usan una celda de medición de flujo continuo de dos electrodos metálicos diferentes para generar una corriente proporcional al ozono presente. Estos electrodos se emplean actualmente en los sistemas de vigilancia y control automatizados de la ozonización en plantas de tratamiento de agua. Su inconveniente principal es la necesidad de calibrar y limpiar frecuentemente los electrodos, que se pueden contaminar con cierta facilidad.

c) Determinación calorimétrica: descomposición catalítica del ozono



d) Absorción directa en el UV (253-260 nm): Se utilizan dispositivos que emplean la absorción de la radiación de rayos ultravioleta junto a los instrumentos espectrofotométricos de haz doble, los cuales se utilizan para la vigilancia continua del ozono este es el método más utilizado en las aplicaciones industriales. (Rodríguez, 2003).

e) Método colorimétrico de índigo: el ozono decolora el trisulfonato de índigo ($\lambda=600 \text{ nm}$), más selectivo que el anterior y presenta menos interferencias. (Bader, 1980).



- f) Método colorimétrico DPD (N, N-dietil-p-fenilendiamina): el ozono oxida el I^- a I_2 el cual reacciona con el DPD dando un producto de color rosa ($\lambda=530$ nm).
- g) Oxidación directa de Arsénico. Se basa en la oxidación del Arsenito (As III) para formar Arseniato (As V).

Algunas posibles interferencias en la determinación de ozono son:

- Productos de descomposición del ozono: H_2O_2 , HO_2^- , $OH\cdot$.
- Oxidantes inorgánicos producidos durante la ozonación X_2 , HXO , XO_3^- (siendo $X=Br, I$).
- Oxidantes orgánicos producidos durante la ozonación como los ozónidos, peróxidos orgánicos, peroxiácidos.

1.6.6 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL USO DEL OZONO

El ozono presenta muchas ventajas para su uso en el tratamiento de aguas residuales, especialmente sobre el cloro, pero también presenta algunas desventajas las cuales se mencionan a continuación:

Ventajas

- Fácilmente producido desde aire u oxígeno por descarga eléctrica.
- Reacciona fácilmente con compuestos orgánicos e inorgánicos debido a su alto potencial de reducción y reactividad.



- Generalmente no produce mayor cantidad de compuestos tóxicos de los que remueve, y no introduce sustancias extrañas al medio, factor que si hace el cloro.
- Junto con la desinfección, también disminuye el COD, color, olor y turbiedad del agua tratada.
- Los posibles excesos de ozono en el agua se descomponen rápidamente en oxígeno, sin dejar ningún residuo.

Desventajas

- El rendimiento del generador de ozono es bajo (6 -12% con oxígeno y 4 - 6% con aire).
- Tiene que ser generado in situ debido a su inestabilidad y al no poderse almacenar y transportar.
- Debido a su vida media (25–30 min) a temperatura ambiente, la ozonación no proporciona efecto residual por lo cual no se asegura la pureza del agua y se tiene que agregar cloro.



2.- METODOLOGIA

En este capítulo se enlistan los parámetros establecidos para la caracterización del agua amarga y se justifica la elección del sistema experimental utilizado. Posteriormente se muestran los esquemas que ilustran los arreglos experimentales utilizados en el tratamiento de ozonación y se explica el desarrollo experimental y las condiciones de trabajo. Las técnicas para la determinación de los parámetros, así como la cuantificación de ozono residual y la curva de calibración del equipo de ozono se describen en el Anexo

2.1 DIAGRAMA DE BLOQUES EXPERIMENTACIÓN

1. Caracterización del efluente: En esta etapa se obtienen los valores que nos permiten cuantificar la concentración de contaminantes presentes en la muestra.
2. Curva de calibración del ozonador: Determinación de la producción ($\text{mg O}_3/\text{h}$).
3. Pruebas en reactor semicontinuo: permite establecer los factores que influyen durante el tratamiento.
4. Caracterización del efluente tratado en el reactor semicontinuo: Con los valores obtenidos se puede determinar qué tratamiento fue más eficiente.
5. Determinación del tiempo de reacción en la columna: Al seleccionar las mejores condiciones obtenidas en las pruebas del reactor semicontinuo, la única variable a determinar es el tiempo de reacción en la cual la presencia del contaminante objetivo es nula.
6. Pruebas con la columna en arreglo continuo: Este arreglo permite el muestreo en tiempos intermedios, lo que permitirá obtener una tendencia en la remoción de contaminantes.



7. Caracterización del efluente tratado en columna.

8. Análisis de resultados: Nos permitirán evaluar la eficacia del tratamiento utilizado. En el diagrama de la figura 12 se muestra el procedimiento que se siguió para el desarrollo del proyecto.

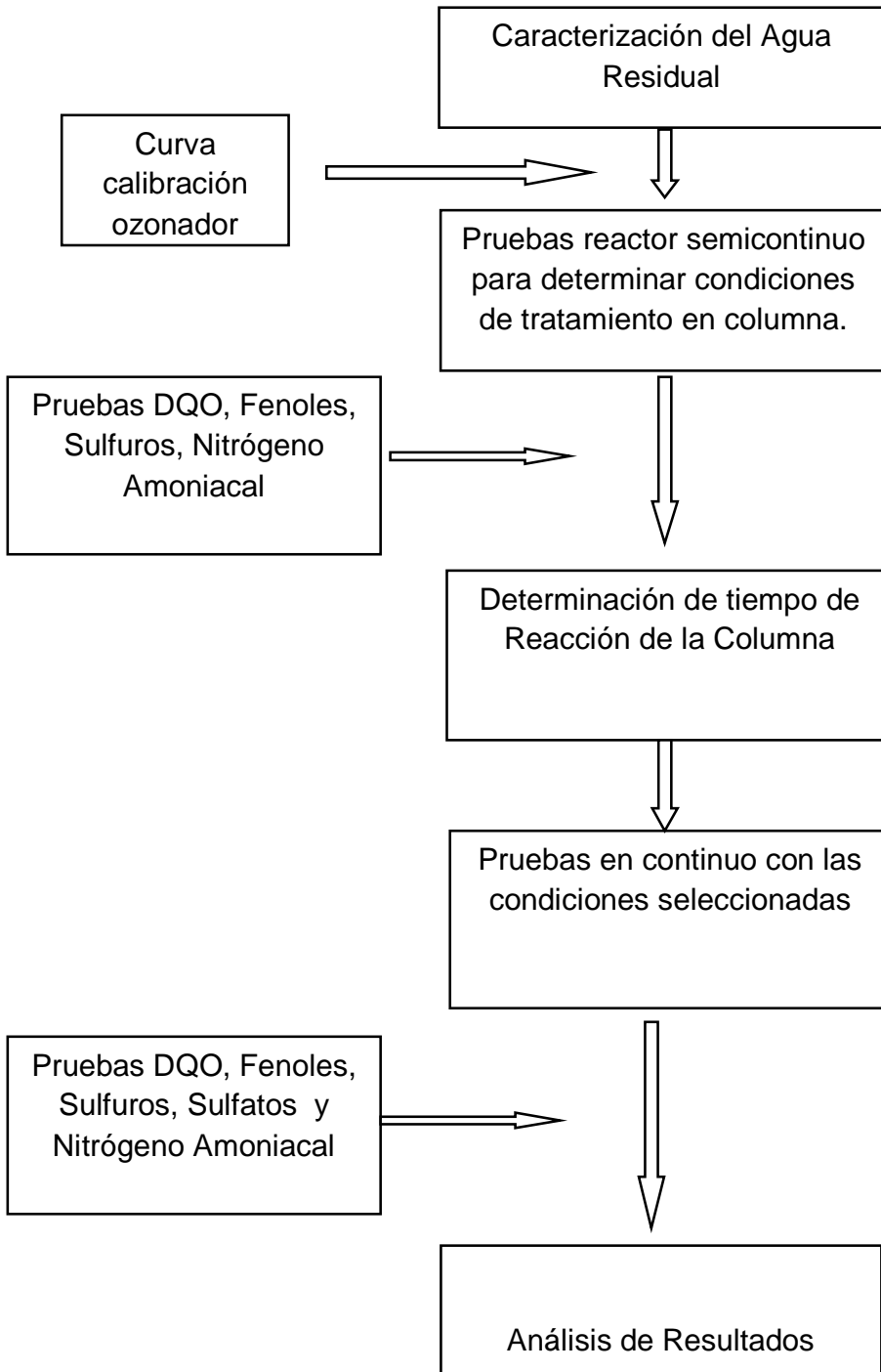


Fig. 12 Diagrama de bloques tratamiento.



2.2 CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE REAL

El agua amarga proveniente de la planta hidrosulfuradora de la Refinería Miguel Hidalgo en Tula, se mantuvo en refrigeración para poder mantener las características originales del efluente al momento de determinar los contaminantes presentes y al realizar los experimentos.

Se aplicaron las pruebas mostradas en la tabla 13 que permitieron conocer el grado de contaminación que presentaba el efluente.

Tabla 13 Técnicas utilizadas para la caracterización del efluente

Parámetro	Técnica
Sulfuros	NMX-AA-084-1982
Sulfatos	NMX-AA-074-1981
Fenoles	NMX-AA-050-SCFI-2001
DQO	NMX-AA-030-SCFI-2001
Nitrógeno Amoniacal	NMX-AA-026-SCFI-2010

2.3 TRATAMIENTO DE OZONACIÓN

2.3.1 Prueba reactor semicontinuo

Se realizaron pruebas a una dilución 1:100 del agua amarga real, a tres diferentes dosis de ozono, para lo cual se realizó una curva de calibración del ozonador con la finalidad de conocer la producción generada de ozono.

Una consideración al momento de realizar los experimentos fue que para el tratamiento se debía utilizar la menor dosis de ozono con la finalidad de garantizar que todo el ozono que se alimentaba al sistema reaccionara y así evitar la aparición excesiva de ozono residual, a su vez la presión y el flujo de oxígeno



también se consideraron en los valores más bajos que permitieran llevar a cabo la ozonación.

Otro parámetro que también fue controlado fue el pH ya que a valores básicos el H_2S se encuentra en la forma S^{2-} , por lo cual se puede realizar la oxidación a sulfatos y a su vez los sulfuros no escapen de la solución.

Con los resultados obtenidos en estas pruebas se determinaron las mínimas condiciones para el tratamiento en la columna empacada.

Las pruebas realizadas fueron a un pH básico el cual se estableció en un valor de 11, la temperatura de trabajo fue la ambiental, el volumen utilizado para las pruebas en el reactor semicontinuo para cada experimento fue de 400 mL

En la figura 13 se muestra un esquema del sistema instalado para las pruebas realizadas en un reactor semicontinuo. La presión de trabajo establecida fue de 12 psia (2), el flujo de oxígeno (1) para el cual se utilizó un rotámetro fue de 1.2 L/min (3), para la generación de O_3 se utilizó un generador de ozono (4) Ikal-ha modelo 1000-L, el ozono generado mediante el flujo de oxígeno utilizado se hizo pasar por la muestra de agua amarga colocada en un matraz de 3 bocas (5) el cual contenía un difusor poroso con la finalidad de tener una disminución del tamaño de burbuja, para la medición del valor de pH durante el tratamiento se utilizó un potenciómetro de marca Conductronic (6) colocado en una de las bocas del matraz. Para la cuantificación de ozono residual después del tratamiento se utilizó un lavador de gases (7) el cual contenía una solución de yoduro de potasio al 2%.

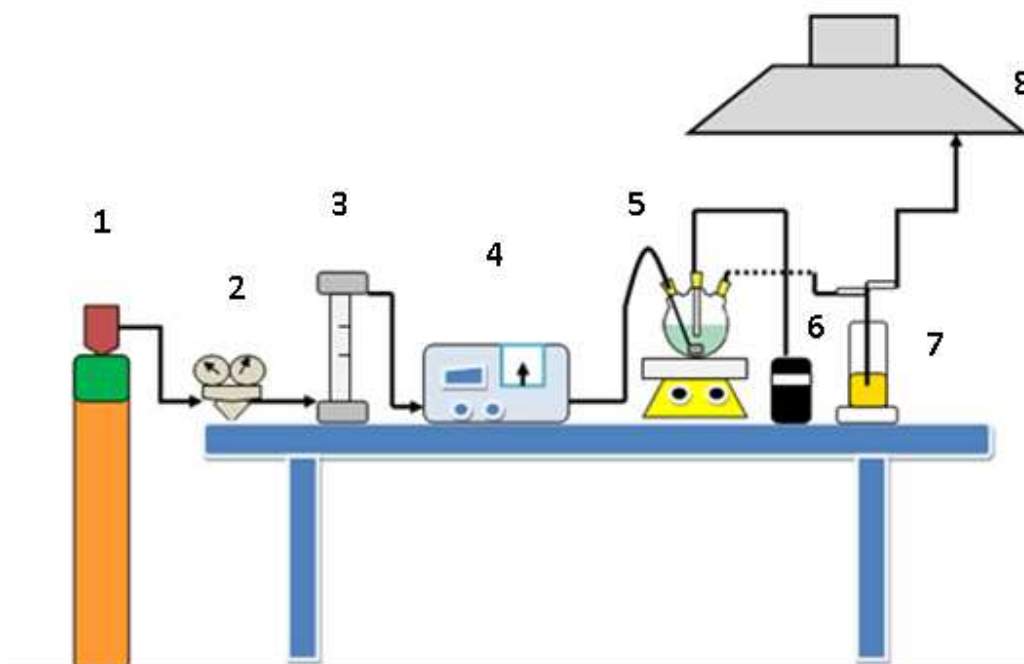


Fig.13 Esquema experimental reactor semicontinuo

(1)Tanque de oxígeno (2) Medidor de Presión (3) Rotámetro (4) Ozonador (5) Matraz de 3 Bocas (6) Potenciómetro (7) Colector de Gases (8) Campana de Extracción

Las condiciones establecidas para las pruebas experimentales en el reactor semicontinuo fueron las que se describen en la tabla 14.

Tabla 14 Condiciones de reacción pruebas en reactor semicontinuo

Parámetro	Conversión de Ozono		
	100%	75%	50%
pH inicial	11.1	11.1	11.1
pH final	11.5	11	11.1
Presión (psia)	12	12	12
Flujo de oxígeno (L/min)	1.2	1.2	1.2
Tiempo (min)	20	20	20



2.3.2 Pruebas en columna

Tomando en consideración los parámetros utilizados en las pruebas en el reactor semicontinuo, así como el uso del efluente sin diluir, se realizaron las pruebas en una columna empacada con anillo raschig y con recirculación.

El experimento se realizó a un pH de 11, todas las pruebas se efectuaron a temperatura ambiente, en cada experimento se utilizó un volumen de 2 L de agua amarga.

En la figura 14 se muestra un esquema del sistema instalado para las pruebas realizadas en la columna. La presión de trabajo establecida fue de 12 psia (2), el flujo de oxígeno (1) para el cual se utilizó un rotámetro fue de 1.2 L/min (3), para la generación de O₃ se utilizó un generador de ozono (4) IKAL-HA modelo 1000-L, el ozono generado mediante el flujo de oxígeno utilizado se hizo pasar por la muestra de agua amarga colocada en una columna empacada con anillo raschig (5) la cual contenía un difusor poroso con la finalidad de tener una disminución del tamaño de burbuja, para recircular el agua en la columna se utilizó una bomba (6) marca Blackstone modelo BL 5 a un flujo de 120 mL/min para mantener la inundación constante en la columna en un arreglo a contracorriente con la finalidad de aumentar la superficie de contacto. Para la medición del valor de pH durante el tratamiento se utilizó un potenciómetro de marca Conductronic (7) colocado en un matraz (8) y para la cuantificación de ozono residual después del tratamiento se utilizó un lavador de gases (7) el cual contenía una solución de yoduro de potasio al 2%.

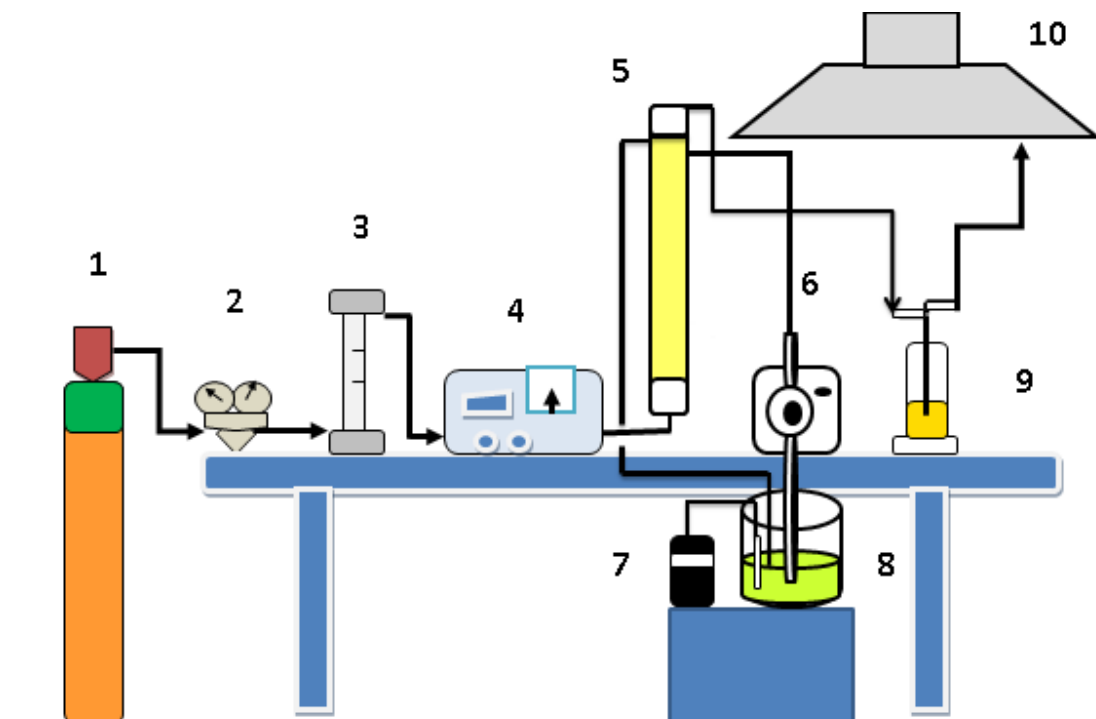


Fig.14 Esquema experimental columna empacada

- (1)Tanque de oxígeno (2) Medidor de Presión (3) Rotámetro (4) Ozonador (5) Columna Empacada (6) Bomba Desplazamiento Positivo (7) Potenciómetro (8) Recipiente Recirculación (9) Colector de Gases (10) Campana de Extracción

Las condiciones establecidas para las pruebas experimentales en la columna fueron las que se describen en la tabla 15.

Tabla 15 Resumen de las condiciones de reacción utilizadas en las pruebas en columna

Condiciones de Operación	
Presión	12 psia
pH inicial	11
Temperatura	Ambiente
Flujo de Oxígeno	20 mL/min
Tiempo	16 h
% Conversión O ₃	13.2% (157 mg Ozono)
% Flujo Bomba	10% (120 mL/min)
Volumen Muestra	2 litros



3.- RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

El agua amarga a tratar presenta una coloración fuerte (amarillo mostaza), la cual al avanzar el tratamiento va cambiando de tonalidad, hasta que al finalizar la experimentación presenta menos color (amarillo canario) que al inicio de las pruebas, esto es debido a que el ozono también tiene la propiedad de disminuir el color del agua residual que se esté tratando.

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA AMARGA

La tabla 16 presenta los resultados de las pruebas de caracterización aplicadas al agua amarga, debido a la naturaleza del efluente y los límites de detección de las técnicas de caracterización, las pruebas se realizaron utilizando una dilución de 1:100.

Tabla 16 Caracterización del Agua Amarga

Parámetro	Dilución 1:100	Sin dilución
	(mg/L)	(mg/L)
DQO	230	23000
Sulfuros	72	7200
Sulfatos	0.5	50
Nitrógeno Amoniacal	98.7	9870
Fenoles	0.25	25

Los resultados muestran que el efluente debido a sus características de DQO (límite máximo 320 mg/L para descarga), Sulfuros (límite mínimo detectable 0.5 mg/L), Nitrógeno Amoniacal y Fenoles no es susceptible para ser reutilizado, de ahí la gran importancia de aplicarle un tratamiento.



3.2 PRUEBAS REACTOR SEMICONTINUO

En la primera prueba realizada se establecieron los parámetros experimentales en los siguientes valores: debido a que inicialmente el efluente tenía un valor promedio de 8.4 se ajustó a 9 con una solución de NaOH 1M, el flujo de oxígeno se estableció en 1.8 L/h, lo cual permitió un burbujeo constante en el sistema y la cantidad de ozono introducida al sistema fue de 211 mg / h (equivalente a 50% del voltaje del equipo generador) y el tiempo de reacción fue de 15 minutos ya que a ese tiempo comenzó la aparición de ozono residual. La tabla 17 muestra los resultados obtenidos en esta primera prueba.

Tabla 17 Resultados prueba inicial

Prueba inicial	
Flujo de aire	1.8 L/h
Presión	20 psia
Producción de ozono	211 mg/h
pH inicial	9
pH final	6.75
Tiempo de reacción	15 min

De los datos obtenidos se ajustó el valor de pH y la dosis de ozono; para la cual se realizaron pruebas en donde se utilizaron diferentes porcentajes de voltaje para la generación de ozono a un mismo flujo de oxígeno y presión. Finalmente se utilizó un tiempo promedio de reacción de 20 min. Pasado este tiempo se tomó una muestra con la finalidad de cuantificar los diferentes parámetros establecidos en la tabla 16.

En la Tabla 18 se presentan los datos obtenidos de la ozonación del agua amarga, cabe mencionar que en las tres pruebas la cantidad de ozono residual fue alta debido a que se utilizó una dilución 1:100.



Tabla 18 Resultados prueba en reactor semicontinuo

Parámetro	Valores iniciales	Voltaje 100%	Voltaje 75%	Voltaje 50%
DQO	230 mg /L	133.5 mg/L	144.5 mg/L	163.9 mg/L
Fenoles	0.25 mg /L	0.004 mg/L	0.001 mg/L	0.004 mg/L
Sulfuros	72 mg/L	4 mg/L	4 mg/L	4 mg/L
Nitrógeno Amoniacal	98.7 mg/L	42 mg/L	14 mg/L	28 mg/L
Sulfatos	0.5 mg/L	32 mg/L	28 mg/L	26 mg/L
Producción Ozono	NA	248 mg/h	259 mg/h	211 mg/h
Dosis Ozono	NA	82.7 mg	86.2 mg	70.4 mg
Ozono residual	NA	44 mg	52.8 mg	45.76 mg

En cuanto a la remoción de contaminantes la concentración de fenoles y sulfuros fue mayor al 90% ya que los fenoles son fácilmente atacados por la acción del ozono, así también los sulfuros (Rodríguez, 2003). La tabla 19 muestra los porcentajes de remoción logrados para cada prueba.

Tabla 19 Remociones para la prueba en reactor semicontinuo.

Parámetro	Voltaje 100%	Voltaje 75%	Voltaje 50%
DQO	42%	37%	28%
Fenoles	98%	99%	98%
Sulfuros	94%	94%	94%
Nitrógeno Amoniacal	57%	85%	71%

Los resultados obtenidos para esta prueba sirvieron para realizar las pruebas en la columna empacada, dichas condiciones fueron: Flujo de oxígeno 1.2 L/min, presión: 12 psia, dosis de ozono: 157 mg O₃ /h, pH 11 y temperatura ambiente.



3.3 PRUEBAS EN COLUMNA PARA EL TRATAMIENTO DE OZONACIÓN

Los resultados obtenidos en las pruebas de columna (Tabla 20) muestran que el tratamiento fue efectivo para remover los contaminantes predominantes en las aguas amargas (H_2S y NH_3), en las pruebas por duplicado realizadas en la columna la aparición del ozono residual fue hasta $t=16$ h, esto identificado por la ligera coloración amarilla que presentó la solución de KI contenida en el lavador de gases, lo cual indica que todo el ozono que entraba en el sistema fue aprovechando durante el tratamiento.

Tabla 20 Remociones para la prueba en columna.

PARÁMETRO	VALOR INICIAL(mg/L)	VALOR FINAL (mg/L)	% REMOCIÓN
DQO	23000	5896	74.3
FENOLES	25	0	100
NITROGENO (NH_3)	9870	203	98
SULFUROS	7200	4	99
pH	11	11.5	N/A

3.3.1 Demanda Química de Oxígeno

El valor promedio de la DQO inicial fue de 23,000 mg/L, y que después de aplicarse el tratamiento éste disminuyó a un valor de 5,896 mg/L., en la Tabla 20 se presenta el porcentaje de remoción alcanzado con el tratamiento.

3.3.2 Fenoles

La concentración inicial de fenoles fue de 25 mg/L al realizar la dilución del influente establecido para las pruebas realizadas, la cual puede considerarse baja en relación a la de los sulfuros y nitrógeno, debido a que los fenoles son muy susceptibles a ser atacados por el ozono, la concentración de fenoles se vio disminuida casi en su totalidad al pasar una hora de tratamiento, al final de los experimentos la presencia de fenoles fue prácticamente cero.



3.3.3 Nitrógeno Amoniacal

La remoción de Nitrógeno amoniacal alcanzada fue del 98%, al sólo ser cuantificada esta variedad de nitrógeno, ya que es la que se encuentra presente en mayor proporción en las aguas amargas, se puede asumir que durante el proceso de oxidación el NH_3 fue oxidado a nitrato (NO_3^-) como se muestra en la figura 15.

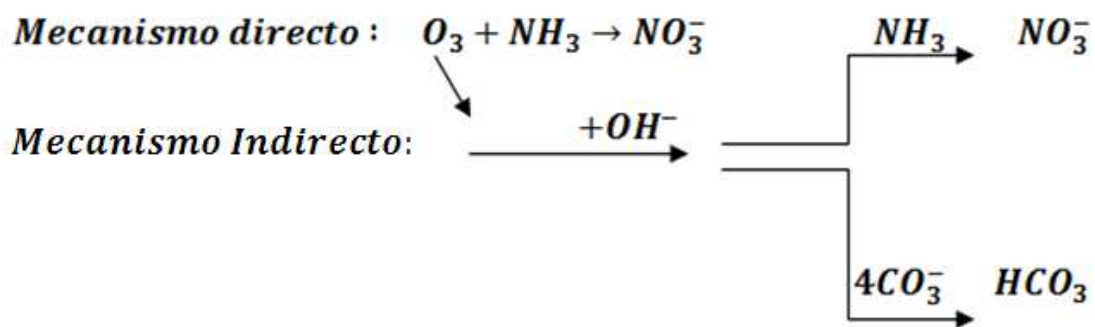


Fig.15 Mecanismo de acción del ozono sobre el NH_3

3.3.4 Sulfuros y Sulfatos

La concentración de sulfuros inicial era de 7200 mg/L, al término del experimento la remoción fue de un 99%, tomando en cuenta el mecanismo de reacción, se espera que todos los sulfuros que estuvieron presentes en el agua amarga fueran oxidados a sulfatos.

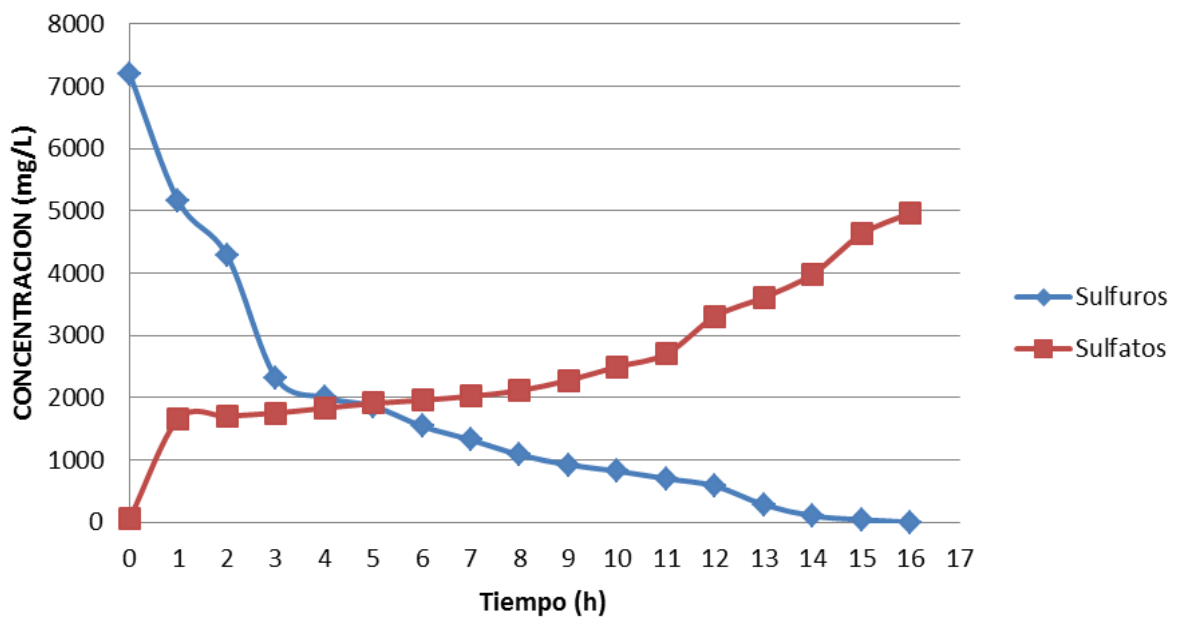
La tabla 19 muestra los valores al inicio y final del experimento en la columna empacada para los sulfuros y sulfatos.

Tabla 21. Concentraciones iniciales y finales para sulfuros y sulfatos.

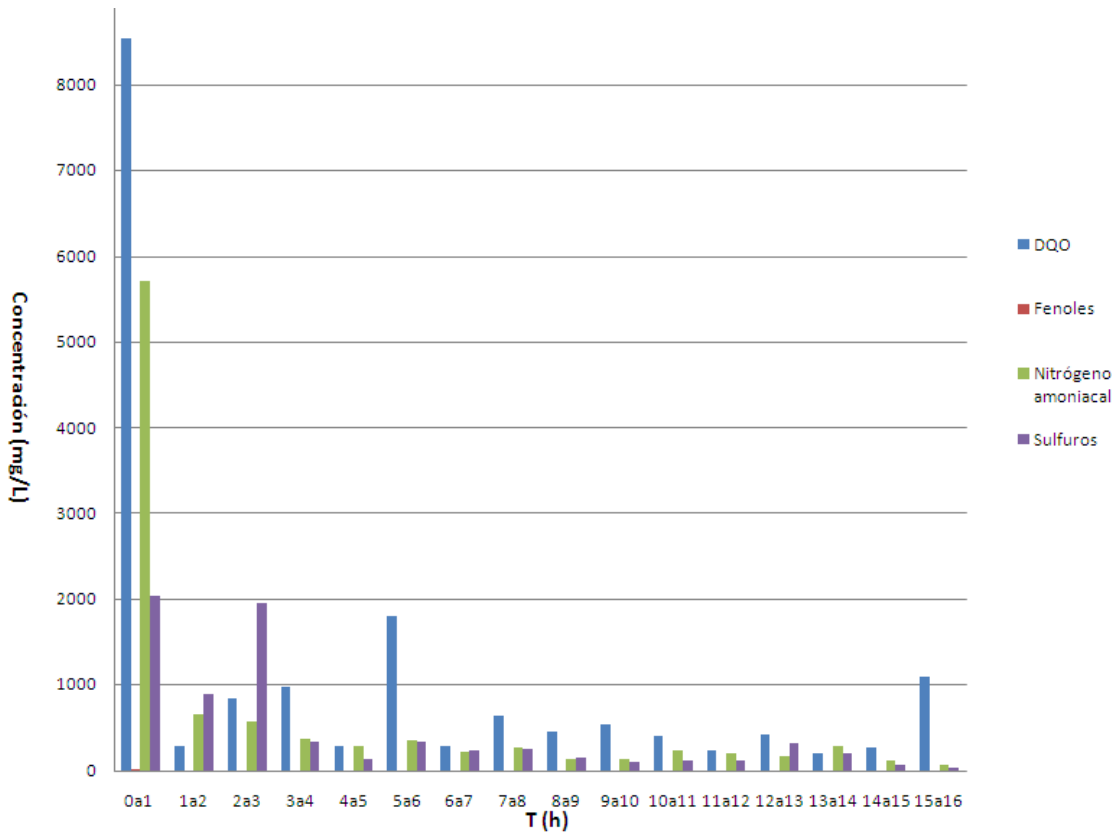
Tiempo (h)	Sulfuros mg/L	Sulfatos mg/L	Remoción sulfuros (%)
0	7200	50	0
16	4	1651	99



En la gráfica 1 se muestra la comparación entre la remoción de sulfuros y la aparición de sulfatos y en la gráfica 2 se muestra un grafico de remociones de contaminantes por cada hora de tratamiento, donde se aprecia de manera general que la remoción de sulfuros tiende a ser mas constante que la aparición de sulfatos a lo largo de la prueba, se observa que en la primera hora de tratamiento se tienen las mayores remociones de los contaminantes estudiados esto puede deberse a que a ese tiempo de tratamiento no existe la presencia de otros compuestos no identificados producto de la oxidación que pueden interferir en la acción del ozono.



Grafica 1. Concentración vs tiempo de Sulfuros y Sulfatos



Grafica. 2 Disminuciones por hora de las concentraciones de contaminantes.

3.3.4.1 Comportamiento cinético de los sulfuros

Comparando la gráfica 1 con la figura 16 en donde de manera grafica se muestran el orden de reacción conforme a las tendencias que presentan las graficas de concentración vs tiempo, el presente proceso podría ser de 1er o 2do orden.

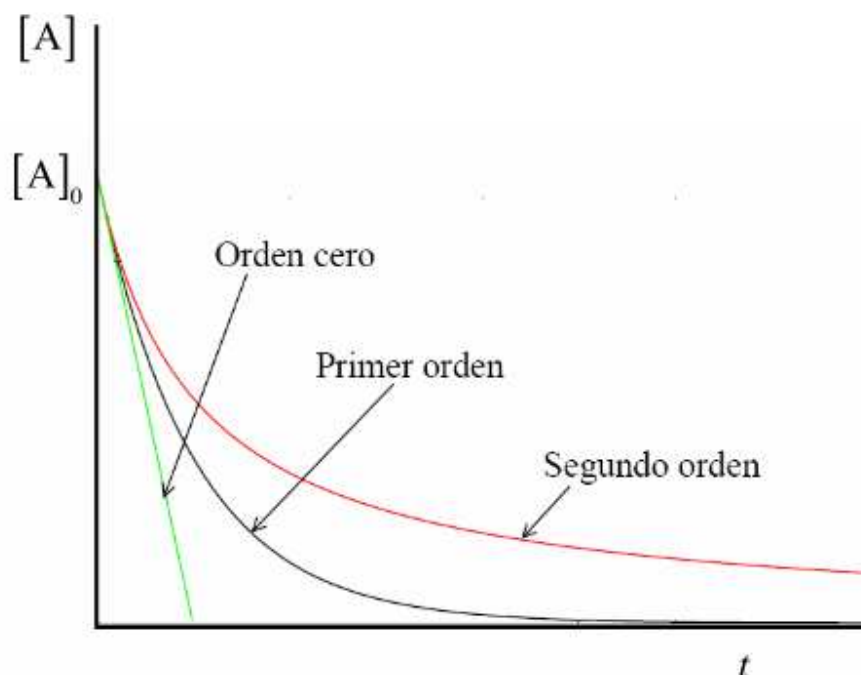
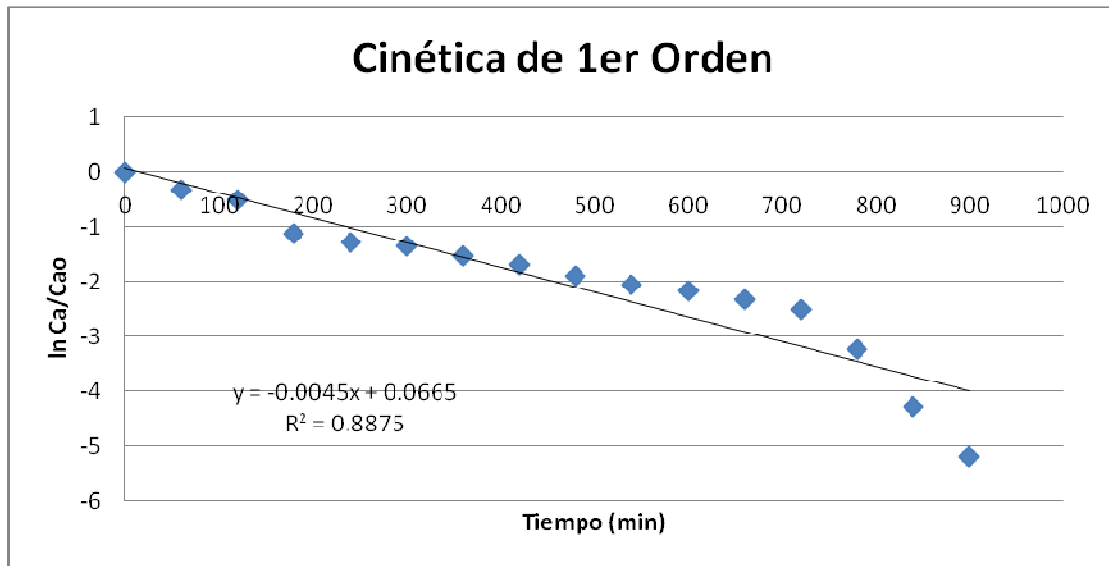


Fig. 16 Tipos de reacciones (Petrucci, 2003)

De acuerdo con Gunten (2003) los procesos de reacción con los compuestos inorgánicos incluyendo a los sulfuros responden a una cinética de 2do. Orden, debido a la capacidad técnica del generador de ozono la cantidad entregada por el equipo no alcanza la relación establecida en la bibliografía ($6.00 \text{ g O}_3 / \text{g S}^{2-}$) por lo que en el experimento la cantidad de ozono que se suministró al sistema fue constante y no hubo un exceso ya que la aparición de ozono residual fue después de 16 horas de tratamiento cuando se generó una coloración amarilla en la solución de Yoduro de Potasio, por lo tanto durante el experimento la concentración de los contaminantes se podía determinar cada hora con la muestra obtenida y no así la del ozono.

Con las concentraciones obtenidas de sulfuros se generó una gráfica de $\ln Ca / Ca_0$ a fin de corroborar si el proceso obedecía a una cinética de primer orden. (Gráfica 3).



Gráfica 3. Comportamiento cinético de la remoción de sulfuros.

Como se observa la gráfica no corresponde a una cinética de primer orden ya que el requisito es que la grafica sea una recta (coeficiente de correlación muy cercano a 1), pero debido a lo expuesto anteriormente al no tener valores para las concentraciones de ozono durante las pruebas no se pudo realizar la gráfica para comprobar una cinética de 2do Orden.



3.4 EVALUACIÓN DEL PROCESO DE OZONACIÓN.

Duranceau S., Hoop J., Lowestine M., Trupiano V., y Whidden S. (2010) mencionan que el tratamiento de los sulfuros se puede llevar a cabo por varios métodos (aeración, oxidación, filtración entre otros), siendo que la oxidación con ozono ha demostrado ser un método satisfactorio para la remoción de dicho contaminante en aguas subterráneas con presencia de sulfuros mayor a 3 mg/L.

En base a los resultados obtenidos en las pruebas en columna se puede afirmar que las condiciones utilizadas (Tabla 15) permitieron realizar un tratamiento que removió en su mayoría la cantidad de los contaminantes estudiados, aun así los valores finales no se encuentran dentro de lo permisible para su reutilización o descarga ya que en la legislación mexicana se encuentran establecidas dos normas oficiales relativas a las descargas de aguas residuales (NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-002-SEMARNAT-1996) y otra más para la reutilización del agua tratada (NOM-003-SEMARNAT-1997) en las cuales se consideran como contaminantes básicos a la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), grasas, aceites, materia flotante, sólidos suspendidos totales, sólidos sedimentables, nitrógeno total, fosforo total, así como algunos metales pesados como el mercurio y plomo entre otros. Se observa que en estas normas no se contempla a la DQO, los sulfuros, sulfatos y fenoles como contaminantes por lo que no se tienen establecidos límites máximos permisibles.

De acuerdo a lo anterior el análisis de cada contaminante podría resumirse de la siguiente manera:

DQO: El agua amarga tratada presenta un valor mayor a 5000 mg/L por lo cual se considera un valor alto y nos indica que el efluente tendría que ser sometido a otro tratamiento para terminar de remover la presencia de dicho contaminante.

Sulfuros / Sulfatos: De acuerdo a la bibliografía un valor por encima de 0.5 ppm es detectable en el agua, además la presencia de sulfuros provoca que el agua



tenga olor, además de la toxicidad que implica y la posibilidad de generar corrosión en los sistemas de tuberías.

Fenoles: Se tuvo una remoción prácticamente del 100% por lo que este parámetro no representa problema alguno.

Nitrógeno Amoniacal: Se obtuvo un valor de 203 mg/L para Nitrógeno amoniacal, el límite permitido es de 15 a 60 mg/L de Nitrógeno Total. Suponiendo que todo el nitrógeno amoniacal que reaccionó se oxidó a nitratos (NO_3^-) implica que su presencia en el agua tratada puede generar eutrofización al ser descargada a un cuerpo receptor lo cual generaría un exceso en el crecimiento de plantas y otros organismos que a largo plazo pueden afectar drásticamente la calidad del agua.

3.4.1. Mejoras al proceso de ozonación

Como todo proceso, se pueden realizar mejoras que permitan optimizarlo, por lo cual se pueden tomar en cuenta las siguientes observaciones a los parámetros que influyen en el proceso de oxidación con ozono:

Temperatura: La solubilidad del ozono en el agua disminuye conforme aumenta la temperatura, si aumenta la temperatura la constante de reacción tendría un valor más alto, pero la cantidad de oxígeno presente en la fase acuosa sería menor.

Dosis de Ozono: La cantidad de ozono que ingrese en un sistema dependerá de la capacidad del generador de ozono, entre mayor sea la cantidad de ozono también la energía requerida para su generación será mayor, a su vez la dosis ideal para tratar los efluentes solo se puede obtener mediante pruebas ya que cada uno contiene una mezcla de contaminantes en particular.

pH: El valor de este parámetro determinará el tipo de mecanismo de reacción, un valor ácido favorecerá la acción directa del ozono sobre los contaminantes mientras que a un valor básico se dará la descomposición del ozono en radicales



hidroxilo, pero si el valor es muy alto podría existir la acción de los iones carbonato y bicarbonato los cuales son inhibidores de los radicales hidroxilo.

Composición de los efluentes: La gran carga de contaminantes presentes en las aguas residuales determinará el o los tratamientos que se le requieran aplicar. Debido a la alta concentración de compuestos que reaccionan rápidamente con el ozono, la rapidez de ozonación está controlada por la transferencia de masa, por otra parte la presencia de compuestos inhibidores detiene la rapidez de ozonación por vía indirecta. (Beltrán, 2004).

Área interfacial: La eficiencia de la transferencia del ozono debe ser maximizada al incrementar el área interfacial de contacto esto se logra reduciendo el tamaño de burbuja, usando difusores de pequeño tamaño e incrementando el tiempo de contacto entre el gas y el efluente.



4.- CONCLUSIONES

Se evaluó la remoción química de los sulfuros a través de un proceso de oxidación química con ozono, al realizar la caracterización del agua amarga los valores más altos fueron los correspondientes a la DQO, sulfuros y amoniaco con valores de 23000 mg/L, 7200 mg/L y 9870 mg/L respectivamente, en el caso del fenol la concentración presente fue de 25 mg/L.

Se lograron remover los sulfuros y fenoles casi al 100%, a su vez que el nitrógeno amoniacal disminuyó un 98% y la DQO aproximadamente un 75%, la concentración de sulfatos aumentó, lo cual es debido a la oxidación que sufren los sulfuros debido al ozono, durante el proceso de ozonación el efluente tratado sufrió pérdida de color pero sin llegar a desaparecer completamente.

Se determinaron las mínimas condiciones para realizar el tratamiento de ozonación para la prueba en un reactor semicontinuo en el cual se utilizó una dilución 1:100 del agua amarga real siendo estos valores: Presión (12 psia), Flujo de oxígeno (1.2 L/min), pH (11), Dosis de ozono (212 mg O₃/h), tiempo (20 min), en el caso de la columna empacada los valores que cambiaron fueron el tiempo (16 h) debido a la utilización del efluente real sin diluir, y la dosis de ozono (157 mg/L) para así evitar la aparición de ozono residual.

A pesar de las buenas remociones de contaminantes, el agua tratada tiene una DQO alta lo cual no permite su descarga o reutilización, a la vez de que la presencia de sulfatos puede generar problemas de corrosión, por lo que se podría estudiar la posibilidad de utilizarse algún otro tipo de tratamiento a continuación de la oxidación con ozono el cual permita remover los sulfatos , otra opción sería el utilizar el tratamiento de oxidación con ozono como un pre tratamiento para reducir la carga de contaminantes presente en el efluente a tratar o como un post-tratamiento para su desinfección.



El uso del ozono en el tratamiento de aguas residuales no es nuevo, pero su utilización va en aumento debido a su eficacia y rapidez de acción, por lo que no es de sorprender que en un futuro muy próximo se utilice como parte de todos los tratamientos de residuos peligrosos.



5. BIBLIOGRAFÍA

Abia, L., Rejo V., Vieira R. (2003) La eliminación de sulfuros en el tratamiento de efluentes industriales peligrosos. Revista residuos No. 406, ISSN 0210-2064, pp. 213-220.

Ancheyta, J. (2007). Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua, Taylor & Francis Group, LLC., pp. 35-49.

Armstrong T., Gardner A., Scott B., Taylor K. (1996). Sour Water Stripping Today's Refinery June, recuperado de <http://www.insightengineers.com/articles/SourWaterStripping.pdf>

Bader, H., Haag W., Hoigné J., Staehelin, J. (1985) Rate of Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water III. Inorganic Compounds and Radicals. Water Research Volume 19, Issue 8, pp. 993–1004.

Beltran, F. (2004) Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems, Water science, technology and engineering Ed. Lewis Publishers, ISBN 1-56670-629-7, pp. 07- 30.

Bowker, P.G. (1984) Odor and Corrosion Control in Sanitary Sewerage Systems and Treatment Plants, Enviromental Protection Agency EUA, EPA/625/1-85/018 pp. 20-25.

Brink D., Langlais B., Reckhow D. (1991) Ozone in Water Treatment: Application and Engineering AWWA Research Foundation and Compagnie des Eaux Cooperative Research Report, Lewis Publishers ISBN 0-87371-474-1, pp. 11-54, 100-133.



Chairez I , Colindres P, Poznyak T. (2007). Treatment of Textile Industrial Dyes by Simple Ozonation with Water Recirculation. J. Mex. Chem. Soc, 51 (2),. ISSN 1870-249X, pp. 81-86.

Cheremisinoff, N.P. (2002). Handbook of Water and Wastewater Treatment. Butterworth-Heinemann, ISBN 0-7506-7498-9, pp. 9, 40-41.

Cooper W., Gordon G., Pacey, G., Rice, R. et al (1988) Methods of Measuring Disinfectant Residual Jour. American Water Works Association Vol. 80, No. 9, pp. 94-108.

Cooper W., Lin K., Kurucz C., Nickelsen M., Waite T. (1994) High energy electron beam generation of oxidants for the treatment of benzene and toluene in the presence of radical scavengers. Water research, Vol. 28, Issue 5, pp. 1227-1237.

Diccionario de Términos de Pemex Refinación recuperado de <http://www.itek.com.mx/INDUSTRIA/DICCIONARIO%20PEMEX.pdf> el día 18 de Septiembre de 2011.

Duranceau S., Hoop J., Lowestine M., Trupiano V., Whidden S. (2010) Innovative Hydrogen Sulfide Treatment Methods: Moving Beyond Packed Tower Aeration., Florida Water Resources Journal, July, pp. 4-14.

Environmental Protection Agency (1974) Process Design Manual for Sulfide Control in Sanitary Sewerage Systems, pp. (2-1) – (2-9).

Environmental Protection Agency Guidance Manual (1999) Ozone: Alternative Disinfectants and Oxidants, 815-R-99-014 April, pp. (3-1) – (3-42).



Erickson D., Scoville, (1995). Six ways to get more Ozone into Water. Water Technology. March: 104. Recuperado de:

<http://secure.gvmq.com/watertechnonline/article.asp?IndexID=5180312>.

Fontainer, V. et al (2005). Oxidation of Organic Pollutants of Water to Mineralization by Catalitic Ozonation. Ozone: Science and Engineering 27: 115-128.

Glaze, W. (1986) Reactions products of Ozone: a Review. Environmental Health Perspectives, Vol. 69, pp. 151-157.

Gogate P., Pandit A., (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, Advances in Environmental Research 8, pp. 501-551.

Gottschalk, C., Libra J.A. , Saupe A. (2000) Ozonation of Water and Waste Water, Wiley - VCH, ISBN 3-527-30178-X, pp.3-36.

Gunten U. (2003) Ozonation of drinking Water: Part I. Oxidation Kinetics and Product Formation, Water Research 37, pp. 1443-1467.

Hiil A., Rice R., Robson C. , Wade G (1981) Uses of ozone in Drinking Water Treatment. Jour. AWWA., September: 94, pp. 44-57.

Hoigné, J., Staehelin, J. (1982). Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hidroxide Ions and Hydrogen Peroxide Envir. Sci. Technol. 16:676, pp. 676-681.

<http://www.absoluteozone.com/index.html> consultado el día 11 de Julio de 2012.



<http://www.awwa.org/comunnication/opflow> consultado el día 02 de Agosto de 2012 a las 19:15 hrs.

<http://www.hannainst.com/usa/prods2.cfm?id=036008&ProdCode=BL%20Series%20Pumps> consultado el día 06 de Agosto de 2012 a las 19:30 hrs.

<http://www.lenntech.com/systems/ozone/ozone-technology.htm> consultado el día 19 de abril de 2012 a las 15:00 hrs.

http://www.ozono.it/index.php?option=com_content&view=article&id=4&Itemid=17&lang=es consultado el día 03 de Septiembre de 2012 a las 13:00 hrs.

<http://www.spartanwatertreatment.com/ozone-water-treatment.html> consultado el 19 de Abril de 2012 a las 14:00 hrs.

<http://www.yokogawa.com/us> PH-A-008 Consultado el día: 10 de Septiembre de 2011 a las 20:00 hrs.

Hung, Y., Lawrence, K., Howard, H., Yapijakis, C. (2004) Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment, Marcel Dekker Inc, New York, ISBN 0-8247-4114-5, pp. 84-86, 185-188.

Hvitved-Jacobsen T., Nielsen, A., Vollertsen J. (2004) Chemical sulfide oxidation of wastewater: effects of pH and temperature. Water Science and Technology. Vol. 50, No. 4, pp. 185-192.

Kamenev S., Munter, R., Preis S., Siirde, E. (1993). Methodology of Ozone Introduction into water and Wastewater Treatment, Ozone Science and Engineering, Vol. 15, pp. 149-165.



Kim S., Vogelpohl A. (2004) Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, J. Ind. Eng. Chem., Vol., No. 1, pp. 33-40.

Miyamoto Y., Nuñez I., Texta, J. (2001). Mejoras técnicas a una planta de tratamiento de aguas amargas. Ingeniería Química Vol. 33 No. 385, Diciembre, ISSN 0210-2064, pp. 80-87.

Mizuno, T., Takeshima D., Tsuno H, Yamada H. (2008) Removal Characteristics of Organic Pollutants in Sewage Treatment by a Pre-Coagulation, Ozonation and Ozone/Hydrogen Peroxide Process. Ozone Science and Engineering, 30 (4), pp. 263-274.

Mooketsi O. (2008). Evaluation of ozone for the removal of phenolic compounds in wastewater from the Meristol plant (Sasolburg), University of Witwatersrand, Johannesburg., pp. 8-16.

Morales, M. (2001). Planta de tratamiento de aguas amargas provenientes de los procesos de la refinería Miguel Hidalgo, Facultad de Química, pp. 3-15.

Nemerow, N, Agardy F., Sullivan P., Salvato J. (2009). Environmental Engineering. Water and Wastewater, Soil and Groundwater treatment and remediation. Wiley and Sons, pp. 56, 60,66, 133-136, 178-179.

Netzer A., Rice, R, (1989) Handbook of Ozone Technology and Applications Vol, 1, Ed. Ann Arbor Science, pp. 2-21, 41-42, 77, 86.

Rakness, K.L. (2005). Ozone in Drinking Water Treatment: Process Design, Operation and Optimization. AWWA Denver, ISBN 1-58321-379-1, pp. 1-16.



Rodríguez, V. (2003) Procesos de Potabilización del agua e influencia del Tratamiento de ozonación. Díaz de Santos, Madrid, ISBN 84-7978-587-X, pp. 13-61.

Schleiner C. (1995) Ozone Handcuffs: A Troublesome Trio, Water Technology May: 3. Recuperado de:
<http://secure.gvmg.com/watertechonline/article.asp?IndexID=5180502>.

Scoville P. (1996) Ozone Disinfection by the Book: Several Variables Affect the Succes of the Diffuser Systems Water Technology. March: 92. Recuperado de:
<http://secure.gvmg.com/watertechonline/article.asp?IndexID=5190306>.

Streng, A. (1961). Tables of ozone properties, Journal of Chemical Engineering Data Vol. 6, No. 3 July., pp. 431-436.

Tetsuo H. Masaji I., Hideshia K. Yukio, M. Kiyoshi, M. Hideo, M. Hisashi, S. Takashi. Kurita (1999) Handbook of Water Treatment Second English Edition, Kurita Water Industries Ltd., Tokyo, pp. (10-16) – (10-18).

United States Environmental Protection Agency (1999) Wastewater Technology Fact Sheet. EPA 832-F-99-063.

Yu, M. (2003). Treatment of Sour Water in a Sequencing Batch Reactor and the Effects of Shale Ash Solids. University of Queensland, pp. 3-6.

Zaror, A. (2002). Introducción a la Ingeniería Ambiental para la Industria de Procesos., Universidad de Concepción, ISBN 9562272524, pp. (5-1), (5-39).

Zepp, R.G. (1988) Factors affecting the Photochemical Treatment of hazardous Waste. Enviromental. Sciece. Technology. 22(3) March, pp. 256–257.



ANEXO

DETERMINACIÓN DE DQO

Basada en la NMX-AA-030-SCFI-2001 Análisis de Agua - Determinación de la Demanda Química de Oxígeno en Aguas Naturales, Residuales y Residuales tratadas - Método de prueba

Se entiende por demanda química de oxígeno (DQO), a la cantidad de materia orgánica e inorgánica en un cuerpo de agua susceptible de ser oxidada por un oxidante fuerte.

El método que involucra el uso de dicromato es preferible sobre procedimientos que utilizan otros oxidantes debido a su mayor potencial redox y su aplicabilidad a una gran variedad de muestras

.

Reactivos

Disolución estándar de Hidrogenoftalato de potasio (1 mL= 1.176 mg de DQO).

Deshacer los grumos y secar el biftalato de potasio a 120°C. Pesar aproximadamente y con precisión 0.851 g de biftalato de potasio, disolver en agua y aforar a 1 L. Es estable hasta por 3 meses cuando se mantiene en refrigeración y si no se observa crecimiento biológico.

Disolución de sulfato de plata en ácido sulfúrico.

Pesar aproximadamente y con precisión 10.12 g de sulfato de plata (ver inciso 7.1.4) y disolver en 1 L de ácido sulfúrico concentrado (ver inciso 7.1.1). El sulfato de plata requiere un tiempo aproximado de dos días para su completa disolución formada debe mantenerse en la oscuridad para evitar su descomposición.

Disolución de digestión. Pesar aproximadamente y con precisión 10.216 g de dicromato de potasio, previamente secado a 103°C por 2 h, y añadirlos a 500 mL



de agua, adicionar 167 mL de ácido sulfúrico concentrado y aproximadamente 33.3 g de sulfato mercúrico. Disolver y enfriar a temperatura ambiente. Aforar a 1 L con agua.

Curva de calibración

Tabla 22. Valores para realizar curva de calibración DQO

Matraz 25 mL	Concentración mgO ₂ /L	mL (C ₈ H ₅ KO ₄)	(mL) Agua destilada
1	0	0	25
2	60	1.87	23.13
3	80	2.50	22.50
4	100	3.12	21.88
5	200	6.25	18.75
6	300	9.37	15.63
7	400	12.50	12.50
8	500	15.62	9.38
9	600	18.75	6.25
10	700	21.87	3.13
11	800	25.00	0

Procedimiento

1. Método de reflujo cerrado/ método espectrofotométrico
2. Precalentar a 165°C el horno.
3. Colocar en los tubos de reacción 2 mL de muestra previamente homogeneizada dentro de los tubos.
4. Adicionar a los tubos de reacción 1 mL de la disolución de digestión A.
5. Añadir cuidadosamente 3 mL de la disolución de sulfato de plata en ácido sulfúrico. Asegurarse que de que están herméticamente cerrados. Suavemente invertir los tubos varias veces destapando después de cada inversión para liberar la presión.
 - **NOTA.** La disolución es fuertemente ácida y el tubo se calienta en este proceso, trabajar con guantes aislantes.
6. Colocar 2.5 mL de agua en un tubo para la determinación del blanco de reactivos.



7. Colocar todos los tubos en la gradilla metálica y posteriormente dentro del horno previamente calentado a 165°C y reflujar por 30 minutos.
8. Retirar los tubos del horno y dejar que los tubos se enfríen a temperatura ambiente, permitiendo que cualquier precipitado se sedimente.
9. Medir la absorbancia en el espectrofotómetro, previamente calibrado a una longitud de onda de 620 nm

Cálculos

Calcular la DQO en la muestra en miligramos por litro (mg/L) directamente de la curva de calibración, con la ecuación siguiente.

$$Y = mX + b \quad (32)$$

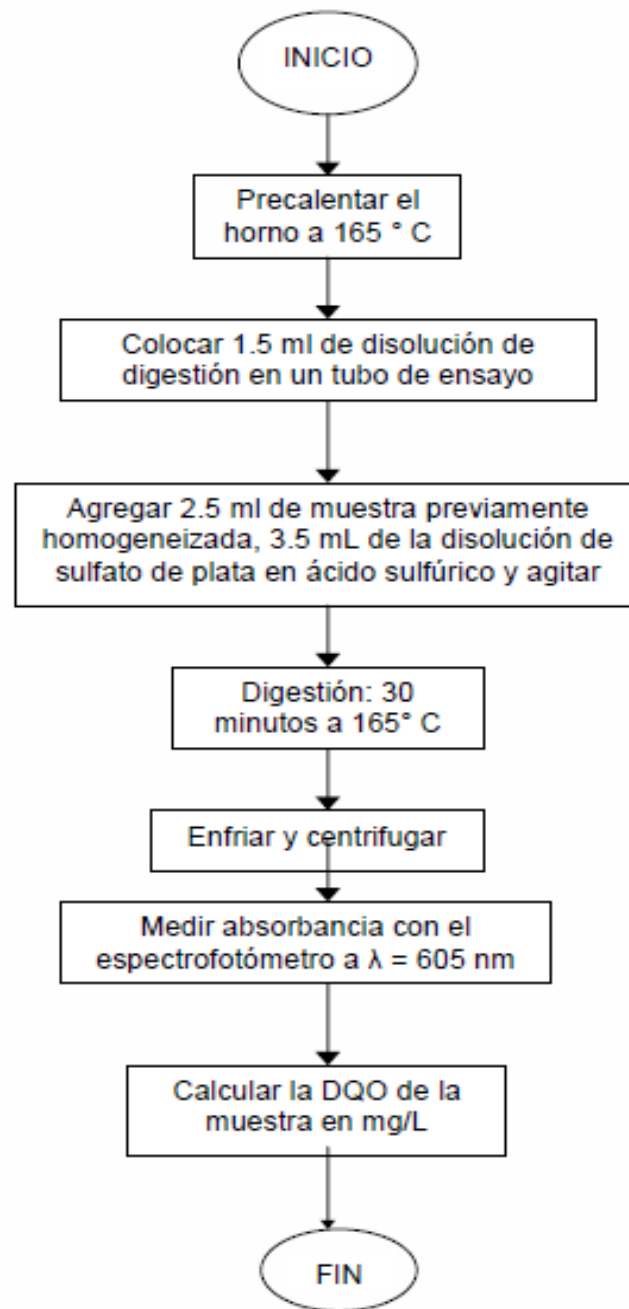
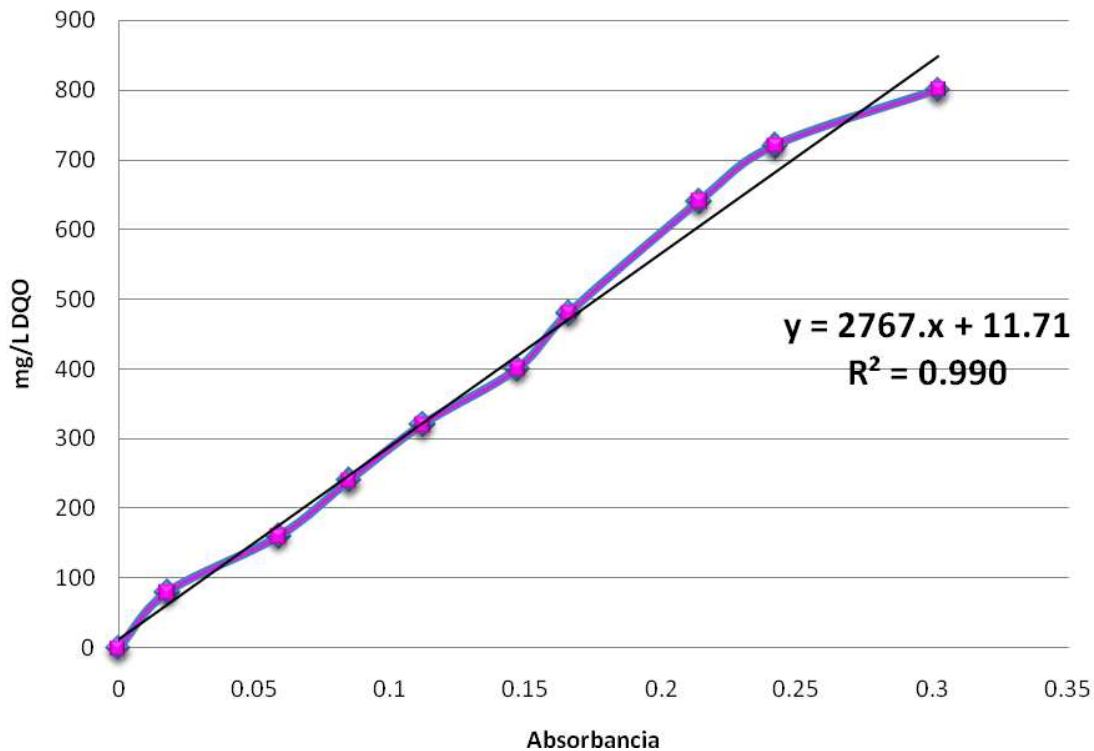


Fig. 17 Diagrama determinación DQO



Gráfica 4. Curva de Calibración DQO

DETERMINACION FENOLES

Basada en la NMX-AA-050-SCFI-2001 Análisis de Agua- Determinación de Fenoles Totales en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas- Método de Prueba.

El procedimiento que en este documento se describe es aplicable a muestras líquidas, el método está basado en la destilación de los fenoles y la subsecuente reacción de estos con 4-aminoantipirina a un pH de 10 ± 0.1 en presencia de ferrocianuro de potasio, formando compuestos de un color amarillo intenso a rojo, los cuales son extraídos de la solución acuosa con cloroformo midiendo su absorbancia a una longitud de onda de 460 nm o bien leer directamente el complejo formado a 525 nm.



Reactivos

Disolución patrón de fenol (1g/L).

Pesar aproximadamente y con precisión 1 g de fenol y diluir con agua a 1 L

Amoniaco concentrado

Disolución de 4-aminoantipirina (2% P/V):

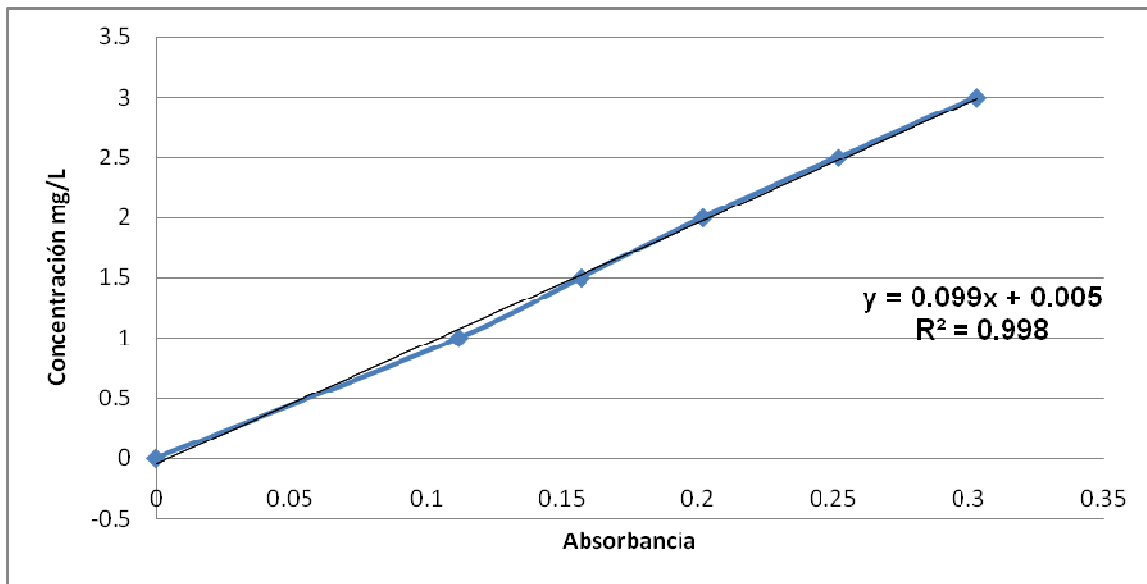
Pesar aproximadamente y con precisión 2,0 g de 4-aminoantipirina y disolver en 100 mL de agua.

Disolución de ferrocianuro de potasio (8% P/V):

Pesar aproximadamente y con precisión 8.0 g de ferricianuro de potasio y disolver en 100 mL de agua.

Procedimiento:

1. Tomar 10 mL de muestra o en su caso una dilución
2. Agregar 250 μ L de NH_4 Concentrado
3. Agregar 100 μ L de 4-aminoantipirina
4. Agregar 100 μ L de ferrocianuro de potasio
5. Esperar 10 minutos
6. Leer Absorbancia a 550 nm.



Gráfica 5. Curva de calibración Fenoles



DETERMINACION SULFUROS

Basada en NMX-AA-084-1982 Análisis De Agua – Determinación de Sulfuros en Aguas Naturales, Residuales Y Residuales Tratadas - Método De Prueba

Se puede determinar la presencia de sulfuros por el método del azul de metileno el cual se basa en la reacción del sulfuro, el cloruro férrico y la dimetil-para-fenilendiamina para producir el azul de metileno. Una vez desarrollado el color, se añade fosfato de amonio para eliminar el color debido al cloruro férrico.

El método iodométrico se efectúa a partir de una titulación basada en la reacción del iodo con el sulfuro en solución ácida, oxidándolo hasta azufre.

Solución de ácido clorhídrico, HCl, 6N.

Solución estándar de iodo, 0.0250 N.

De 20 a 25 g de KI se disuelven en agua y se añaden 3.2 g de iodo, después de que éste se haya disuelto, diluir a un litro y valorarlo con solución de tiosulfato de sodio 0.0250 N, usando almidón como indicador

Solución estándar de tiosulfato de sodio, 0.0250 N.

Disolver 6.205 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en agua, adicionar 1.5 cm^3 de solución de NaOH, 6N ó 0.4 g de NaOH sólido y diluir a 1L. Titular con solución de bi - iodato de potasio.

Solución estándar de bi - iodato de potasio, 0.0250 N. Disolver 812.4 mg de $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ en agua y diluir a un litro.

Solución de almidón. Disolver 2.0 g de almidón soluble y como preservador 0.2 de ácido salicífico, en 100 cm^3 de agua.

Procedimiento para determinar sulfuros



1. Se colocan 5 mL de la muestra y se agregan 200 ml de agua destilada en el frasco de DBO a esto se le adiciona: 1 mL de HCl 6N, 2 mL de NaOH 6 N y 2 mL de Acetato de Zinc 2N.
2. Se agitan los frascos durante 3 minutos y se deja reposar durante 30 min.
3. Transcurrido éste tiempo se tira el sobrenadante y se filtra el precipitado por medio de vacío, al papel filtro se le enjuaga en un vaso de precipitado con un volumen de 100 mL de agua destilada, procurando retirar la totalidad del filtrado.
4. A este vaso con el filtrado se le agrega: 3 mL de HCl 50%, 5 mL de KI 0.025N y 1 mL de almidón. El vaso debe tener una coloración azul.

Posteriormente se titula con Tiosulfato de Sodio 0.025 N.

Cálculos.

Si un cm³ de la solución de iodo 0.0250 N reacciona con 0.4 mg de sulfuro:

Concentración de sulfuros:

$$\text{mg/L} = \frac{[(A \times B) - (C \times D)] \times 16,000}{\text{cm}^3 \text{ de la muestra.}}$$

(33)

donde:

A = Solución de iodo, en cm³.

B = Normalidad de la solución de iodo.

C = Tiosulfato de sodio, en cm³.

D = Normalidad del tiosulfato de sodio.



DETERMINACION SULFATOS

Basada en la NMX-AA-074-1981 Análisis De Agua - Determinación De Sulfatos En Aguas Naturales, Residuales Y Residuales Tratadas - Método De Prueba

El ion sulfato tiene la particularidad de precipitar a partir de soluciones de ácido acético que contengan ion bario, $BaCl_2$, formando cristales de sulfato de bario de tamaño y aspecto uniforme. El método turbidimétrico aprovecha esta propiedad para determinar la concentración del ion sulfato, mediante la medición de la turbidez ocasionada por la precipitación del sulfato de bario y su comparación frente a patrones de concentración conocida.

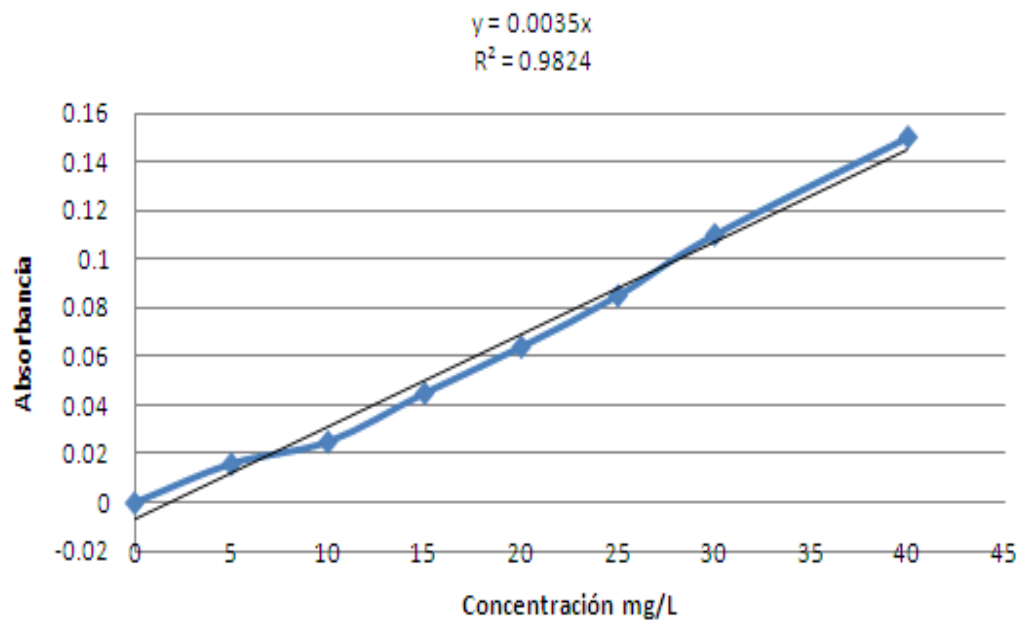
Reactivo acondicionador

Mezclar 50 cm³ de glicerol con una solución que contenga 30 cm³ de ácido clorhídrico concentrado, 300 cm³ de agua. 100 cm³ de alcohol etílico o isopropílico al 95% y 75 g de cloruro de sodio.

- Cloruro de bario ($BaCl_2$) en cristales.

Procedimiento

1. Tomar 100 ml de muestra o alguna dilución.
2. Agregar 5 mL de la solución acondicionadora.
3. Agitar
4. Agregar $BaCl_2$ (procurar siempre agregar la misma cantidad)
5. Agitar 1 min.
6. Tomar absorbancias cada 30 segundos por 4 min. a 420 nm



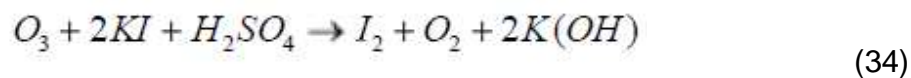
Gráfica 6. Curva de calibración sulfatos



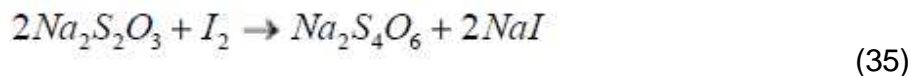
CUANTIFICACIÓN DE OZONO

Para la determinación del ozono en la fase gas se utiliza un método indirecto, conocido con el nombre de yodométrico.

El método se basa en el desplazamiento del yodo a diferente pH. En esta técnica los oxidantes son determinados haciéndolos reaccionar con un exceso de iones yoduro, en ácido sulfúrico, de acuerdo a la siguiente reacción:



Posteriormente se determina el yodo liberado con un reductor estándar, como el Tiosulfato de sodio:



Reactivos:

Solución 0.1 N, de Ácido Sulfúrico.

Solución 0.1 N, de Tiosulfato de sodio.

Solución al 2% de Yoduro de potasio.

Solución al 1% de almidón.

Procedimiento:

1. Colocar 200 mL de la solución de yoduro de potasio al 2%, en un matraz burbujeador, o lavador de gases.
2. Utilizando una manguera de PVC, llevar el flujo de ozono al lavador de gases y cerciorarse de que no halla fugas.



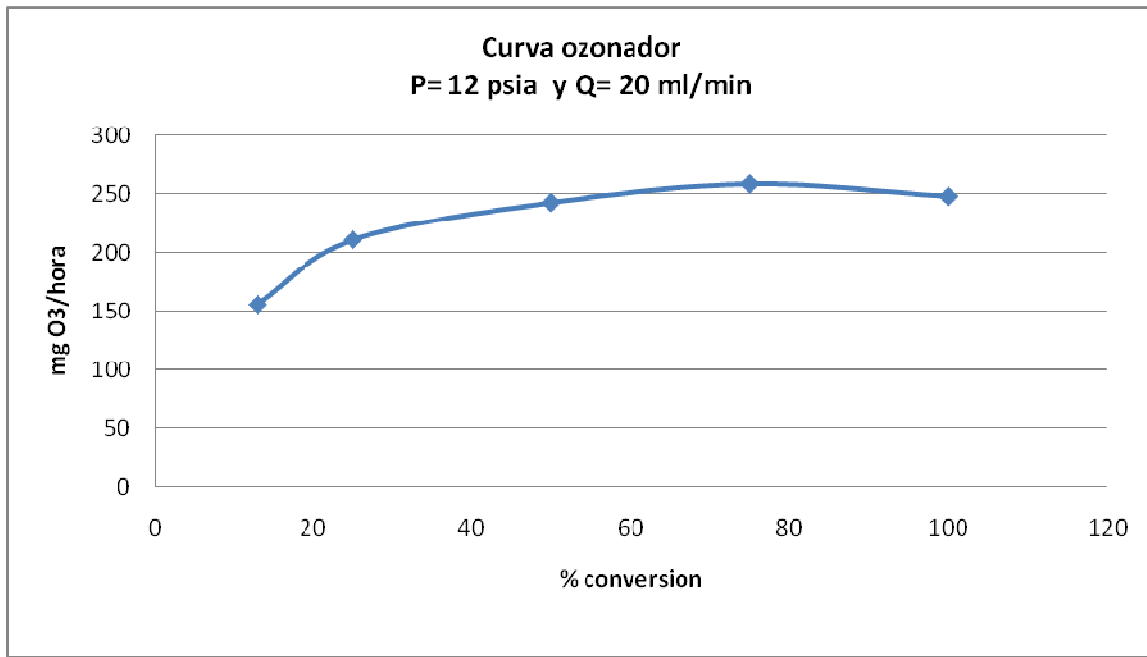
3. Burbujear la solución el tiempo necesario. Durante el burbujeo la solución de yoduro de potasio cambia de color, pasando del color amarillo claro hasta el color castaño.
4. Adicionar 5 ml de la solución de ácido sulfúrico, 0.1 N.
5. Titular esta solución con tiosulfato de sodio, 0.1 N. Llevar la solución nuevamente hasta el color amarillo pálido.
6. Agregar unas gotas del indicador de almidón. La solución cambia a un color azul.
7. Continuar la adición de tiosulfato de sodio 0.1 N, hasta que la solución esté transparente. Registrar el volumen de tiosulfato gastado.

Cálculos

1. Con el volumen de tiosulfato gastado, se calculan los moles de tiosulfato que reaccionaron.
2. De la estequiometria de la reacción (II), se observa que por cada mol de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ reaccionan 0.5 mol de I_2 , es decir, la relación es 2:1 por lo que se pueden deducir los mol de I_2 .
3. De la estequiometria de la reacción (I), se observa que por cada mol de I_2 , reacciona 1 mol de O_3 , es decir, la relación es 1:1. Con lo que finalmente se obtiene la cantidad de ozono producida por el equipo (mol/tiempo).
4. Si se requiere saber la concentración de la fase gaseosa ($\text{mg O}_3/\text{L aire}$), con el peso molecular del ozono (g/mol) y el flujo de gas alimentado (L/min), se puede deducir este valor.



CURVA DE CALIBRACIÓN DE OZONO



Gráfica 7. Curva de calibración del equipo generador de ozono



EQUIPO DE OZONACIÓN

Fig.18 Generador de Ozono

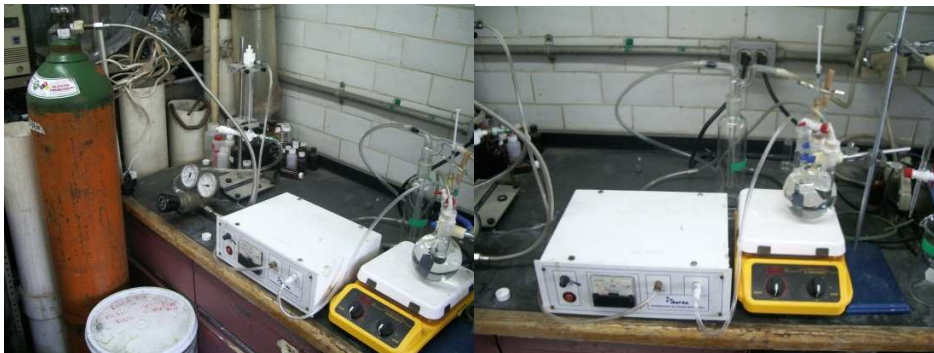


Fig. 19 Sistema de ozonación semi-continuo.



Fig. 20 Lavador de gases y columna empacada