



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**PROPUESTA DE TRATAMIENTO FISICOQUÍMICO
DE AGUAS DESFLEMADAS,
MEDIANTE UN MÉTODO DE OXIDACIÓN
AVANZADA: OZONO/PERÓXIDO DE HIDRÓGENO**

TESIS

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

PRESENTA

LUIS TETZIN DOMÍNGUEZ FABELA



MÉXICO, D. F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: Prof. RODOLFO TORRES BARRERA
Vocal: Prof. FRANCISCO JAVIER GARFIAS VASQUEZ
Secretario: Prof. ALFONSO DURAN MORENO
1er. Suplente: Prof. JOSÉ AGUSTÍN GARCÍA REYNOSO
2°. Suplente: Prof. RAFAELA GUTIÉRREZ LARA

Sitio en donde se desarrolló el tema:
Laboratorio 301. Conjunto E. Facultad de Química,
UNAM.

Asesor del tema:

Dr. Alfonso Duran Moreno

Sustentante:

Luis Tetzin Domínguez Fabela.

**Agradecimiento especial por el apoyo económico brindado para
la realización de este trabajo al proyecto
DGAPA PAPIIT IN 1059072**

AGRADECIMIENTOS

A mis padres por su apoyo incondicional en cada aspecto de mi vida, por los consejos que me han dado y por hacer de mí una persona de bien. Por enseñarme que las metas que te propones solo se pueden alcanzar si te esfuerzas, y que el esfuerzo que muestres es el reflejo de cuanto realmente deseas lograr alcanzar esas metas.

A mis hermanas por la ayuda brindada para la culminación de este ciclo y por ser tan buenas amigas.

Agradezco a mis sinodales por su tiempo, buena disposición y sus comentarios constructivos. Al Dr. Alfonso Duran por asesorar mi trabajo de tesis, por su apoyo brindado y por permitirme ser parte de su equipo de trabajo durante este tiempo. A la M. en I. Rafaela por supervisar mi trabajo, por sus sugerencias y sus prudentes observaciones. Al M. en I. Sergio por el interés mostrado al compartirme su opinión y aconsejarme. A todos los amigos y compañeros de trabajo del laboratorio 301 por hacer mas amena mi estancia.

A mis amigos y compañeros de carrera, por los momentos que pasamos, por las fiestas, las reuniones, el intercambio de ideas y claro por su amistad. A los que me han enriquecido como persona.

A Liliana por estar a mi lado y hacer de cada día un día especial.

**A la memoria de mi gran amigo
Pablo Álvaro López García**

ÍNDICE

	Página
NOMENCLATURA.....	I
INTRODUCCIÓN.....	II
OBJETIVOS.....	V
HIPÓTESIS.....	V
1. ANTECEDENTES	1
1.1 Aguas desfleamadas	1
1.2 Origen de las aguas desfleamadas	1
1.3 Tratamiento de las aguas amargas (Desorción de aguas amargas)	2
1.3.1 Tanque estabilizador de alimentación	4
1.3.2 Desorbedor de agua amarga	4
1.4 Fenol y compuestos fenólicos	5
1.5 Procesos de oxidación avanzada	8
1.5.1 Peróxido de hidrógeno y catalizador (H_2O_2/Fe^{2+})	13
1.5.2 Ozonación con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	15
1.5.3 Ultrasonido (O_3/US y H_2O_2/US)	15
1.5.4 Ozonación	16
1.5.5 Métodos ozono-ultravioleta (O_3/UV), (H_2O_2/UV) y ($O_3/H_2O_2/UV$)	16
1.6 Degradación de fenoles mediante AOP's	17
1.6.1 Degradación de compuestos fenólicos	20
1.7 Ozonación con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	24

1.7.1	Química del ozono en el tratamiento de agua y agua residual	25
1.7.2	Mecanismo de reacción del ozono en solución acuosa	27
1.7.2.1	Mecanismo directo	27
1.7.2.2	Mecanismo indirecto	28
1.7.3	Reacciones O_3/H_2O_2	31
1.7.4	Parámetros importantes durante los procesos de ozonación	32
1.7.5	Mecanismo para disolver el ozono en agua	33
1.7.5.1	Difusores de burbuja	36
2.	METODOLOGÍA	38
2.1	Diagrama de bloques de la experimentación	39
2.2	Caracterización de las aguas desfleadas	40
2.3	Diseño de experimentos	42
2.3.1	Diseño factorial 3^2	42
2.4	Tratamiento $O_3-H_2O_2$ para aguas desfleadas	43
2.4.1	Material y Reactivos	44
2.4.2	Desarrollo de los experimentos	45
2.5	Análisis cromatográfico (HPLC)	46
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	48
3.1	Caracterización del agua desfleada cruda	48
3.2	Resultados remoción de fenoles y DQO	48
3.2.1	Análisis de resultados remoción de fenoles	49
3.2.2	Análisis Resultados Remoción de DQO	53
3.3	Caracterización del agua desfleada tratada	56
3.4	Resultados HPLC	57
3.4.1	Análisis de resultados HPLC	65
3.5	Análisis económico	67
3.5.1	Parámetros y datos considerados	67
3.5.2	Cálculos y estimaciones	68
3.5.3	Recuperación de la inversión	69

4. CONCLUSIONES	72
5. REFERENCIAS	75
5.1 Referencias impresas	75
5.2 Referencias electrónicas	79
6. ANEXO	81
6.1 Determinación de los parámetros de caracterización	81
6.1.1 Fenoles	81
6.1.2 Demanda química de oxígeno (DQO)	84
6.1.3 Nitrógeno total	88
6.1.4 Dureza total	92
6.1.5 Sulfuros (método iodométrico)	95
6.1.6 Sílice	96
6.2 Valoración del peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	99
6.3 Cuantificación del ozono	101
6.4 Curva de calibración del ozonador	103
6.5 Curvas de calibración para HPLC	103

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Diagrama de Flujo de Proceso de la desorción de aguas amargas	3
Figura 2. Número de publicaciones relacionadas con los POA's	9
Figura 3. Reacciones de adición electrofílica	21
Figura 4. Oxidación de la hidroquinona a o-quinona	21
Figura 5. Reacción de deshidrogenación	22
Figura 6. Formación de ácido maléico	22
Figura 7. Secuencia general propuesta para la mineralización del fenol por radicales hidroxilo	23
Figura 8. Oxidación directa de un alcano por ozono.....	28
Figura 9. Cámara de proceso de purificación de capa	34
Figura 10. Columna de burbujeo en contracorriente	35
Figura 11. Aparato de Otto	35
Figura 12. Aparato de Torricelli	36
Figura 13. Diagrama de bloques de experimentación	39
Figura 14. Diagrama experimental del sistema de ozonación de agua desfleada más peróxido de hidrógeno	45
Figura 15. Superficie de respuesta estimada para la remoción de fenoles	50
Figura 16. Gráfico de contornos de la superficie de respuesta estimada para la degradación de compuestos fenólicos	51
Figura 17. Gráfico de Pareto estandarizado para remoción de fenoles	52
Figura 18. Gráfico de la interacción para la remoción de fenoles	53
Figura 19. Superficie de Respuesta estimada para la Remoción de DQO	53
Figura 20. Gráfico de contornos de la superficie de respuesta estimada para la remoción de la DQO	54
Figura 21. Gráfico de Pareto estandarizado para remoción de DQO	54
Figura 22. Gráfico de la interacción para la remoción de la DQO	55
Figura 23. Cromatograma de la muestra de agua desfleada cruda	59

Figura 24. Cromatograma de la muestra sometida al tratamiento 1	59
Figura 25. Cromatograma de la muestra sometida al tratamiento 2	60
Figura 26. Cromatograma de la muestra sometida al tratamiento 3	60
Figura 27. Cromatograma de la muestra sometida al tratamiento 4	61
Figura 28. Cromatograma de la muestra sometida al tratamiento 5	61
Figura 29. Cromatograma de la muestra sometida al tratamiento 6	62
Figura 30. Cromatograma de la muestra sometida al tratamiento 7	62
Figura 31. Cromatograma de la muestra sometida al tratamiento 8	63
Figura 32. Cromatograma de la muestra sometida al tratamiento 9	63
Figura 33. Comparación de cromatogramas del agua cruda y el tratamiento 9.....	64
Figura 34. Resultados de HPLC para el mejor tratamiento ($[H_2O_2] = 109$; $[O_3] = 310$)	66
Figura 35. Resultados de HPLC para el mejor tratamiento, exceptuando el ácido fumárico	66
Figura 36. Diagrama de flujo para la determinación de fenoles totales	83
Figura 37. Curva de calibración de fenoles	84
Figura 38. Diagrama de flujo para la determinación de la DQO de fenoles	87
Figura 39. Curva de calibración DQO	88
Figura 40. Curva de calibración del generador de ozono	103
Figura 41. Curva de calibración para la cuantificación del fenol por HPLC	104
Figura 42. Curva de calibración para la cuantificación del o-cresol por HPLC	105
Figura 43. Curva de calibración para la cuantificación del m-cresol por HPLC	105
Figura 44. Curva de calibración para la cuantificación del p-cresol por HPLC	106
Figura 44. Curva de calibración para la cuantificación del ácido fumárico por HPLC	106

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Publicaciones de AOP's aplicados para la degradación de diversos compuestos	19
Tabla 2. Publicaciones de AOP's aplicados para la degradación de fenol	20
Tabla 3. Poder oxidativo del ozono y otras especies	26
Tabla 4. Especies de los mecanismos de reacción y descomposición del ozono, y su reactividad	29
Tabla 5. Técnicas, normas, procedimientos análogos y equipos empleados para la caracterización de las aguas desfleadas	41
Tabla 6. Diseño factorial 3 ² para el tratamiento de aguas desfleadas de refinería	43
Tabla 7. Compuestos seleccionados para análisis en HPLC	47
Tabla 8. Resultados de la caracterización de las aguas desfleadas	48
Tabla 9. Diseño experimental, resultados para la remoción de fenoles y DQO	49
Tabla 10. Resultados de la caracterización de las aguas desfleadas después de tratamiento con 109 mg H ₂ O ₂ y 310 mg O ₃	56
Tabla 11. Tiempos de retención para los compuestos analizados por HPLC	57
Tabla 12. Resultados de las pruebas de HPLC del agua cruda y de las muestras tratadas	65
Tabla 13. Parámetros considerados para las estimaciones económicas.....	68
Tabla 14. Tratamientos seleccionados para análisis económico y requerimiento de insumos.....	68
Tabla 15. Tratamientos seleccionados para análisis económico y costos dependientes del tratamiento.....	69
Tabla 16. Estimación de costos del sistema de ozonación propuesto	69
Tabla 17. Recuperación de la inversión y costo por m ³	70
Tabla 18. Preparación de la curva de calibración para DQO	86
Tabla 19. Preparación de estándares para determinación de sílice	98

NOMENCLATURA

AOP	Advanced Oxidation Processes (Procesos de Oxidación Avanzada)
COD	Carbón Orgánico Disuelto
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
EPA	Environmental protection agency (Agencia de protección ambiental)
FCC	Fluid Catalytic Cracking (Crackeo Catalítico Fluidizado)
HDS	Hidrodesulfuración
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Cromatografía Líquida de alta eficacia)
PEMEX	Petróleos Mexicanos
PVC	Policloruro de vinilo
UE	Union Europea

INTRODUCCIÓN

El último siglo ha sido una época de grandes cambios para la humanidad, debido a una gran variedad de descubrimientos en muchos ámbitos, el crecimiento industrial y la cada vez mas grande demanda de productos propicia la generación de enormes cantidades de residuos tóxicos. Los contaminantes producidos poseen diversas características, por lo cual para cada tipo de efluente se debe de tener un método adecuado de tratamiento, aunque algunas veces esto no es del todo posible, ya que los métodos tradicionales no son suficientes para degradar los compuestos de interés.

La industria de refinación del petróleo y del gas natural en México, es de vital importancia para el desarrollo del país. En la actualidad PEMEX produce cerca de 2.7 millones de barriles de crudo diarios y la producción de gas natural se encuentra alrededor de 6 919 millones de ft³/d, por lo cual es imperativo que se cumpla con los lineamientos en materia ambiental y de esta manera minimizar el impacto ambiental que dicha actividad industrial conlleva (PEMEX, 2008).

Grandes cantidades de agua son usadas en la refinación del petróleo y consecuentemente, se generan volúmenes significativos de agua residual. Algunas de las corrientes de agua residual industrial deben de ser separados y sometidas a tratamientos específicos para evitar una sobrecarga o un impacto tóxico en el posterior proceso de tratamiento biológico del agua residual.

Diferentes tipos de compuestos orgánicos descargados al ambiente en su mayoría por efluentes industriales, representan un serio peligro para los humanos y la vida acuática debido a su naturaleza tóxica. Por ello es necesario el continuo desarrollo de tecnologías eficientes y de bajo costo para el tratamiento de contaminantes orgánicos peligrosos como el benceno, fenol, etc. Los métodos tradicionales para la remediación, incluyendo biotratamiento, adsorción con carbón, oxidación con ozono sufren varias

limitantes. Por ejemplo, el tratamiento basado en digestión aerobia y anaerobia tiende a ser muy tardado debido a la baja velocidad de la reacción biológica. Además, los métodos de tratamiento de aguas residuales basados en procesos físicos como osmosis reversa y absorción en carbón activado son no destructivos y sólo transfieren los contaminantes a otro medio, lo cual causa desperdicios secundarios (Kusic et al., 1996).

Uno de los principales efluentes contaminantes de una Refinería son las aguas desflemadas de aguas amargas, debido a su alto contenido de fenoles y DQO (Demanda Química de Oxígeno). En los yacimientos, el crudo y el gas generalmente están acompañados de agua, la cuál a través de los diferentes procesos de refinación del crudo y del gas se separa y recolecta. A este efluente se le conoce con el nombre de “agua amarga” debido a su alto contenido de sulfuros, fenoles y material nitrogenado, entre otros (Armstrong et al., 1996). Posteriormente este tipo de agua amarga se somete a un proceso de desorción, durante el cual se elimina gran parte del sulfuro de hidrógeno y amoníaco presente ya que estos se encuentran en mayor concentración. Al efluente final de este proceso se le denomina agua desflemada.

Estos efluentes poseen altos contenidos de compuestos fenólicos, que aportan una carga importante de contaminantes como resultado de su elevada toxicidad, estabilidad en medio acuoso y carácter refractario. En muchos casos la destrucción de contaminantes por medio de tratamiento biológico no es posible, ya que los mismos contaminantes que se pretenden tratar, inhiben la acción de los microorganismos.

Un conjunto de tecnologías alternativas, llamadas procesos de oxidación avanzada (AOP's), son consideradas métodos prometedores para el tratamiento de contaminantes orgánicos tóxicos presentes en solución acuosa. Los AOP's involucran la generación de radicales hidroxilo, altamente reactivos y sin selectividad de especies, en cantidad suficiente para oxidar la mayoría de los compuestos orgánicos presentes en un efluente. El objetivo principal de estas oxidaciones es la transformación de los

contaminantes orgánicos en sustancias más biodegradables e inofensivas para el medio ambiente (Kusic et al., 1996).

El tratamiento por ozonación + peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es uno de los métodos que mejores resultados ha producido en la degradación de las especies orgánicas, ha mostrado mejores resultados que la ozonación simple, por lo que podría ser una buena alternativa para la disminución de contaminantes como los contenidos en aguas desfleadas.

El presente trabajo se ha realizado con el propósito de evaluar el efecto que tiene la concentración de ozono y la dosis de H_2O_2 en la remoción de agentes contaminantes presentes en aguas desfleadas de una refinería mexicana, teniendo especial interés en la degradación de compuestos fenólicos. Posteriormente se realizó un estudio de cromatografía de líquidos para tratar de identificar los compuestos fenólicos contenidos en el agua cruda y en el agua tratada.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Mediante un Proceso de Oxidación Avanzada (O_3/H_2O_2) proponer las mejores condiciones de operación para disminuir la concentración de materia oxidable (en términos de DQO y compuestos fenólicos) contenida en aguas desfleadas de una refinería.

Objetivos particulares

- Evaluar el efecto de la cantidad de O_3 y H_2O_2 en la remoción de compuestos derivados del fenol.
- Identificar por medio de cromatografía de líquidos (HPLC) los compuestos fenólicos presentes, así como las cantidades de estos en el agua cruda y en el agua sometida a tratamiento.
- Comparar el AOP propuesto, contra un método de ozonación simple para el mismo efluente, realizado dentro del mismo grupo de trabajo.

HIPÓTESIS

Al emplear un tratamiento de oxidación avanzada, como lo es la ozonación + peróxido de hidrógeno, la materia orgánica contenida en el efluente se degradará, convirtiéndose en compuestos más simples y a la vez brindarse la posibilidad de disminuir ciertos parámetros en las aguas desfleadas, dicho efluente podrá ser candidato a reuso en otros procesos dentro de la misma refinería. A mayor dosis de peróxido de hidrógeno se alcanzará una mayor degradación de compuestos fenólicos y disminución de DQO. El pH básico beneficia las reacciones de oxidación vía radicales OH^\cdot en este proceso.

1. ANTECEDENTES

1.1 AGUAS DESFLEMADAS

Se conoce con el nombre de agua desflemada al efluente producido por el proceso de desorción de aguas amargas de refinería, a través de este proceso se retira una gran cantidad de amoníaco y sulfuro de hidrógeno contenidos en dichas aguas.

1.2 ORIGEN DE LAS AGUAS DESFLEMADAS

Los sistemas de agua amarga han sido descritos como depósitos de desechos o los retretes de las refinerías. Cualquier deshecho soluble en agua, ya sea producido en continuo o intermitente será enviado a este sistema. Como el agua amarga es producida por la mayoría de los procesos de refinación, una refinería que procese crudos amargos va a generar agua amarga de unidades como: columnas de destilación atmosféricas, torres de destilación al vacío, crackeo catalítico de lecho fluidizado (FCC), crackeo térmico y unidades de hidrodesulfuración (HDS). Se considera como agua amarga toda aquella proveniente de procesos de refinación y que contenga ácido sulfhídrico. También puede contener amoníaco, fenol, entre otros compuestos. La mayor concentración de amoníaco y ácido sulfhídrico se encuentra en las aguas provenientes de las unidades de HDS y FCC.

Las columnas de destilación atmosférica y torres de destilación al vacío producen agua amarga por condensación del vapor utilizado en la extracción, que es removido por los sistemas de condensado en el domo. Las torres de destilación al vacío también producen agua amarga debido a equipo como eyectores y condensadores barométricos, colocados para mantener una correcta operación al vacío. Las unidades de crackeo térmico y catalítico producen aguas amargas como condensados del vapor usado en inyección, extracción y aireación. La alimentación de crudo pesado rico en azufre, produce altas concentraciones de ácido sulfhídrico cuando se hidrogena. El amoníaco es producido por hidrogenación de compuestos orgánicos nitrogenados. Una

mayor fuente de agua amarga es el agua empleada para lavado en hidrotatamiento. Mientras más azufre es retirado para alcanzar requerimientos rigurosos como los exigidos actualmente de bajo contenido de azufre en combustibles, más nitrógeno es convertido en amoniaco, el cual se acumula en el agua de lavado. Se producen fenoles por reacciones entre hidrocarburos cíclicos y vapor.

1.3 TRATAMIENTO DE LAS AGUAS AMARGAS (Desorción de aguas amargas)

Primero es necesario preacidificar el efluente a pH de 5.5 ó 6 debido al contenido de dióxido de carbono que puede disociar las sales volátiles de amonio liberando sulfuro de hidrógeno y produciendo sulfato de amonio o sales de carbonato de amonio que son estables y solubles en el agua.

La alimentación de aguas amargas es enviada a un tanque flash que tiene como propósito remover los hidrocarburos presentes como vapores y líquidos. Después de la entrada del agua amarga al tanque flash, los vapores se flashean a una presión controlada a través de una ventila conectada a un sistema de baja presión. Entonces los hidrocarburos líquidos, por diferencia de densidades, permanecen en la parte superior con un tiempo de residencia aproximado de 20 minutos, para después pasar a un compartimiento recolector de hidrocarburos y ser bombeados a un sistema de reprocesamiento.

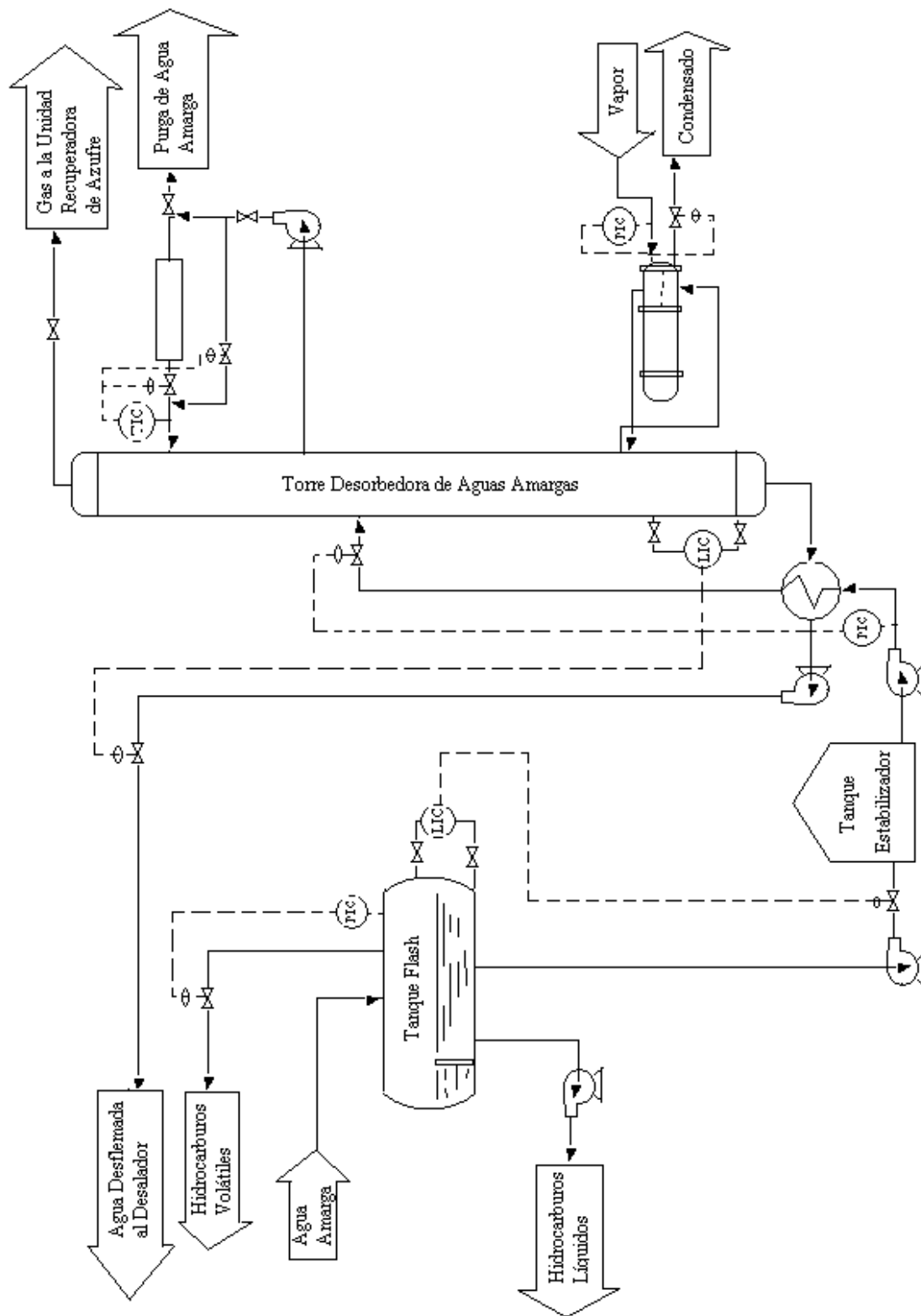


Figura 1. Diagrama de Flujo de Proceso de la desorción de aguas amargas (Armstrong et al., 1996).

1.3.1 Tanque estabilizador de alimentación

Se bombea el agua amarga a un tanque de almacenamiento, que es operado a cerca del 60% de su capacidad, incrementando el tiempo de residencia para permitir remoción adicional de hidrocarburos, así como extender el mezclado para minimizar las fluctuaciones en la composición de alimentación debidas a las diversas fuentes de agua amarga en la refinería. El efluente proveniente de cada proceso contiene diferente composición. Además el flujo de cada proceso puede variar de acuerdo al tipo de crudo, la severidad del proceso y la operación manual del control de nivel, o el correcto funcionamiento de la instrumentación de control de nivel. Cambios significativos en la composición causan una operación pobre de desorción, lo que deriva en que no se alcanzan las especificaciones de productos o en gasto de vapor debido a una sobredesorción. Del tanque de estabilización el agua amarga es llevada a la unidad desorbedora de aguas amargas.

1.3.2 Desorbedor de agua amarga

El agua del tanque de estabilización es alimentada a la torre de desorción, pero es previamente calentada en un intercambiador utilizando el agua proveniente de los fondos. Conforme el agua amarga desciende por la torre, el amoniaco y el ácido sulfhídrico son desorbidos por vapor que entra en el fondo de la torre. En lugar de adicionar más agua a la torre al introducir vapor vivo, se usa un rehervidor para hervir el agua amarga a una presión mínima de operación, permitiendo recuperar y regresar el condensado de vapor a la caldera. Amoniaco, ácido sulfhídrico y vapor se elevan a la sección de enfriamiento de la torre, la cual es controlada a 82.3 °C por medio de enfriamiento.

Los gases de domo fluyen por control de presión a un sistema de baja presión, como lo es la unidad recuperadora de azufre. El agua procesada al salir de los fondos es colectada y pasa a través de un intercambiador de calor en el cual es enfriada por el agua amarga alimentada a la torre. Una vez enfriada se envía para ser reutilizada o descargada. Este efluente es conocido como agua desflemada y posee elevadas cantidades de materia orgánica, compuestos fenólicos y material nitrogenado.

Existen tres variables que afectan el proceso de extracción de amoníaco y ácido sulfhídrico, estas son:

- La velocidad del vapor
- La presión de la torre
- El pH del agua amarga.

Si el agua desflemada contiene una elevada concentración de compuestos fenólicos, se emplea un proceso de extracción con solventes, para recuperar dichos compuestos. A pesar de ello, no se extraen todos los compuestos fenólicos y permanece un remanente, que inhabilita la reutilización o descarga de este efluente.

1.4 FENOL Y COMPUESTOS FENÓLICOS

Los fenoles o derivados fenólicos son todas aquellas sustancias hidroxiderivados del benceno. Existe una amplia variedad de estos compuestos. Bajo esta definición queda incluido el fenol propiamente dicho, los fenoles di y trihídricos, los ácidos hidrobenzoicos, aminofenoles, clorofenoles, nitrofenoles, etc.

Los cresoles, también conocidos como monometil derivados del fenol, o monohidroxiderivados del tolueno, se extraen del alquitrán de carbón o se encuentran en fracciones del petróleo. Se obtienen por la degradación de materia orgánica y son utilizados para la preservación de madera. Los clorofenoles son producidos mediante cloración directa del fenol, entre estos compuestos se encuentran el pentaclorofenol y el tetraclorofenol su principal aplicación se encuentra en fabricación de plaguicidas. Pueden ser generados durante el proceso de desinfección empleando cloro.

Los fenoles y los fenoles sustituidos tienen un tiempo de vida media de descomposición entre 2 y 72 días, son extremadamente tóxicos a la vida acuática, además presentan un fuerte y desagradable olor, son irritantes para los ojos, las membranas mucosas y la

piel; por simple absorción causan convulsiones, afectan el hígado y los riñones. La absorción por la piel de estos compuestos puede en algunos casos conducir a la muerte. El fenol es conocido como un potencial cancerígeno y es de considerable preocupación para la salud, incluso en bajas concentraciones. Por lo cual, el tratamiento de las aguas residuales que contienen fenol es una necesidad (U.S. EPA).

La ampliamente diseminada contaminación del agua por el fenol, ha sido reconocida como un asunto de creciente importancia en años recientes, provocando que:

En el caso de la normatividad mexicana, en la NOM-052-SEMARNAT-2005 los efluentes que contengan fenol o compuestos derivados del fenol, se consideran residuos peligrosos.

En lo referente a la legislación norteamericana, la EPA (Environmental Protection Agency) también considera al fenol y a los compuestos derivados del fenol residuos peligrosos (título 40: Protección ambiental, Capítulo I: Agencia de protección ambiental, Parte-261: Listado e identificación de residuos peligrosos).

En la legislación europea la Directiva 91/689/CE relativa a los residuos peligrosos, considera a los residuos que están constituidos por fenol y compuestos derivados del fenol como peligrosos; en la Directiva 96/61/CE referente a contaminantes del agua, se hace mención a los compuestos organohalogenados (clorofenoles) y sustancias que puedan dar origen a compuestos de esta clase (fenoles); mientras que en el Reglamento (CE) N° 166/2006 referente a la Directiva 96/61/CE se menciona específicamente el control de las emisiones anuales de pentaclorofenol y de los compuestos derivados del fenol.

La EPA ha fijado un límite de 0.1mg/L para la concentración del fenol en aguas residuales debido a la posible contaminación de las fuentes de agua para consumo humano por las actividades industriales. La directiva (80/778/EC) de la Unión Europea (UE) estableció una concentración máxima de 0.5mg/L de fenoles totales en el agua

para consumo humano y la Organización Mundial de la Salud (OMS) tiene un límite de 0.1mg/L de fenoles totales en agua bebible/potable (Mooketsi, 2008).

Entre los contaminantes, los compuestos fenólicos constituyen una familia de contaminantes particularmente tóxicos para la vida acuática, la fauna y la flora. Estos compuestos son liberados en el agua superficial por un considerable número de industrias, principalmente, por plantas farmacéuticas, refinerías, plantas de coque, celulosa, resinas sintéticas, por industrias procesadoras de alimentos y una gran variedad de plantas químicas, constituyendo un peligro ambiental. El fenol también es una molécula típicamente presente en la mayoría de los productos aromáticos, enfatizando su relevancia. Es tóxico para los peces a niveles de concentración de 1-2 ppm, se considera letal para la mayoría de los organismos acuáticos si se exponen a concentraciones de 10-100 ppm. Además, presenta una aguda toxicidad en humanos. Consecuentemente, la remoción del fenol de los efluentes es de gran importancia ambiental (Pimentel et al., 2008).

Los compuestos fenólicos pueden entrar en el medio acuático a través de la descarga accidental o intencional en las aguas residuales industriales, agrícolas y domésticas. Entre las fuentes más importantes de contaminación por fenoles se pueden mencionar las siguientes: hornos de coque (28-3900 mg/L), procesos de conversión de carbón (9-6800 mg/L), refinerías de petróleo (6-500 mg/L), petroquímica (2.8-1220 mg/L) y otras industrias en general (0.1-1600 mg/L).

Se pueden distinguir dos tipos de métodos para el tratamiento de efluentes fenólicos industriales: los no destructivos, que permiten la recuperación y reutilización del fenol, como la adsorción en carbón activado y extracción con solventes (estos métodos generalmente se usan cuando la carga de fenol en el efluente es elevada); y los destructivos, en los que el fenol es transformado por oxidación, ya sea biológica, química o electroquímica (utilizados para concentraciones bajas de fenol).

La oxidación biológica es usualmente la más barata y mejor manera de lidiar con agua residual concentrada, pero los fenoles pueden presentar algunos problemas inhibitorios. Consecuentemente la remoción previa de estos compuestos es altamente recomendable. La oxidación química es un posible camino para cumplir con el objetivo. Los procesos de ozonación han probado ser tecnología apropiada. El uso de estos procesos ha sido reportado en la literatura, donde se le puede dar seguimiento a diferentes ejemplos aplicados a la remoción del fenol (Beltran et al., 2005).

1.5 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

El enfoque de reducir los residuos y usar la menor cantidad posible de agua, en años recientes también ha resultado en la producción de residuos tóxicos concentrados. Es de extrema importancia disponer adecuadamente de estos residuos, así como mantener la concentración de químicos en el efluente a un cierto nivel mínimo para cumplir con las leyes ambientales. Es vital para evitar el deterioro de la calidad del agua, investigar nuevas y más eficientes tecnologías de tratamiento de agua residual para degradar las complejas moléculas refractarias en moléculas más simples.

Se debe resaltar que algunas de estas nuevas tecnologías pueden ser más eficientes a escala de laboratorio y el conocimiento requerido para su escalamiento a nivel industrial es deficiente.

Por esta razón se han desarrollado procesos de oxidación más eficientes llamados Procesos de Oxidación Avanzada (AOP's) los cuales son aplicados generalmente en pequeña o mediana escala y especialmente en donde los métodos convencionales pierden eficiencia. Este es el caso de aguas con concentración de contaminantes tóxicos no biodegradables muy altas (> 1 g/l), o muy bajas (< 5 mg/l).

Una revisión hecha para el periodo de 1975-2000 (Figura 2) muestra el creciente interés en estos procesos, con un pico en el periodo 1995-2000.

Si se ingresa “water treatment” en una búsqueda en la base de datos de Chemical Abstracts para el periodo 1975-2000 se obtienen 280 artículos o patentes, al margen de un total de 5165 artículos relacionados con POA's (Suty et al., 2004).

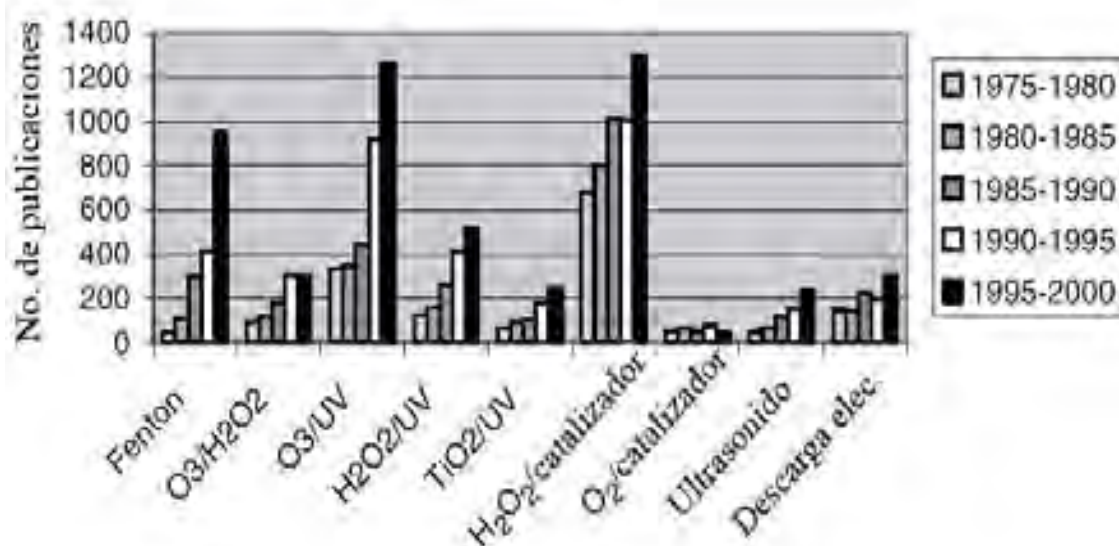


Figura 2. Número de publicaciones relacionadas con los AOP's (Suty et al., 2004).

Los AOP's se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación in situ de un alto oxidante químico como es el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) el cual es capaz de acelerar la oxidación y la destrucción de la gran variedad de contaminantes orgánicos presentes en el agua residual (von Sonntag 2008). También han sido definidos como procesos efectivos para el tratamiento de efluentes que contienen contaminantes orgánicos tóxicos y resistentes (Pimentel et al., 2008).

Este radical puede ser generado por varios medios y es altamente efectivo para la oxidación de materia orgánica, en especial aquella que no es biodegradable.

Algunas AOP's recurren, además, a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes iones metálicos o compuestos halogenados (Legrini et al., 1993)

En los AOP's se emplean oxidantes (químicos) para reducir los niveles de materia orgánica en términos de Carbón Orgánico Disuelto (COD) y de la Demanda Bioquímica

de Oxígeno (DBO), y para remover tanto compuestos orgánicos como inorgánicos oxidables. El proceso puede oxidar completamente materiales orgánicos hacia dióxido de carbono y agua, aunque esto no suele ser necesario para operar el proceso a esos niveles de tratamiento.

Para medir la eficiencia del tratamiento aplicado, usualmente son usados parámetros específicos (DQO, COD), las pruebas son fácilmente realizadas, pero no brindan información directa acerca de la transformación de la materia orgánica. Sin embargo, la medición de compuestos individualmente, es más costosa y en general es más complicada, especialmente si los subproductos deben ser analizados. Esto requiere conocimiento de los mecanismos de reacción, los cuales son fuertemente afectados por la mutua relación entre las condiciones de tratamiento (temperatura, pH, dosis de reactivo, etc.) y la composición del agua residual (Bertanza y Pedrazzani, 2004).

De acuerdo a algunos investigadores se han logrado mejores resultados al emplear procesos de oxidación avanzada en comparación con métodos tradicionales como absorción con carbón, desorción y biotratamiento. Algunas de las razones para esta ventaja respecto a los tratamientos convencionales incluye las siguientes: cinética lenta, transferencia de contaminantes de un medio a otro resultando en un desperdicio secundario, selectividad y producción de hidrocarburos halogenados cancerígenos (Mooketsi, 2008).

Actualmente los estudios se enfocan en la búsqueda de valores óptimos para los diferentes parámetros que afectan el proceso de oxidación: pH, temperatura, diseño del reactor, agentes oxidantes que puedan mejorar la reacción, naturaleza y concentración del contaminante. Además se estudia con detalle la cinética de reacción, que generalmente es de primer orden con respecto a la concentración de radicales hidroxilo y a la concentración de las especies a ser oxidadas. Las velocidades de reacción generalmente están en el rango de 10⁸-10¹¹ L/mol s.

Muchos sistemas (en términos de diferentes procesos y diferentes tecnologías) se encuentran disponibles para la oxidación química de agua residual. La elección de la solución adecuada se debe realizar considerando una gran variedad de factores, los cuales pueden ser agrupados de la siguiente manera: eficiencia del tratamiento (remoción de compuestos orgánicos); posibilidad para un tratamiento químico – biológico (tratamiento biológico del agua sometida a tratamiento oxidativo); eficiencia económica (costos de inversión y operación). Otros aspectos (por ejemplo, simplicidad de la planta, flexibilidad, confiabilidad, etc.) también deben ser evaluados para aplicaciones prácticas (Bertanza y Pedrazzani, 2004). Por esta razón, puede pasar que las nuevas tecnologías deban ser usadas como una etapa de pretratamiento, seguido por una técnica convencional de oxidación biológica.

Las principales ventajas de los AOP's respecto a los métodos tradicionales son:

- Transforman y destruyen químicamente el contaminante hasta la mineralización.
- En general, no generan subproductos que requieran posterior procesamiento.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Operan en rangos donde los sistemas convencionales no son factibles.
- Son ideales para preparar las corrientes a tratamientos convencionales. Aumentan la biodegradabilidad.

(Forero et al., 2005).

En la actualidad existen varios intentos por escalar los AOP's para su empleo en el tratamiento de efluentes industriales reales (Zalazar et al., 2004), algunos trabajos han evaluado varias alternativas de tratamientos para un mismo efluente considerando aspectos económicos, generación de subproductos, versatilidad de la tecnología, etc

(Hoibye et al., 2008). Otros autores ofrecen una visión de las aplicaciones actuales de los AOP's ya sea como pretratamientos o como tratamientos primarios de efluentes industriales, demostrando que la implementación de esta tecnología comienza a ser un poco más común (Suty et al., 2004).

Es posible que en un futuro los AOP's sean más ampliamente aplicados industrialmente o que en combinación con otros procesos logren los objetivos que plantea Wilderer (2004), él concluye que el enfoque que se necesita tener para el futuro respecto al tratamiento de agua y agua residual deberá cumplir con los siguientes lineamientos:

- Existe un buen desarrollo de tecnología para manejar el suministro y tratamiento del agua residual, pero esta tecnología necesita más que una exhaustiva revisión y evaluación.
- Se necesitan conceptos originales de suministro de agua y saneamiento que sirvan a la creciente población mundial e industrias, particularmente en las áreas urbanas de los países en desarrollo.
- Se debe dirigir cada esfuerzo en sustituir la actual mezcla-dilución-descarga que prevalece en la tecnología medio ambiental por un enfoque de reuso (reuso directo del agua y de los componentes con valor del agua residual, incluyendo nutrientes).
- Es necesaria tecnología original que provea alta eficiencia con respecto a costos y seguridad higiénica, aplicable en países donde la capacidad financiera de la economía se considera baja.
- Se necesita tecnología original que personas de diferentes culturas y educación puedan usar.

- Los ingenieros son los encargados de desarrollar dichas tecnologías.
- Se necesita urgentemente la investigación para proveer las bases científicas de tales tecnologías
- Los jóvenes investigadores e ingenieros deben darse cuenta que los retos que se están enfrentando son de naturaleza extremadamente compleja. Trabajar en equipo, escuchar a los compañeros de otras disciplinas, explorar lo desconocido dentro de la interfase de las disciplinas y culturas es una importante clave para tener éxito.

1.5.1 Peróxido de hidrógeno y catalizador (H_2O_2/Fe^{2+})

En este proceso la carga contaminante se trata con una combinación de peróxido de hidrógeno y su ífato ferroso (reactivo Fenton), típicamente a presión atmosférica y temperatura entre 20°C y 40°C. Siguiendo una apropiada política para el agregado del reactivo Fenton en condiciones ácidas y con la temperatura apropiada, el proceso puede alcanzar una significativa degradación de los contaminantes orgánicos, comprendiendo:

(i) un *cambio e structural* de los compuestos orgánicos que posibilitan un eventual tratamiento biológico posterior,

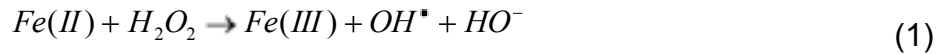
(ii) una *oxidación parcial* que redundará en una disminución de la toxicidad del efluente,

(iii) una *oxidación total* de los compuestos orgánicos en sustancias inocuas que posibilitan una descarga segura del efluente sin necesidad de un posterior tratamiento.

Se sabe que la oxidación involucra un gran número de intermediarios y reacciones elementales. Investigaciones recientes han permitido comprobar que el agente responsable de la oxidación es el radical hidroxilo $OH \cdot$. Este radical libre es en extremo

reactivo y se forma por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en un medio ácido. El poder de oxidación de este radical es únicamente superado por el flúor (Martínez 2004).

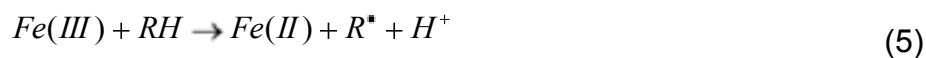
El mecanismo es el siguiente:



La interacción con la forma reducida del hierro genera en última instancia radicales hidroxilo, aunque éstos pueden intervenir también en la oxidación directa del hierro:



La regeneración de la forma reducida se produce normalmente mediante la intervención de un compuesto orgánico del medio:



(Pignatello, 2006).

La velocidad de generación de radicales está determinada por la reacción del Fe(II) con el peróxido de hidrógeno, por lo que la concentración de hierro limita la velocidad de oxidación. Típicamente las relaciones Fe: H₂O₂ están en el rango de 1-10 % y a que para cargas de catalizadores menores, la velocidad de reacción es demasiado baja. El rango de aplicabilidad de la técnica está limitado también por el pH del medio. El pH óptimo se sitúa en el intervalo 3-6 y la pérdida de eficacia en medio básico se relaciona con la transición del hierro de la forma ferrosa hidratada a especies férricas coloidales,

bajo las cuales el hierro descompone el peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, pero sin promover la formación de radicales.

Las condiciones óptimas del tratamiento dependerán necesariamente de cada efluente en particular, su composición y toxicidad (Martínez 2004).

1.5.2 Ozonación con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)

La adición de peróxido de hidrógeno a los sistemas de ozonización es una de las formas más inmediatas de acelerar la descomposición de ozono a la formación de radicales hidroxilo ($OH\bullet$). El H_2O_2 es un ácido débil, un poderoso oxidante y un compuesto inestable. El uso de estos dos oxidantes combinados permite aprovechar los efectos sinérgicos entre ellos, lo que produce una destrucción adicional de la carga orgánica. Entre las posibles mezclas de agentes oxidantes, la combinación peróxido de hidrógeno y ozono es sin duda la más usada.

1.5.3 Ultrasonido (O_3/US y H_2O_2/US)

Por medio de ultrasonido el agua presente en soluciones acuosas se descompone mediante una ruptura homolítica, dando como resultado radicales hidroxilo y átomos hidrógeno. Estas dos especies producen una mezcla reactiva de naturaleza química oxidativa y reductiva.

Los radicales formados pueden recombinarse de la misma forma o reaccionar con sustancias presentes en el medio de reacción originando su degradación en el caso de tratarse de moléculas orgánicas complejas. La eficacia de los ultrasonidos es mayor cuanto más elevada sea su frecuencia. En cualquier caso, los radicales pueden escapar de las burbujas de cavitación difundándose hacia el seno de la fase y favoreciendo la extensión de la oxidación. La generación de radicales se facilita si en el medio existen moléculas que se rompan con facilidad tales como ozono o peróxido de hidrógeno. Emplear ultrasonido representa un alto costo y al ser este un método relativamente nuevo, aún no es posible su aplicación comercial (Bravo, 1998).

1.5.4 Ozonación

El ozono presenta inestabilidad en agua: por lo cual tiende a descomponerse en reacciones generadoras de radicales, como lo es el caso del radical hidroxilo. El ozono provoca la oxidación de la materia orgánica contenida en un efluente por medio de dos mecanismos: uno es de manera indirecta provocando la formación de radicales hidroxilo los cuales actúan como oxidantes y otro es de manera directa, el ozono disuelto en el agua reacciona con los compuestos orgánicos.

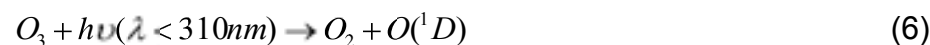
El mayor inconveniente que presenta este proceso, radica en el costo que representa la generación del ozono.

Para este proceso también es muy importante hacer todas las consideraciones posibles para que se logre la disolución del ozono de manera correcta en el efluente, para así evitar generar una gran cantidad de ozono residual.

1.5.5 Métodos ozono-ultravioleta (O_3/UV), (H_2O_2/UV) y ($O_3/H_2O_2/UV$)

Algunos compuestos orgánicos absorben radiación UV directamente, y la absorción de esta radiación de alta energía puede causar la destrucción de enlaces químicos y posteriormente la destrucción del contaminante.

La velocidad de las reacciones fotoquímicas con la materia orgánica puede incrementarse mediante la adición al medio de ozono, peróxido de hidrógeno o mezclas de ambos, debido a que se trata de compuestos que al absorber luz ultravioleta se descomponen para originar radicales. Tanto la fotólisis de ozono como del peróxido de hidrógeno originan radicales hidroxilo:



(Vilhunen, 2009).

El principio detrás de los efectos benéficos observados al usar luz ultravioleta en combinación con peróxido de hidrógeno u ozono en comparación a la aplicación individual de ésta, reside en el hecho de que el grado de generación de radicales libres se realza en el caso de la técnica combinada, la cual es muy similar a los procesos de ultrasonido / H_2O_2 o ultrasonido / O_3 , la diferencia radica en la energía requerida para la generación de los radicales libres por la disociación del ozono o peróxido de hidrógeno, en un caso es proporcionada por la luz UV y en el otro por la cavitación de las burbujas en el caso del ultrasonido.

El sinergismo entre la fotólisis de UV y el peróxido de hidrógeno será benéfico sólo para los contaminantes que requieran un nivel relativamente mayor de condiciones oxidativas (mayores energías de activación) (Gogate II, 2004).

1.6 DEGRADACIÓN DE FENOLES MEDIANTE AOP'S

La degradación oxidativa del fenol en medio acuoso ha sido objeto de muchos estudios con AOP's como el reactivo Fenton, ozonación, foto-Fenton, catálisis heterogénea, procesos que involucran el uso de H_2O_2 , entre otros. Sin embargo, el alto costo de los productos químicos, reacciones parásitas, condiciones estrictas de aplicación y/o eficiencia moderada de mineralización limitan la mayoría de los AOP's (Pimentel et al., 2008).

De acuerdo a lo anterior, ha habido un interés continuo en la investigación de diferentes métodos para la remoción de fenoles de las aguas residuales. El factor decisivo para elegir la tecnología apropiada es comúnmente basado en la eficiencia, así como en la economía.

La oxidación de los fenoles empleando ozono ha sido preferida porque el tratamiento con ozono no resulta en subproductos potencialmente tóxicos, en comparación con otros oxidantes como el cloro. Además los subproductos de los procesos de ozonación

son fácilmente biodegradables (por ejemplo ácido oxálico, ácido fórmico, y ácido acético).

La oxidación del fenol en solución acuosa por ozono ha sido estudiada extensamente y se ha sugerido que uno de los mecanismos de oxidación es vía radicales, mientras otros creen que la degradación del fenol por ozono ocurre por ataque directo. Como sea, el trabajo de Wu et al (2000) descartó completamente la degradación del fenol por ataque directo del ozono al realizar experimentos a condiciones de $\text{pH} > 12$ favoreciendo la formación de radicales. (WU et al, 2000). Para probar esto se agregaron fuertes inhibidores de radicales como t-butanol y carbonato de sodio y se demostró que no interferían con la remoción de fenol. También se observó que las constantes de velocidad de reacción decrecían logarítmicamente conforme incrementaba la concentración inicial de fenol. La constante de velocidad de reacción (k) para la oxidación del fenol con ozono a condiciones ambientales es del orden de 10^3 a $10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y para la oxidación con radicales hidroxilo es del orden de 10^9 a $10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Mooketsi, 2008).

La adición de H_2O_2 ó radiación UV acelera la descomposición del ozono, debido al incremento en la velocidad de generación de radicales hidroxilo. Procesos de oxidación menos severos, como la ozonación en condiciones ácidas, ha reportado provocar la formación de intermediarios que pueden exhibir mayor toxicidad para los microorganismos en las etapas tempranas de la oxidación.

Este problema puede ser resuelto por los AOP's, los cuales consiguen la completa oxidación de los compuestos recalcitrantes, conduciendo esto a productos menos dañinos o mas fácilmente biodegradables (Rosal et al., 2008).

La tabla 1 muestra el interés que ha mostrado la comunidad científica por el alcance que pueden tener los AOP's en la degradación de compuestos orgánicos contenidos en efluentes de varias industrias y con características muy particulares cada uno.

Tabla 1. Publicaciones de AOP's aplicados para la degradación de diversos compuestos.

Autor	Tipo de agua o Proceso generador	Compuesto a degradar	AOP empleado	Acoplado a un tratamiento biológico
Bertanza y Pedrazzani, (2004)	Industria farmacéutica	Varios	UV/H ₂ O ₂	no
Murray y Parsons, (2004)	Agua sintética y de planta de tratamiento	trihalometanos	Fenton, foto-Fenton y TiO ₂	no
Tuin Bos, (2004)	Agua residual industrial	Tioéteres	O ₃	no
Vidal et al., (2004)	Curtido de pieles	Varios	Fenton	si
Zalazar et al., (2004)	Agua sintética	Ácido fórmico	UV / H ₂ O ₂	no
Arslan-Alaton y Alaton, (2007)	Teñido de telas	Varios	O ₃	no
Rosal et al., (2007)	Aguas negras	Varios	O ₃ / H ₂ O ₂	no
Sangave et al., (2007)	Destilación de alcohol	Varios	O ₃ / ultrasonido	si

La tabla 2 es un compendio de algunas publicaciones que se han realizado en los últimos años, cuyo tema central es la degradación de fenol o compuestos fenólicos por medio de AOP's, la mayoría de estos trabajos reportan resultados satisfactorios, lo cual refuerza la idea de que los AOP's pueden ser una buena alternativa para el tratamiento de efluentes con contenido de compuestos orgánicos tóxicos. El fenol ha sido seleccionado por muchos autores como un compuesto que en base a su seguimiento, indicará la eficacia del tratamiento.

Tabla 2. Publicaciones de AOP's aplicados para la degradación de fenol.

Autor	Tipo de agua o Proceso generador	Compuesto a degradar	AOP empleado	Acoplado a un tratamiento biológico
Wu et al., (2000)	Agua sintética	Fenol	O ₃ / peroxidasa	no
Esplugas et al., (2002)	Agua sintética	Fenol	O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ , UV, UV/O ₃ , UV/H ₂ O ₂ , O ₃ /UV/H ₂ O ₂ , Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ y fotocatalisis	no
Ramírez et al., (2002)	Agua sintética	Fenol	O ₃ / H ₂ O ₂	no
Beltrán et al., (2005)	Sintética	Fenol, nitrofenol, clorofenol	O ₃ , O ₃ /TiO ₂ , UV/O ₃ , UV, O ₃ //UV/TiO ₂ y UV/TiO ₂	no
Forero et al., (2005)	Endulzamiento de naftas	Fenol	O ₃ / H ₂ O ₂	no
Kusic et al., (2006)	Agua sintética	Fenol	O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ , UV/O ₃ , UV/H ₂ O ₂ y O ₃ /UV/H ₂ O ₂	no
Dors et al., (2007)	Sintética	Fenol	Fenton-descarga corona	no
Rubalcaba et al., (2007)	Agua sintética	Fenol	Fenton	si
Sánchez et al., (2007)	Sintética	Fenol	Hierro quelado	no
Zhou y Smith, (2007)	Sintética	Fenol	electrocatalisis	no
García, (2008)	Agua desfleada	Fenol	O ₃	no
Pimentel et al., (2008)	Sintética	Fenol	electro-Fenton	no
Vilhunen y Sillanpää, (2009)	Agua sintética	Fenol	UV / H ₂ O ₂	no

1.6.1 Degradación de compuestos fenólicos

Muchos autores se han interesado por los productos finales y los intermediarios generados por la degradación del fenol y como resultado de su investigación se ha planteado el mecanismo de mineralización del fenol. La identificación de los intermediarios aromáticos y de los ácidos carboxílicos producidos durante la oxidación del fenol por radicales hidroxilo se ha realizado por HPLC (Beltran et al., 2005;

Poznyak et al., 2006; Dors et al., 2007; Gondal et al., 2007; Sanchez et al., 2007; Pimentel et al., 2008).

La principal reacción inicial es la adición electrofílica del radical hidroxilo en el anillo aromático, lo cual conlleva la formación de derivados polihidroxiados (figura 3 y 4) como hidroquinona, p-quinona y catecol. Estos intermediarios concuerdan en muchos estudios realizados con diversos AOP's (Pimentel et al., 2008). Gondal (2007) confirma esto, al decir que en los procesos de oxidación, inicialmente el fenol se oxida a hidroquinona, posteriormente a benzoquinona y catecol.

De acuerdo al efecto direccional de la posición orto y para del grupo hidroxilo durante la hidroxilación de los compuestos aromáticos, el catecol y la hidroquinona son los primeros productos aromáticos en aparecer. Las reacciones de deshidrogenación pueden ocurrir simultáneamente (figura 5) pero sólo con constantes de velocidad de reacción menores que las de las reacciones de adición electrofílica (Pimentel et al., 2008).

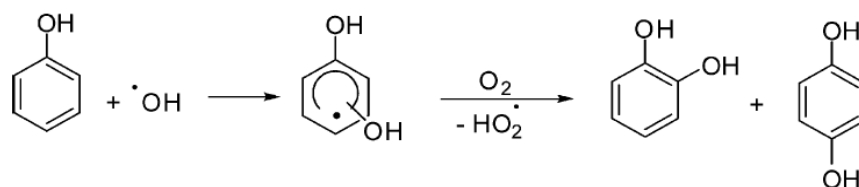


Figura 3. Reacciones de adición electrofílica (Pimentel et al., 2008).

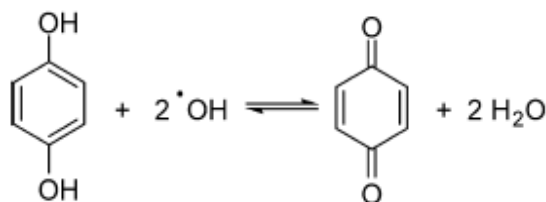


Figura 4. Oxidación de la hidroquinona a o-quinona (Pimentel et al., 2008).

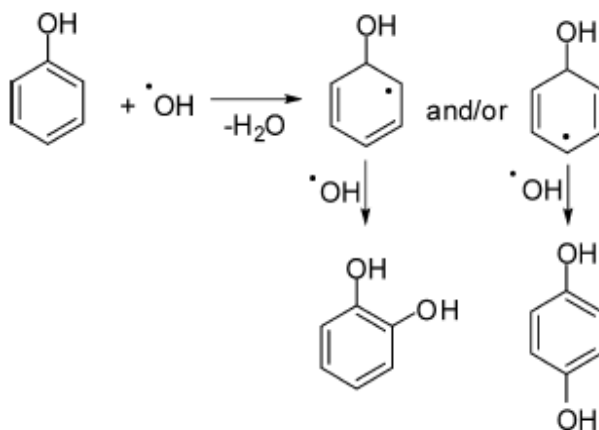


Figura 5. Reacción de deshidrogenación (Pimentel et al., 2008).

En un medio extremadamente oxidante, la hidroquinona es rápidamente oxidada a p-quinona (figura 4). Es un hecho que las constantes de velocidad de reacción de la p-quinona e hidroquinona para la degradación mediante radicales hidroxilo muestran que la hidroquinona tiene una mayor tendencia a ser destruida por radicales hidroxilo en comparación con la p-quinona.

La oxidación de la hidroquinona y p-quinona por radicales hidroxilo provoca la apertura del anillo aromático, lo que resulta en la formación de ácidos carboxílicos, durante este proceso es predominante la formación de ácido fumárico y glioxílico, aunque en menor proporción también se ha encontrado la presencia de ácido malónico, pirúvico, oxálico y maleico. Se ha propuesto que los ácidos fumárico, glioxílico y pirúvico son formados por la destrucción de la hidroquinona y benzoquinona. El ácido maleico puede ser formado por el catecol hidroxilado (1,2,3-trihidroxibenzeno) de acuerdo a la reacción de la figura 6 (Pimentel et al., 2008).

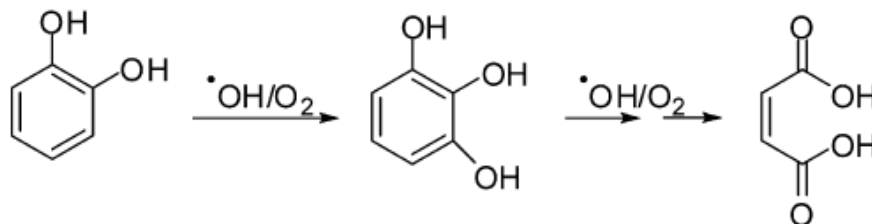


Figura 6. Formación de ácido maleico (Pimentel et al., 2008).

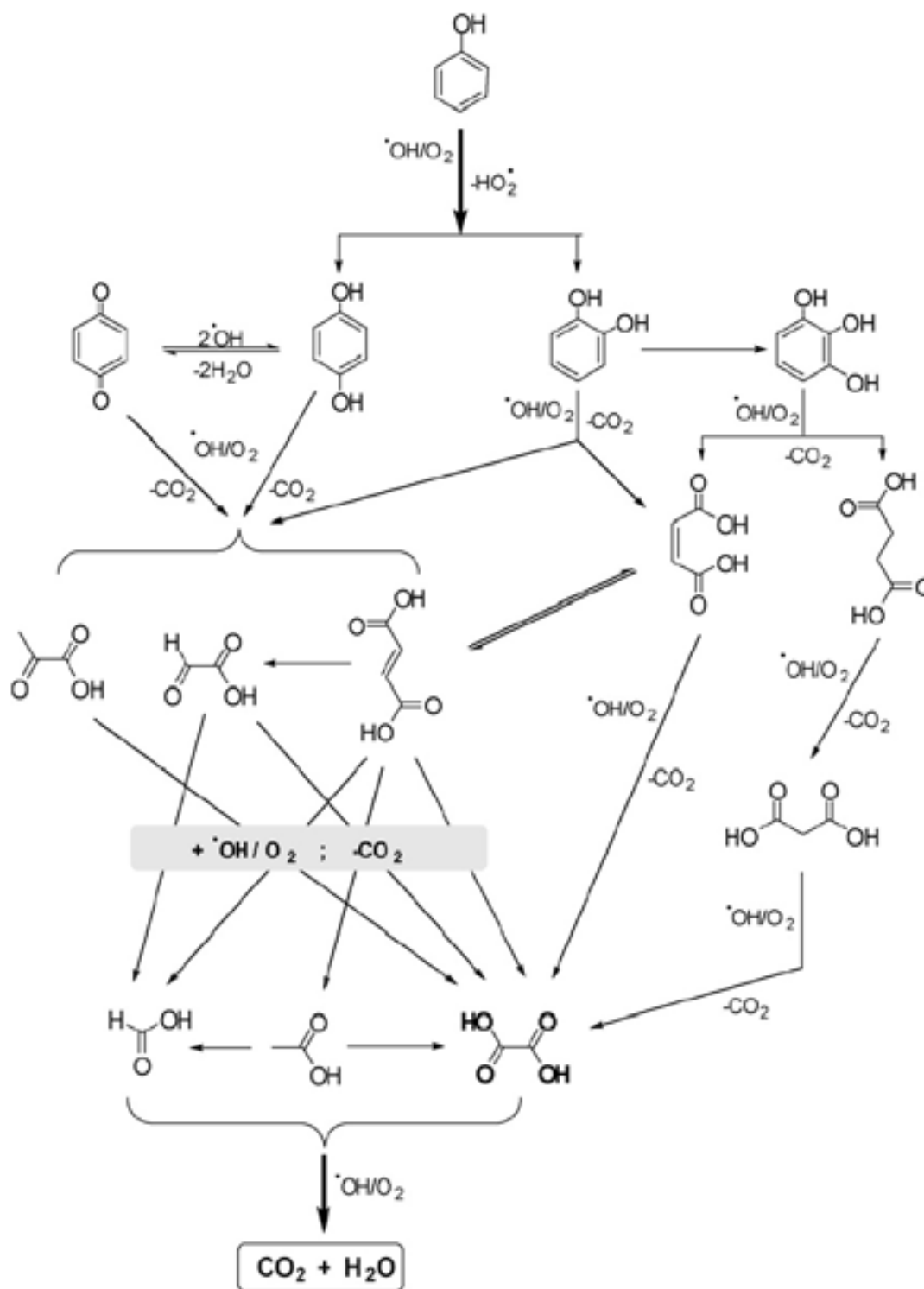


Figura 7. Secuencia general propuesta para la mineralización del fenol por radicales hidroxilo (Pimentel et al., 2008).

1.7 OZONACIÓN CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (O_3/H_2O_2)

La capacidad del ozono para oxidar varios contaminantes por medio de ataque directo en los diferentes enlaces (C=C), anillos aromáticos se beneficia en la presencia de peróxido de hidrógeno, debido a la generación de radicales $OH\cdot$ altamente reactivos.

La disociación del peróxido de hidrógeno resulta en la formación de iones hidroperóxido, los cuales atacan al ozono provocando la obtención de radicales hidroxilo. La técnica combinada (ozono - peróxido de hidrógeno) resulta benéfica para el tratamiento de compuestos que muestran poca o nula reactividad por la vía de ataque directo por la molécula de ozono. La acción dual de la molécula de ozono y los radicales libres generados deben provocar una disminución significativa en el grado de degradación de los contaminantes (Gogate II, 2004).

El proceso pretende combinar la oxidación directa del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales H_2O_2 con los compuestos orgánicos. El proceso no es barato pero es rápido, y puede tratar contaminantes orgánicos presentes en bajas concentraciones, a pH entre 7 y 8; la relación molar óptima generalmente de O_3/H_2O_2 es 2:1. El proceso se acelera a pH alcalino (Forero 2005).

El proceso de oxidación combinada $O_3 - H_2O_2$ se basa en la utilización del peróxido de hidrógeno que tiene gran facilidad para descomponerse por fotólisis, u ozonólisis dando lugar a intermedios reactivos, entre los que se encuentran los radicales hidroxilo ($OH\cdot$). Estos radicales son agentes oxidantes muy energéticos, capaces de oxidar compuestos orgánicos generándose radicales orgánicos ($R\cdot$) que tienen reacciones de propagación que dan lugar a la destrucción de los compuestos orgánicos (Ramirez et al., 2002).

1.7.1 Química del ozono en el tratamiento de agua y agua residual

El ozono (O_3) es una forma alotrópica del oxígeno, es un gas azul inestable de olor característico penetrante a lo cual se le debe su nombre. Este es derivado de la palabra griega “ozein”, que significa “que huele”. Fue descubierto por van Marun en 1785.

Debido a su inestabilidad, el ozono debe ser generado in situ para su aplicación; es producido comercialmente a partir de aire seco u oxígeno mediante descargas eléctricas de alto voltaje (4,000-30,000 V), usando tubos o platos dieléctricos, siendo lo más común el empleo de tubos horizontales.

El ozono se forma fotoquímicamente en la atmósfera de la Tierra, pero en la biosfera se encuentra en muy bajas concentraciones. Una concentración de ozono arriba de 0.25 ppm se considera que puede comprometer la salud del hombre, mientras que niveles arriba de 1.0 ppm son extremadamente peligrosos.

El ozono es extremadamente corrosivo, por lo que los materiales que se encuentren cerca de él deben ser cuidadosamente seleccionados. La porcelana y el vidrio no reaccionan con el ozono, el PVC es comúnmente utilizado aunque se sospecha que existe alguna reacción, resultando en pérdida de ozono (Garcia, 2008).

El ozono es uno de los más efectivos oxidantes y ha sido ampliamente aplicado en el tratamiento de agua y agua residual. Es comúnmente producido por una descarga eléctrica aplicada a oxígeno puro o a gas enriquecido con oxígeno por medio de un generador de ozono (Chen et al., 2005). Es un poderoso agente oxidante ($E^\circ = 2.07 \text{ v}$) y su uso en el tratamiento de agua y agua residual es ampliamente conocido, la tabla 3 muestra el poder oxidativo relativo de algunas especies oxidantes, cabe resaltar que el radical hidroxilo posee un poder oxidante mayor que el ozono.

Tabla 3. Poder oxidativo del ozono y otras especies (Mooketsi, 2008).

Especies oxidantes	Poder oxidante relativo (V)
Cloro	1
Ácido hipocloroso	1.1
Permanganato	1.24
Peróxido de hidrógeno	1.31
ozono	1.52
oxígeno atómico	1.78
Radical hidroxilo	2.05
Dióxido de titanio positivamente cargado, TiO_2^+	2.35

En el tratamiento de las aguas residuales el ozono tiene fundamentalmente una serie de aplicaciones entre las que destacan:

- Desinfección
- Reducción de color y olor
- Disminución de turbidez
- Eliminación de hierro y manganeso
- Oxidación de fenoles y cianuro

A pesar de que el ozono es un poderoso oxidante, su aplicación al tratamiento de aguas residuales ha sido lenta debido a que sus costos de capital y energía son relativamente altos comparados con la cloración.

Sin embargo, y a pesar de los obstáculos antes mencionados la ozonación se ha mantenido como una técnica vigente, en particular para el tratamiento de aguas residuales. La tecnología para la destrucción de las sustancias inorgánicas y orgánicas en el agua no ha seguido el ritmo de los cada vez más complejos problemas de contaminación del agua que surgen de: la mayor carga, nuevos productos, y nuevas fuentes de entrada de contaminantes en el medio ambiente, además de un marco regulatorio más estricto en materia ambiental. La creciente tendencia hacia la reutilización del agua y el hecho de que algunos contaminantes altamente tóxicos

pueden ser refractarios a los métodos convencionales de tratamiento ha estimulado la investigación en nuevos tratamientos, incluyendo la ozonación.

El desarrollo del ozono, por otro lado, se perfila como una alternativa para obtener efluentes de mayor calidad debido a su alto potencial de oxidación además, la ozonación no genera subproductos peligrosos que deban ser eliminados, además, las sustancias húmicas pueden ser oxidadas mediante ozonación (Garcia, 2008).

El ozono es ampliamente usado para la decoloración, degradación de compuestos orgánicos, desinfección, oxidación y para la eliminación de sabores y olores. El proceso de ozonación de compuestos orgánicos es rápido (por ejemplo la remoción del color) pero la completa mineralización a CO_2 y H_2O_2 es un proceso muy lento (Mooketsi, 2008).

1.7.2 Mecanismo de reacción del ozono en solución acuosa

La reacción del ozono con compuestos orgánicos ocurre por medio de dos diferentes mecanismos, directo e indirecto. El mecanismo directo involucra una adición electrofílica y ciclo-adición.

1.7.2.1 Mecanismo directo

La estructura molecular del ozono favorece los mecanismos de oxidación directa. Estas reacciones pueden ser divididas en tres categorías:

- Reacciones de Oxidación-Reducción
- Reacciones de Cicloadición Dipolar
- Reacciones de sustitución Electrofílica

Es posible un cuarto tipo de reacción por medio de adición nucleofílica, sin embargo, este tipo de reacción sólo ha sido confirmado para sistemas no acuosos (Garcia, 2008).

La adición electrofílica toma lugar en moléculas orgánicas insaturadas con sitios de alta densidad electrónica como los cromóforos C=C (el fenol por ejemplo) C=N y N=N. Esta reacción ocurre en condiciones ácidas a neutras.

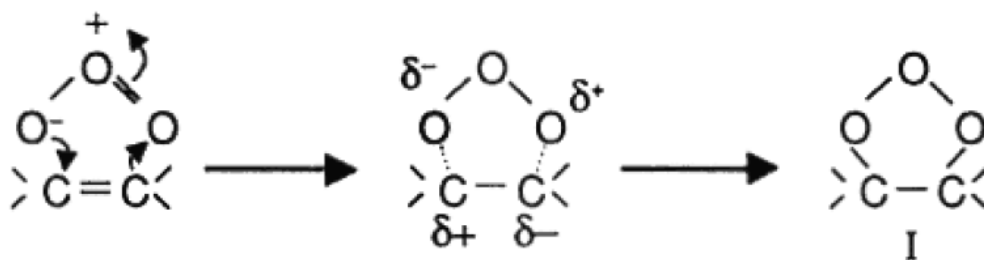


Figura 8. Oxidación directa de un alcano por ozono.

La figura 8 ilustra una reacción de ciclo-adición de ozono con un alqueno, resultando en la formación de un compuesto llamado ozonido. En condiciones ácidas este ozonido se puede desintegrar en un aldehído o una cetona.

El ozono también es conocido por reaccionar rápidamente con iones fácilmente oxidables como S²⁻ provocando la formación de aniones SO₃²⁻ y SO₄²⁻ (Mooketsi, 2008).

1.7.2.2 Mecanismo indirecto

El mecanismo de reacción indirecta involucra la reacción vía radicales hidroxilo, los cuales son producidos durante la descomposición del ozono. Este mecanismo ocurre bajo condiciones alcalinas (pH >8.5) donde el ozono genera radicales hidroxilo por medio de una cadena de radicales. Estos radicales pueden atacar y oxidar moléculas orgánicas. La velocidad de descomposición del ozono incrementa con el pH. La vida media del ozono a pH 10 es aproximadamente menor a 1 minuto.

En la Tabla 4 se muestran las especies de los mecanismos de reacción y descomposición del ozono.

Tabla 4. Especies de los mecanismos de reacción y descomposición del ozono, y su reactividad (Garcia et al, 2008).

Tipo de Radical	Símbolo	Reactividad
Radical hidroxilo	OH*	Muy reactivo
Ion radical superóxido	O ₂ ^{*-}	Activo
Ion radical ozónido	O ₃ ^{*-}	Poco reactivo
Ion radical óxido	O ^{*-}	Poco activo
Radical hidroperóxido	HO ₂ ⁻	Casi inerte

La química del ozono en agua pura es aún más compleja y varias reacciones como las presentadas por las ecuaciones 9 a 15 han sido propuestas. Las siguientes reacciones describen varias reacciones que ocurren cuando el ozono se disuelve en agua.



La ecuación 9 describe una reacción del ion hidroxilo con ozono, lo cual inicia una serie de reacciones encadenadas. La formación de radicales hidroxilo en la ecuación 12 vía descomposición secundaria del ozono se cree que es un proceso rápido. El radical hidroxilo es un oxidante importante debido a su alto poder oxidante. Su formación también es favorecida a niveles de pH relativamente altos. A diferencia del ozono, los radicales hidroxilo no presentan selectividad al atacar y oxidar la materia orgánica eventualmente hasta CO₂ Y H₂O. Esta es la principal razón para realizar la ozonación en condiciones alcalinas.

Antes de que el ozono pueda reaccionar con contaminantes o sustratos, debe existir un mecanismo apropiado. Algunos investigadores creen que los factores cinéticos determinan al ozono una inducción a procesos de oxidación, a pesar de que la termodinámica pueda ser favorable. Esto es importante porque tiene implicaciones directas en aspectos de la ingeniería y diseño de un sistema de tratamiento particular.

Las ventajas y desventajas de usar ozono para el tratamiento de agua y agua residual son muchas y bastante específicas para aplicaciones particulares. Por ejemplo, en la desinfección de agua para consumo humano, la desventaja sería que el ozono no provee un residual para proteger contra la recurrencia de los microorganismos. Por otro lado la ventaja es que el ozono no resulta en la formación de compuestos orgánicos clorados que se sospecha son cancerígenos. A continuación se enlistan las ventajas y desventajas más importantes del uso del ozono para varias aplicaciones.

Principales ventajas del uso de ozono

- Amigable con el ambiente
- Incrementa el nivel de oxígeno en el agua
- Incrementa la biodegradabilidad del agua residual
- No produce subproductos clorados

Principales desventajas del uso de ozono

- El ozono es moderadamente soluble en agua por lo que hay poca transferencia de masa de la fase gaseosa a la líquida
- Alto costo de generación
- Vida media muy corta
- Formación de radicales libres

(Mooketsi, 2008).

1.7.3 Reacciones O₃/H₂O₂

La reacción del ozono con el peróxido de hidrógeno ha sido nombrada proceso peroxono. La reacción de H₂O₂ con O₃ es lenta, pero la del anión HO₂⁻ es rápida.

De acuerdo a esto, el paso determinante es la adición de O₃ a HO₂⁻ [reacciones 16 y 17]



Esto conduce a la posible pérdida de O₂ o la descomposición en HO₂^{*} y O₃^{*-} [reacciones 18 y 19]



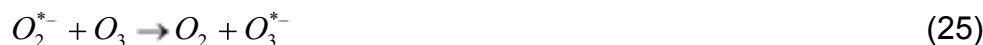
El HO₃^{*} es un intermediario casi inerte que decae a O₂ más OH⁻ [reacción 20]



Los dos radicales formados en la reacción 19 permanecerán juntos en el solvente y después tal vez reacciones de acuerdo a la reacción 21.



De manera similar a la reacción 18, esto reduce la producción de radicales libres. Los intermediarios que escaparon a estas reacciones, siguen las reacciones que se presentan a continuación:



Como consecuencia de las reacciones 18 a 20, la producción de *OH es mas baja de lo que se creía, sólo cerca del 50%, con respecto al O_3 consumido (von Sonntag, 2008).

1.7.4 Parámetros importantes durante los procesos de ozonación

En base a una exhaustiva consulta bibliográfica realizada por Gogate y Pandit (2004), Mooketsi (2008) concluye que los parámetros más importantes para la operación de un proceso de ozonación para la máxima degradación de contaminantes de una manera energéticamente eficiente son:

- pH del sistema. Como ya se ha mencionado anteriormente, a valores mayores de pH el ozono tiende a formar radicales que atacan de manera no selectiva los contaminantes.
- Presión parcial del ozono. Aunque la alta presión parcial conduce a un incremento en la degradación, es importante asegurar que la transferencia del ozono a la solución es máxima u optima.
- Tiempo de contacto y área interfacial. El uso de mezcladores estáticos incrementa el tiempo de contacto máximo y el área interfacial disponible, lo que conduce a una transferencia máxima de ozono a la solución.

-
- Inhibidores de radicales. Dependiendo del modo, inhibidores de radicales (por ejemplo iones bicarbonato y sustancias húmicas) pueden afectar drásticamente la eficiencia de los procesos. Estos inhibidores no afectan significativamente el mecanismo directo. Por ello es importante considerar la presencia de estos radicales cuando se modela la cinética de degradación de un contaminante.
 - Temperatura. Es bien sabido que la constante de velocidad de reacción incrementa con la temperatura, y esto también será cierto para los procesos de ozonación. La temperatura también afecta la disolución del ozono en solución acuosa. El ozono es más soluble a bajas temperaturas y menos soluble a altas temperaturas.
 - Catalizadores. La presencia de algunos catalizadores como la alúmina puede incrementar la eficiencia del proceso de ozonación.
 - Combinación con otras tecnologías de oxidación. Existen muchos ejemplos donde la oxidación con ozono se encuentra combinada con otras tecnologías, algunos ejemplos son los siguientes: ozono-ultrasonido, ozono-UV, ozono-peróxido de hidrógeno y ozono-carbón granular activado.

1.7.5 Mecanismo para disolver el ozono en agua

La cuantificación de las variaciones de concentración del ozono y los contaminantes es crítica para el diseño racional y operación óptima del sistema de ozonación. Además el paso limitante en muchos procesos de ozonación se atribuye a la transferencia de masa gas-líquido. Lo cual indica que el desempeño de la ozonación puede ser mejorado incrementando el grado de transferencia de masa gas-líquido. Por lo tanto, la innovación de un dispositivo con una mejor transferencia de masa es importante (Chen et al., 2005).

El ozono es moderadamente soluble en agua y por esta razón se han realizado muchos avances para conseguir máxima transferencia del ozono de la fase gaseosa a la fase líquida. A 20°C, la solubilidad del ozono es 570 mg/L. La transferencia de ozono a la fase líquida se logra normalmente por medio de un dispositivo de contacto. Los dispositivos más comunes para tal fin son difusores de burbuja, columnas de burbujeo en contracorriente, columnas empacadas y de platos, mezcladores estáticos y tanques agitados

La eficiencia de la transferencia del ozono debe ser maximizada al incrementar el área interfacial de contacto (reduciendo el tamaño de burbuja usando difusores de ozono de pequeño tamaño, como pueden ser discos porosos, difusores porosos de vidrio o membranas cerámicas) e incrementando el tiempo de contacto entre el gas y el efluente (Gogate y Pandit, 2004-a). De la figura 9 a 12 se muestran algunos de los dispositivos empleados por algunos autores para la transferencia de ozono de la fase gaseosa a la fase líquida.

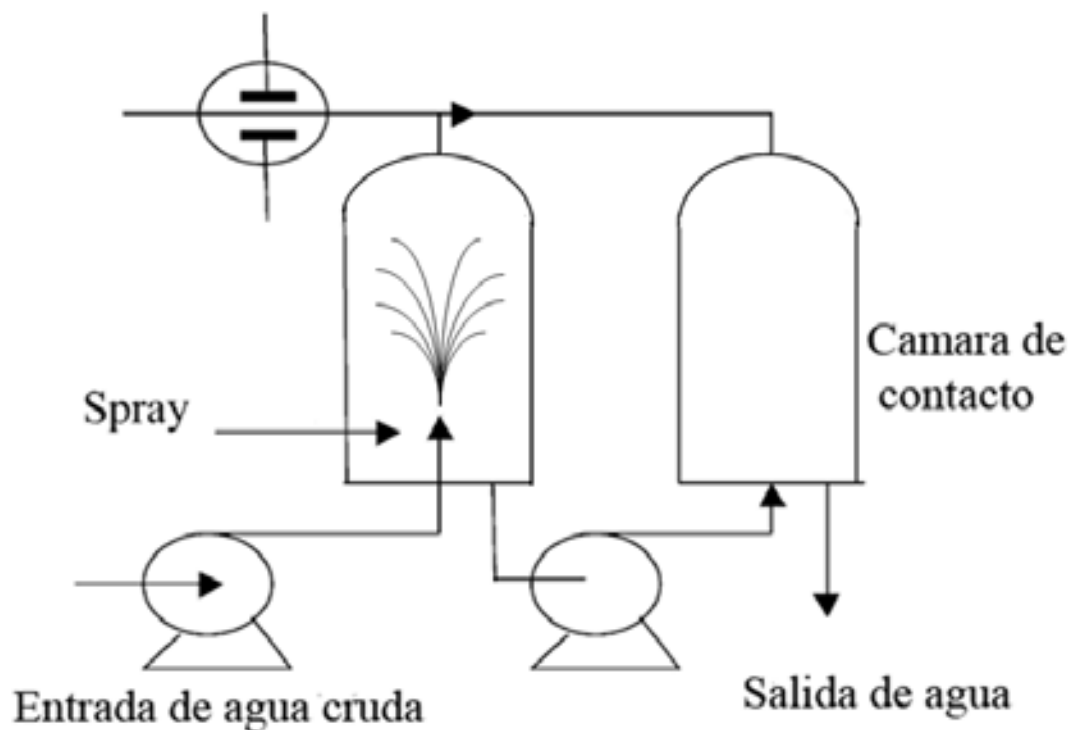


Figura 9 . Cámara de proceso de purificación de capa (Gogate y Pandit, 2004-a).

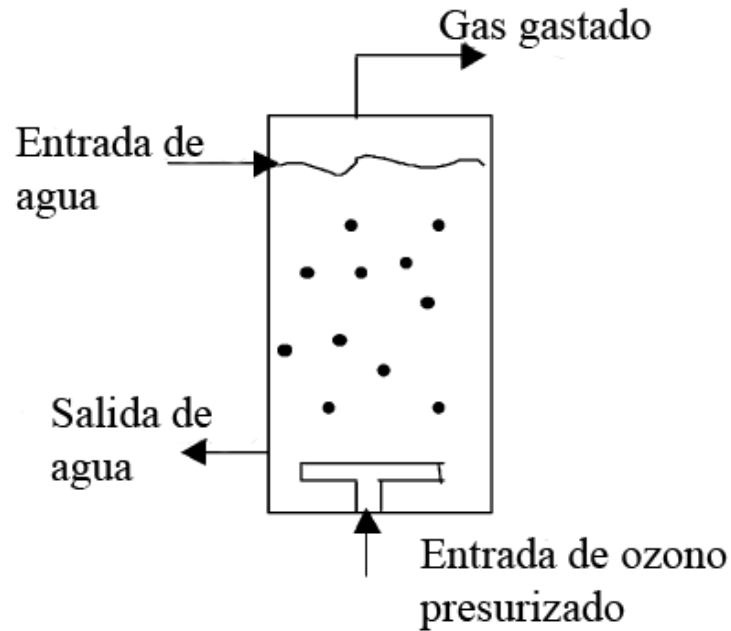


Figura 10. Columna de burbujeo en contracorriente (Gogate y Pandit, 2004-a).

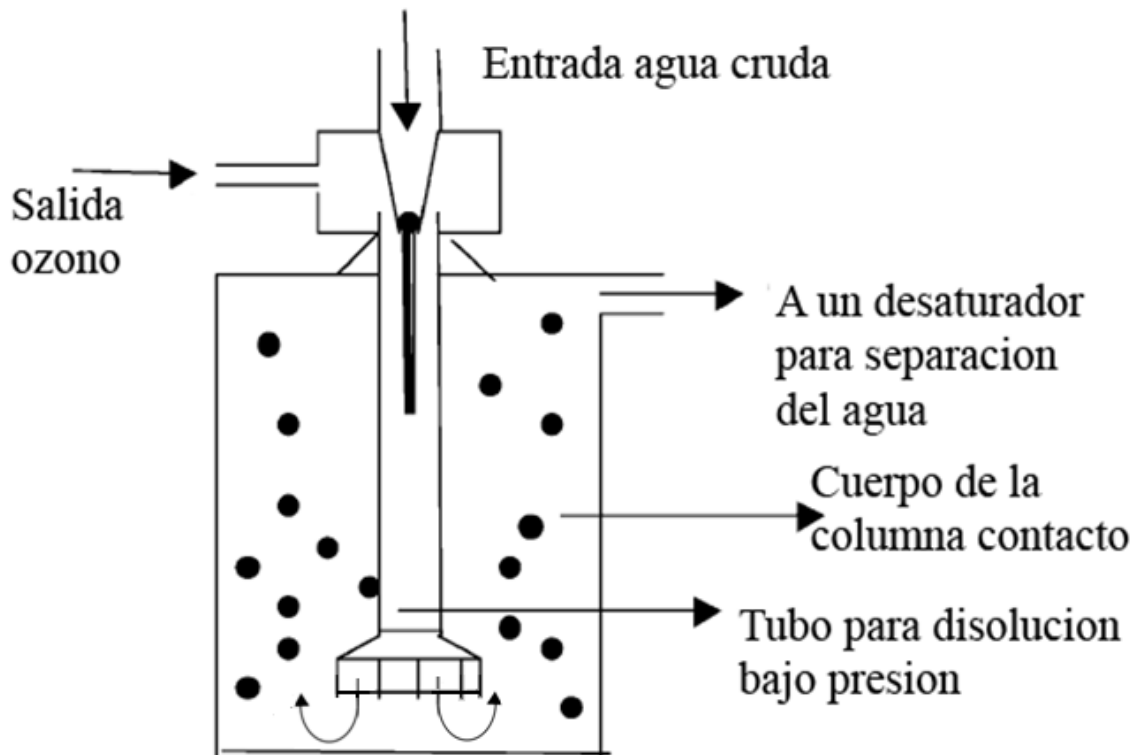


Figura 11. Aparato de Otto (Gogate y Pandit, 2004-a).

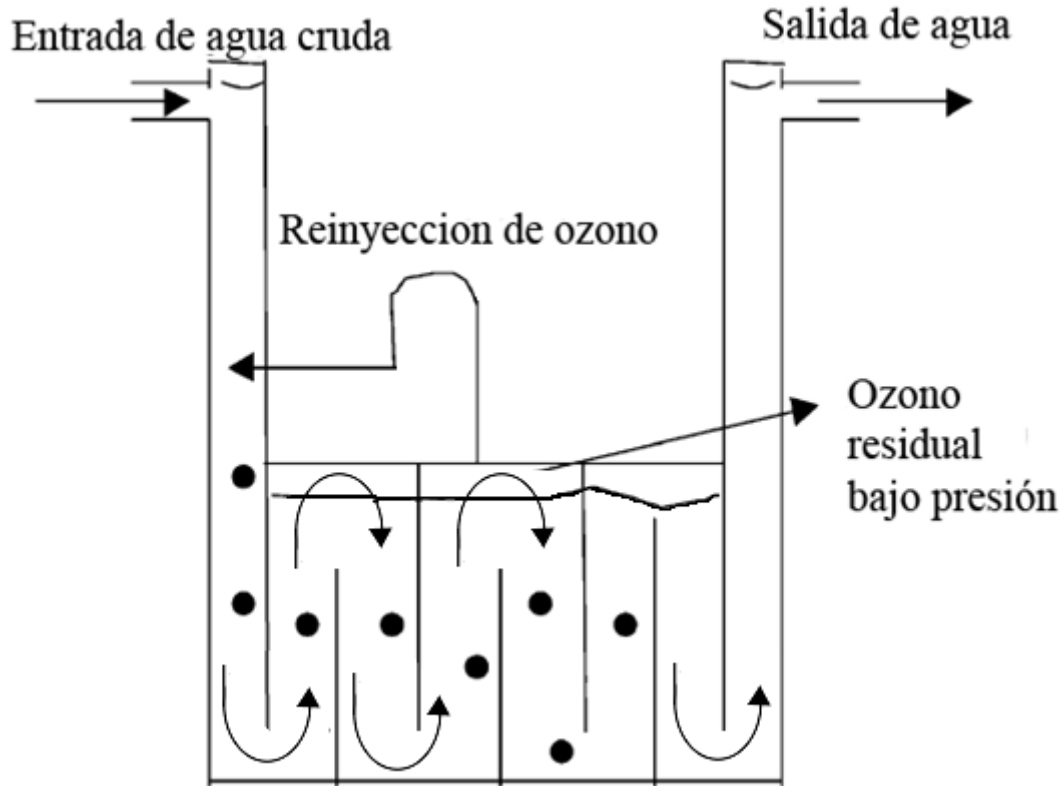


Figura 12. Aparato de Torricelli (Gogate y Pandit, 2004-a).

1.7.6 Difusores de burbuja

En este caso los de mayor interés son los difusores de burbuja, ya que son los más comúnmente usados y se encuentran en muchos trabajos de tratamiento de agua en los Estados Unidos, al igual que en el resto del mundo. Se emplean difusores cerámicos o de acero inoxidable para la generación de burbujas. Están contruidos de tal manera que alcanzan una eficiencia de transferencia de ozono de 85 – 90% teniendo encima normalmente una columna de agua de 5.5 a 6.7m. Hay una amplia variedad de razones por las cuales los difusores de burbuja continúan siendo usados en la mayoría de las plantas de ozonación y a continuación se enlistan sus ventajas y desventajas.

Ventajas

- Efectiva transferencia de ozono ($\approx 90\%$)
- Rendimiento demostrado
- Baja pérdida de presión
- Simplicidad operacional
- Requerimientos de mantenimiento menores

Desventajas

- Potencial obstrucción de los poros (requiere mantenimiento y atención)
- Recipientes de contacto profundo (para una efectiva transferencia de masa), esto normalmente requiere construcción especializada que normalmente es costosa.
- Canalización vertical de burbujas (provoca pérdida de transferencia de masa)
- Mantenimiento de juntas y tuberías.

(Mooketsi, 2008).

2. METODOLOGÍA

En este capítulo se describen las técnicas empleadas en la caracterización de las aguas desfleadas y las técnicas para la evaluación de las variables de respuesta. Es importante destacar que para la preparación de todas las soluciones empleadas en las técnicas analíticas se empleó agua destilada.

Posteriormente se justifica la elección del diseño experimental usado y se detallan las implicaciones del mismo, a su vez se especifica el sistema experimental empleado y las condiciones de trabajo.

Se enumeran los compuestos seleccionados para análisis cromatográfico, así como las condiciones en las que se realizaron las pruebas de HPLC para los estándares y para las muestras sometidas a tratamiento.

Otras técnicas analíticas de relevancia como la valoración del peróxido de hidrógeno, la cuantificación del ozono residual, y una descripción más amplia sobre la evaluación de las variables de respuesta se describen en el anexo.

2.1 DIAGRAMA DE BLOQUES DE LA EXPERIMENTACIÓN

En la figura 13 se muestra la secuencia de experimentación empleada, desde la caracterización del agua desflemaada cruda, hasta la obtención de las superficies de repuesta para cada parámetro de interés.

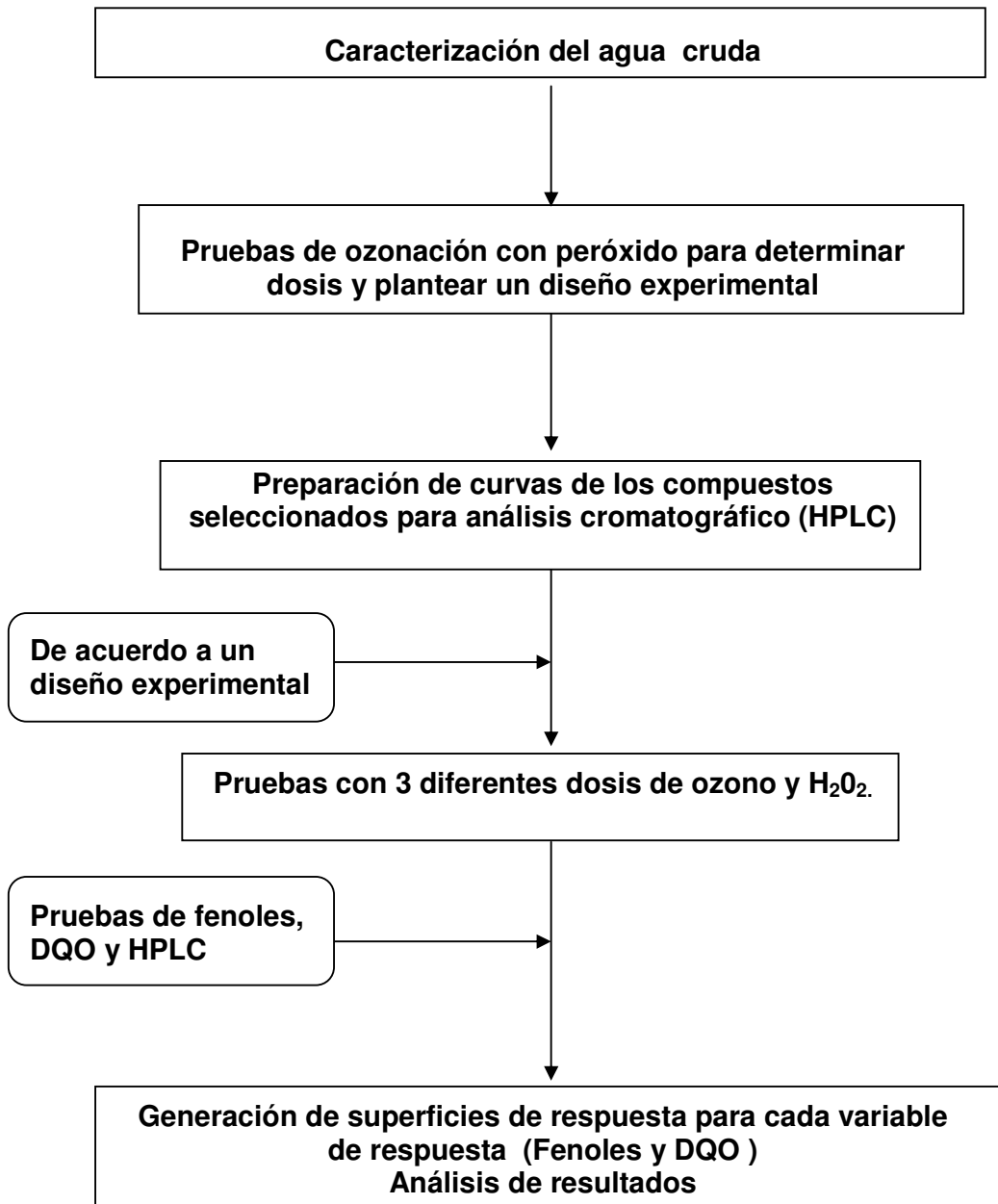


Figura 13. Diagrama de bloques de experimentación

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS DESFLEMADAS

Para la elaboración de este trabajo experimental se emplearon aguas desflemadas provenientes de una refinería mexicana. Se realizó un muestreo puntual a la salida de la torre agotadora de aguas amargas, dicho muestreo consistió en 100L de agua desflemada y se almacenó en un cuarto frío. Lo anterior para conservar las características de la muestra en todas las pruebas experimentales. Una vez obtenido el efluente de trabajo se procedió a caracterizarlo, se realizaron pruebas preliminares de tratamiento y en base a dichas pruebas se estableció un diseño experimental.

Fue necesario realizar pruebas cualitativas y cuantitativas para la caracterización de las aguas desflemadas de refinería, con el propósito de conocer las características del efluente, los contaminantes presentes, la cantidad de ellos y en base a lo anterior analizar la posibilidad de reuso de las aguas desflemadas en otros procesos dentro de la misma refinería. Se ejecutaron pruebas para determinar la *DQO, sulfuros, fenoles, sílice, dureza total, alcalinidad, turbiedad, pH, color y conductividad*.

Para la evaluación de los parámetros antes mencionados se recurrió al empleo de las normas técnicas mexicanas vigentes y algunos métodos estándar, que son análogos a los US Standard Methods; en la Tabla 5 se indican las pruebas y métodos empleados, así como los equipos utilizados en la caracterización de los efluentes.

Tabla 5. Técnicas, normas, procedimientos análogos y equipos empleados para la caracterización de las aguas desfleadas.

Prueba	Técnica	Procedimiento Análogo	Equipo
Determinación de DQO	NMX-AA-030-SCFI-2001	Standard Methods 5220D	- Espectrofotómetro Spectroquant Nova 60 Merck - Centrifuga, International Centrifuge, modelo H
Determinación de sulfuros	Kit Merck, NOVA Spectroquant	Standard Methods 4500-S ²⁻	Espectrofotómetro Spectroquant Nova 60 Merck
Determinación de fenoles	NMX-AA-050-SCFI-2001	Standard Methods 5530	Espectrofotómetro Spectroquant Nova 60 Merck
Determinación de turbiedad	NMX-AA-038-SCFI-2001	Standard Methods 2130B	Turbidímetro portátil Orbeco - Hellige modelo 966
Determinación de alcalinidad	NMX-AA-036-SCFI-2001	Standard Methods 2320B	-----
Determinación de dureza total	NMX-AA-072-SCFI-2001	Standard Methods 2340C	-----
Determinación de pH	NMX-AA-008-SCFI-2000	Standard Methods 4500-H ⁺ B	- Medidor de pH Corning pinnacle 540
Determinación de color	NMX-AA-045-SCFI-2001	Standard Methods 2120B	Colorímetro HANNA Instruments (0-500 u)
Determinación de Conductividad	NMX-AA-093-SCFI-2000	Standard Methods 2510B	Medidor de conductividad OAKTON pH/CON 510
Determinación de sílice	NMX-AA-075-1982	Standard Methods 4500-Si	-----
Determinación de nitrógeno total	NMX-AA-026-SCFI-2001	Standard Methods 4500-N B	Büchi distillation unit K-350 Büchi digestion unit K-435 Büchi Scrubber B-414

2.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

El diseño estadístico de experimentos es la forma más eficaz de hacer pruebas. El diseño de experimentos consiste en determinar cuales pruebas se deben realizar y de que manera, para obtener datos que al ser analizados estadísticamente, proporcionen evidencias objetivas que permitan responder las interrogantes planteadas, y de esa manera clarificar los aspectos inciertos de un proceso, resolver un problema o lograr mejoras.

El diseño de experimentos es un conjunto de técnicas activas en el sentido de que no esperan que el proceso mande las señales útiles, sino que éste se “manipula” para que proporcione la información que se requiere para su mejoría.

2.3.1 Diseño factorial 3^2

En el diseño factorial 3^2 se tienen dos factores, A y B, cada uno se evalúa en tres niveles, alto (+1) medio (0) y bajo (-1). Un diseño experimental de esta naturaleza requiere de $3^2 = 3 \times 3 = 9$ tratamientos (n).

En el caso del presente trabajo los dos factores seleccionados fueron la dosis de ozono y la dosis de peróxido de hidrógeno. Los niveles en el caso del ozono (bajo, medio y alto) adquirieron los valores de 100, 205 y 310 mg, en cuanto al peróxido de hidrógeno se asignaron valores que representaran una relación molar 2:1 O_3 / H_2O_2 , siendo sus niveles 35.32, 73.71 y 110.56 mg (Tabla 6).

El realizar replicas de los experimentos permite llevar a cabo un buen análisis estadístico de los resultados, en este caso por el diseño experimental que se está empleando se realizó una replica, con esto se tienen dos bloques de experimentos que en total son 18 experimentos.

Tabla 6. Diseño factorial 3^2 para el tratamiento de aguas desflemdadas de refinería.

# Tratamiento	Dosis H_2O_2	Dosis O_3	Dosis H_2O_2 (mg)	Dosis O_3 (mg)
1	bajo	bajo	35.32	100
2	bajo	medio	35.32	205
3	bajo	alto	35.32	310
4	medio	bajo	73.71	100
5	medio	medio	73.71	205
6	medio	alto	73.71	310
7	alto	bajo	110.56	100
8	alto	medio	110.56	205
9	alto	alto	110.56	300

2.4 TRATAMIENTO O_3 - H_2O_2 PARA AGUAS DEFLEMDADAS

Para el tratamiento del efluente se consideró una relación molar 2:1 (O_3/H_2O_2), ya que es la relación óptima que se ha reportado para este AOP y un pH básico que favorezca la oxidación vía radicales OH^- (Forero et al., 2005; Sanchez et al., 2007). Todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente.

La producción del generador de ozono fue de 264mg O_3/h , con un flujo de oxígeno de 1.5 L/min, lo que significa una obtención de 2.93mg $O_3/L O_2$. Por medio de una técnica yodométrica se valoró la solución de H_2O_2 empleada, y se encontró que su concentración era de 307135.6 mg $H_2O_2/L \approx 9033.4$ mmol/L. El H_2O_2 fue introducido al sistema a través de una de las bocas del matraz donde fue ajustado el pH, por medio de una micropipeta, un minuto después de comenzar la ozonación de las muestras.

2.4.1 Material y Reactivos

Los reactivos empleados en el tratamiento de ozonación más peróxido de hidrógeno, se enlistan a continuación:

- Tanque de oxígeno (gas)
- Yoduro de potasio al 2%
- Molibdato de amonio al 20%
- Tiosulfato de sodio (0.1N)
- Ácido sulfúrico (0.1M)
- Almidón al 0.1%
- Peróxido de hidrógeno \approx 30.71%
- Hidróxido de sodio (1N)

Los materiales y equipos que se utilizaron son:

- Columna de vidrio empacada (altura de 1m; diámetro de 5 cm). En el fondo cuenta con una placa porosa, que sirve para disminuir el tamaño de burbuja de la fase gaseosa.
- Medidor de pH.
- Matraz de tres bocas, de 2 L.
- Parrilla de agitación.
- Bureta, de 25 mL.
- Micropipeta, de 100 a 1000 μ L.
- Rotámetro de vidrio.
- Agitador magnético.
- Lavador de gases, de 1 L.
- Soporte universal, con pinzas.
- Manguera de PVC, flexible.
- Vaso de precipitados, de 1 L.
- Generador de ozono.
- Bomba peristáltica y controlador de velocidad.

2.4.2 Desarrollo de los experimentos



Figura 14. Diagrama experimental del sistema de ozonación de agua desfleada más peróxido de hidrógeno.

El estudio experimental consistió de una prueba realizada a pH básico, el cual oscilaba de 10.5 a 10; la temperatura de trabajo fue la ambiental, todo esto en un reactor semi-contínuo empacado con anillos Raschig. El diagrama experimental se muestra en la figura 14.

El ozono (2) fue producido por un generador de ozono (IKAL-HA[®], modelo 1000), que fue alimentado por una corriente de oxígeno (1), dicha corriente paso a través de un rotámetro de vidrio, con el cuál se reguló y mantuvo constante el flujo de gas (1.5 L/min).

La mezcla gaseosa oxígeno-ozono, que salió del generador de ozono se alimentó al reactor de vidrio (3) por el fondo, en contra corriente con el agua desfleada. El reactor de vidrio fue provisto con una placa porosa (difusor de ozono) con la finalidad de obtener un menor tamaño de burbuja.

La salida de la fase gaseosa se conectó a un lavador de gases (8), que contenía una solución de yoduro de potasio al 2%, con esto el ozono que no reaccionó dentro de la columna seguía su trayectoria y entraba en contacto con esta solución que tenía dos finalidades: reaccionar con el ozono para impedir que fuera expulsado al ambiente y cuantificar la cantidad de ozono que no reaccionó.

En cada prueba experimental se utilizó un volumen de agua desflemada de 1.5L. El pH de la muestra fue controlado a la salida de la columna (5), utilizando una solución de NaOH 1 N, el agua desflemada con el pH ajustado se regresaba a la columna empacada (3) por la parte superior con ayuda de una bomba peristáltica (7) con un flujo de 58 mL/min para mantener la inundación de la columna a una altura constante. El pH del agua se determinó con un electrodo conectado a un medidor de pH, de la marca Corning pinnacle (6).

2.5 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO (HPLC)

Las pruebas de HPLC se efectuaron en un equipo de la marca Waters empleando un módulo de separación (separations module 2695) y un detector con arreglo de fotodiodos (Photodiode Array Detector 2996).

Para todas las pruebas de HPLC se estableció una temperatura de 35°C, un flujo de 0.8mL/min, con una relación de solventes 50:50:0.1 acetonitrilo-agua-ácido fosfórico, un volumen de inyección de 10µL, una longitud de onda de 254nm y un tiempo de corrida de 7 min. La identificación de los fenoles y los subproductos de la degradación del fenol se realizó por comparación de tiempos de retención a $\lambda = 254\text{nm}$ y su cuantificación se efectuó por comparación de las áreas para cada compuesto respecto a curvas previamente realizadas. Todas las muestras antes de ser introducidas en el equipo fueron filtradas por medio de una membrana (Beltran et al., 2005; Poznyak et al., 2006; Pimentel et al., 2008).

Los compuestos para los cuales se realizaron curvas en el HPLC, para su identificación posterior en las muestras sometidas a tratamiento, se muestran en la tabla 7. Todos los estándares fueron adquiridos de la marca Chem Service. Estos compuestos fueron seleccionados debido a que son compuestos fenólicos o porque son productos característicos de la degradación de compuestos fenólicos.

Tabla 7. Compuestos seleccionados para análisis en HPLC.

numero	compuesto	Pureza del estándar (%)
1	Ácido fórmico	99.5
2	Ácido fumárico	99.5
3	Ácido maléico	98
4	Ácido oxálico	99.1
5	Catecol	99.5
6	m-cresol	99.5
7	p-cresol	99.5
8	o-cresol	99.3
9	2-4-Dimetilfenol	99.5
10	3-4-Dimetilfenol	99.5
11	3-5-Dimetilfenol	99
12	Fenol	99.5
13	Hidroquinona	99.5
14	p-quinona	99.5
15	Resorcinol	99.5

Para la elaboración de las curvas de calibración del HPLC se prepararon disoluciones con concentraciones de 10, 40, 70, 100 y 130 mg/L. Dichas disoluciones se obtuvieron al realizar diluciones a partir de soluciones stock, preparadas previamente con una concentración de 1000 mg/L.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA DESFLEMADA CRUDA

La Tabla 8 muestra los resultados de la caracterización de agua desflemada, la cual contiene una elevada concentración de fenoles.

Tabla 8. Resultados de la caracterización de las aguas desflemadas

Parámetro	Valor
DQO	256 mgO ₂ /L
Sulfuros	24 mg/L
Fenoles	82 mg/L
Turbidez	0.01 UTN
COD	110 mg C/L
Dureza total	24 mg /L
pH	7
Color	50 u. Pt-Co
Sílice	3.7 mg/L
Conductividad	19.99 μS/cm
Nitrógeno total Kjeldahl	140 mg/L

Los resultados muestran que el efluente debido a sus características de pH, baja dureza, contenido de sílice, entre otros, es susceptible a reuso en procesos dentro de la misma industria, sin embargo dicha posibilidad de reuso no es viable por el alto contenido de fenoles y DQO que posee. Por ello el tratamiento para remover DQO y fenoles del agua desflemada es de gran importancia.

3.2 RESULTADOS REMOCIÓN DE FENOLES Y DQO

En la tabla 9 se muestran los resultados del diseño experimental establecido para la remoción de fenoles y la disminución de la DQO del agua desflemada, se puede

observar que la mejor remoción se obtiene cuando la dosis de ozono es de 310 mg y la dosis de peróxido de 109 mg.

Tabla 9. Diseño experimental, resultados para la remoción de fenoles y DQO.

# Tratamiento	Dosis H ₂ O ₂	Dosis O ₃	Dosis H ₂ O ₂ (mg)	Dosis O ₃ (mg)	Remoción DQO (%)	Remoción fenoles (%)
1	bajo	bajo	35.32	100	16.62	55
2	bajo	medio	35.32	205	30.5	70.5
3	bajo	alto	35.32	310	36	87
4	medio	bajo	73.71	100	19.4	58.7
5	medio	medio	73.71	205	33	80
6	medio	alto	73.71	310	43	92
7	alto	bajo	110.56	100	21	62
8	alto	medio	110.56	205	43	85
9	alto	alto	110.56	310	54	100

En todas las pruebas se valoró el ozono residual, sin embargo el único tratamiento que presentó ozono residual fue el efectuado con la mayor dosis de H₂O₂ y mayor dosis de O₃, siendo este equivalente a 1mg de O₃ residual.

Las pruebas de COD que se realizaron a las muestras sometidas a tratamiento, no presentaron una disminución significativa respecto al efluente original, lo cual muestra que por medio de estos procesos y con las condiciones empleadas se degradan los fenoles, pero no se llega a la mineralización completa.

3.2.1 Análisis de resultados remoción de fenoles

Una vez obtenidos los resultados de todas las pruebas, se empleó el paquete estadístico STATGRAPHICS® PLUS 5.1, con el objetivo de generar las superficies de respuesta, así como los gráficos de Pareto correspondientes, entre otros análisis

estadísticos, lo anterior para encontrar las mejores condiciones para el proceso estudiado y poder evaluar el efecto de cada factor del diseño experimental.

La figura 15 muestra el modelo de la superficie de respuesta estimada, ésta presenta la remoción de fenoles como una función de la dosis de O_3 y de la dosis de H_2O_2 donde la superficie de respuesta indica el comportamiento de esta función. Se puede observar que la remoción más alta de compuestos fenólicos corresponde a los niveles más altos ($[H_2O_2] = 110.56$; $[O_3] = 310$), lo cual corresponde a la respuesta optimizada. A estos valores y a otros menores se removieron prácticamente todos los fenoles, pero no la DQO. De acuerdo a ensayos preliminares se determinó que una dosis de 311mg de ozono era suficiente para degradar los fenoles en su totalidad, ocurriendo esto en un tiempo aproximado de una hora, por lo cual se estableció este valor como el nivel alto del diseño experimental. El incremento de la dosis de ozono después de la degradación de los fenoles no representa mejoras significativas para la remoción de la DQO, pero si una mayor inversión de tiempo y dinero.

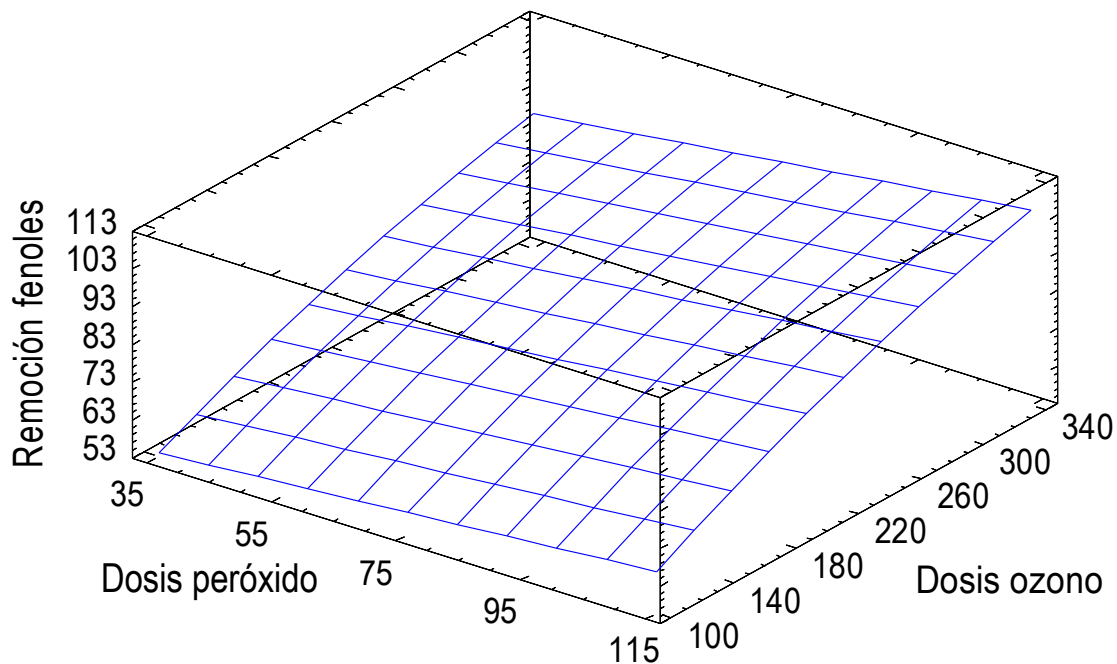


Figura 15. Superficie de respuesta estimada para la remoción de fenoles

En la figura 16 se muestran los contornos de la superficie de respuesta, en la cual cada línea del contorno representa combinaciones de dosis de H₂O₂ y dosis de O₃, que dan un valor seleccionado de remoción de fenoles. Es decir, si se desea obtener determinado valor final en la remoción de compuestos fenólicos, sometidos a un tratamiento en condiciones similares, basta con seleccionar el valor final de fenoles deseado (lado derecho), y seleccionar la combinación de valores de dosis de H₂O₂ y de

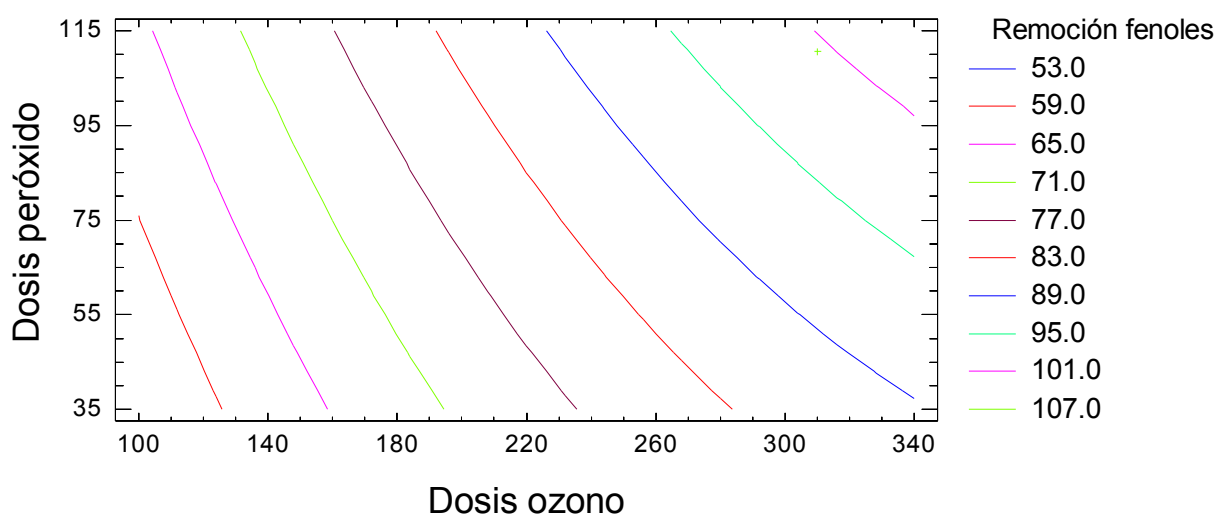


Figura 16. Gráfico de contornos de la superficie de respuesta estimada para la degradación de compuestos fenólicos.

Para evaluar la significancia del efecto de cada variable se elaboró el gráfico de Pareto el cual se muestra en la figura 17. La longitud de cada barra es proporcional al efecto estandarizado el cual es el efecto estimado dividido por su error estándar. Dicho gráfico muestra que el mayor efecto durante el tratamiento propuesto corresponde a la dosis de ozono obteniendo un nivel de confianza del 95 %.

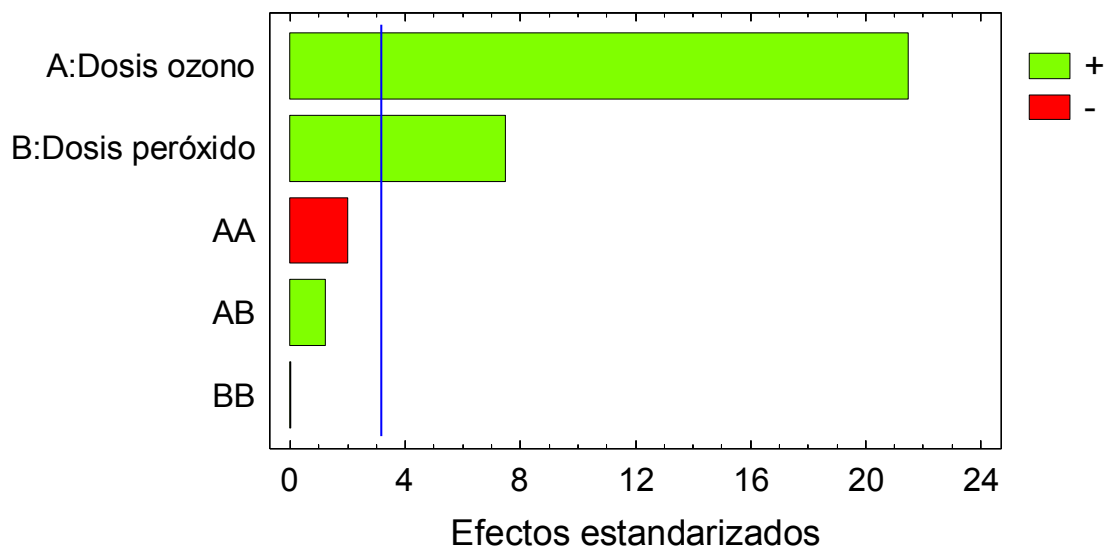


Figura 17. Gráfico de Pareto estandarizado para remoción de fenoles.

Con los resultados obtenidos se pudieron obtener los coeficientes de regresión y así se logró ajustar una ecuación que permite establecer el comportamiento de los datos para el parámetro de remoción de fenoles. La ecuación del modelo ajustado con los valores de las variables en sus unidades originales es la siguiente, para la cual se obtuvo un ajuste del 98 %:

$$\text{Remoción Fenoles} = 27.4093 + 0.0933206 * \text{Dosis H}_2\text{O}_2 + 0.243379 * \text{Dosis O}_3 + 0.0000411535 * \text{Dosis H}_2\text{O}_2^2 + 0.000324562 * \text{Dosis H}_2\text{O}_2 * \text{Dosis O}_3 - 0.000251852 * \text{Dosis O}_3^2$$

En la figura 18 un factor varía desde su nivel más bajo a su nivel más alto. En una línea, el segundo factor se mantiene a su nivel más bajo y en otra línea en su nivel más alto. De esto se puede concluir que si el H₂O₂ se mantiene en su nivel alto, el efecto del O₃ en la remoción de fenoles es mayor en comparación con el efecto obtenido al fijar el H₂O₂ en su nivel bajo.

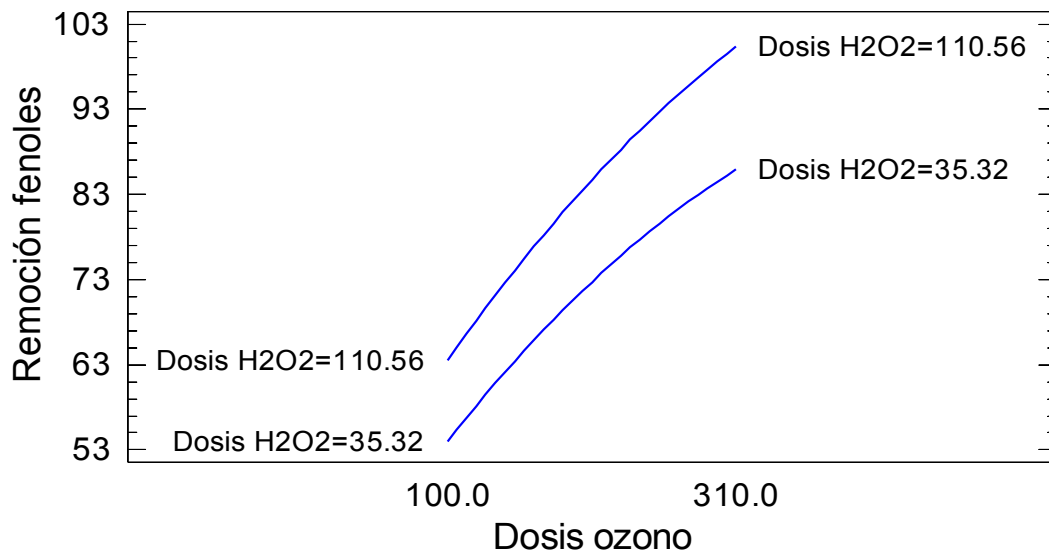


Figura 18. Gráfico de la interacción para la remoción de fenoles.

3.2.2 Análisis Resultados Remoción de DQO

En la Figura 19 se presenta el modelo de la superficie de respuesta estimada para la remoción de la DQO, en donde se tiene la cantidad de DQO removida como una función de la dosis de O_3 y de la dosis de H_2O_2 . La respuesta optimizada al igual que

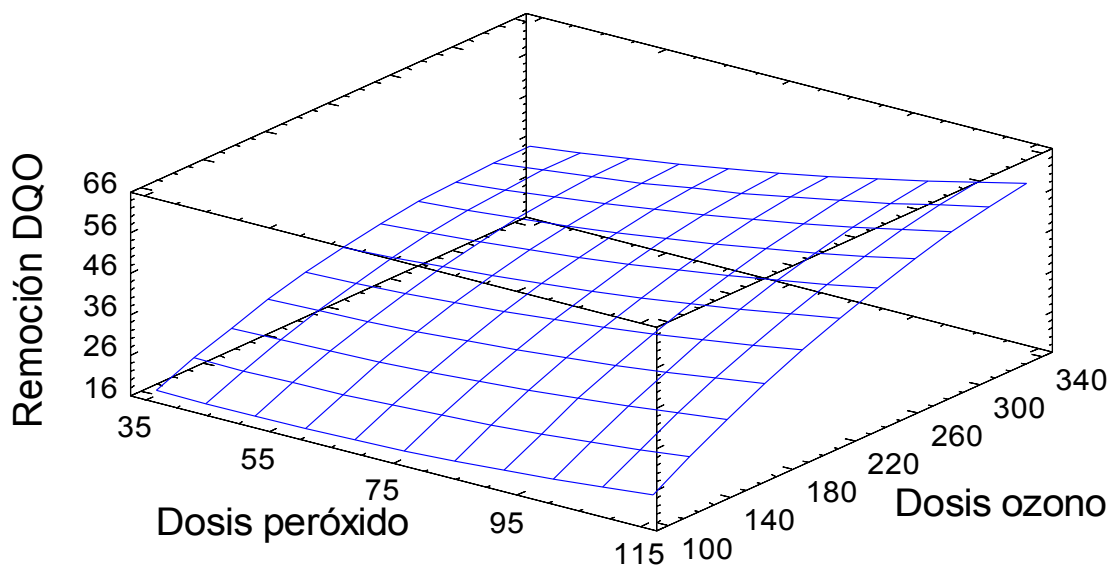


Figura 19. Superficie de Respuesta estimada para la Remoción de DQO.

En la figura 20 se muestran los contornos de la superficie de respuesta, en la cual cada

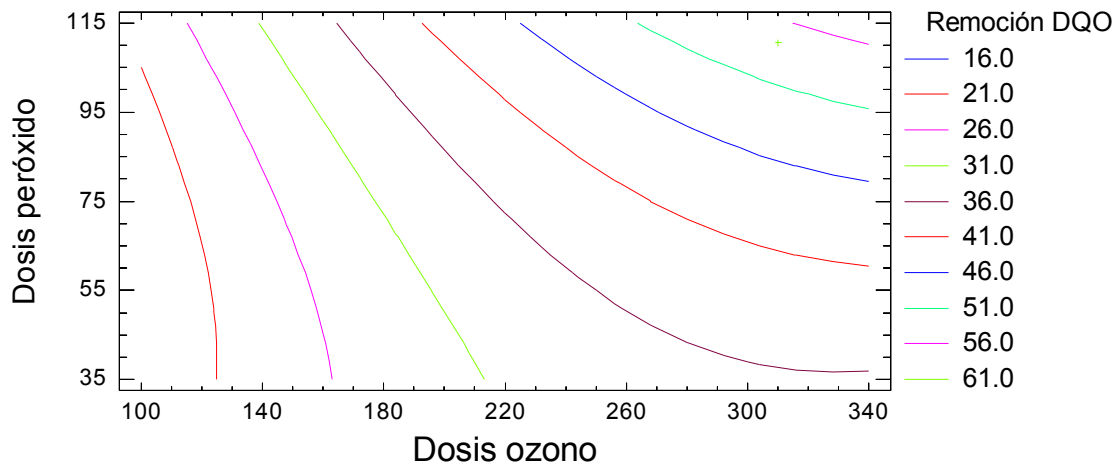


Figura 20. Gráfico de contornos de la superficie de respuesta estimada para la remoción de la DQO.

El gráfico de Pareto de la figura 21 fue generado para la remoción de DQO y muestra cuatro efectos significativos. Donde nuevamente se observa que para el caso de la remoción de DQO, los efectos de la dosis de ozono y peróxido de hidrógeno son los más significativos.

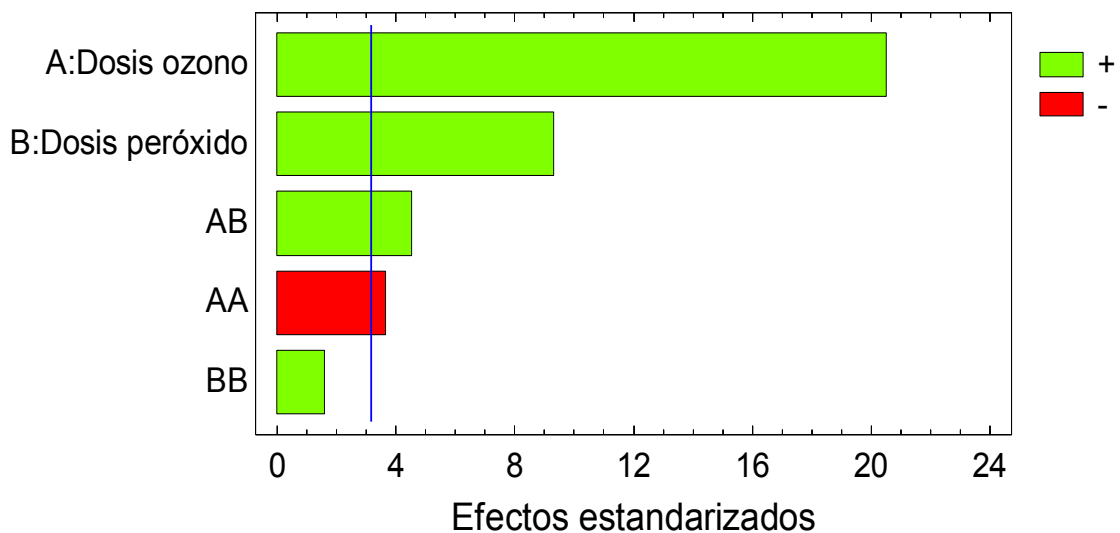


Figura 21. Gráfico de Pareto estandarizado para remoción de DQO.

Para el parámetro remoción de DQO la ecuación del modelo ajustado con los valores de las variables en sus unidades originales es la siguiente, para la cual se obtuvo un ajuste del 98 %.

$$\text{Remoción DQO} = 3.72604 - 0.222559 * \text{Dosis H}_2\text{O}_2 + 0.200252 * \text{Dosis O}_3 + 0.00134203 * \text{Dosis H}_2\text{O}_2^2 + 0.000911965 * \text{Dosis H}_2\text{O}_2 * \text{Dosis O}_3 - 0.000356009 * \text{Dosis O}_3^2$$

En la figura 22 un factor varía desde su nivel más bajo a su nivel más alto. En una línea, el segundo factor se mantiene a su nivel más bajo y en otra línea en su nivel más alto. De esto se puede concluir que si el H₂O₂ se mantiene en su nivel alto, el efecto del O₃ en la remoción de DQO es mayor en comparación con el efecto obtenido al fijar el H₂O₂ en su nivel bajo. Lo anterior al ser comparado con la figura 18 confirma que el efecto de la dosis de H₂O₂ tiene un mayor efecto para la remoción de DQO, respecto a

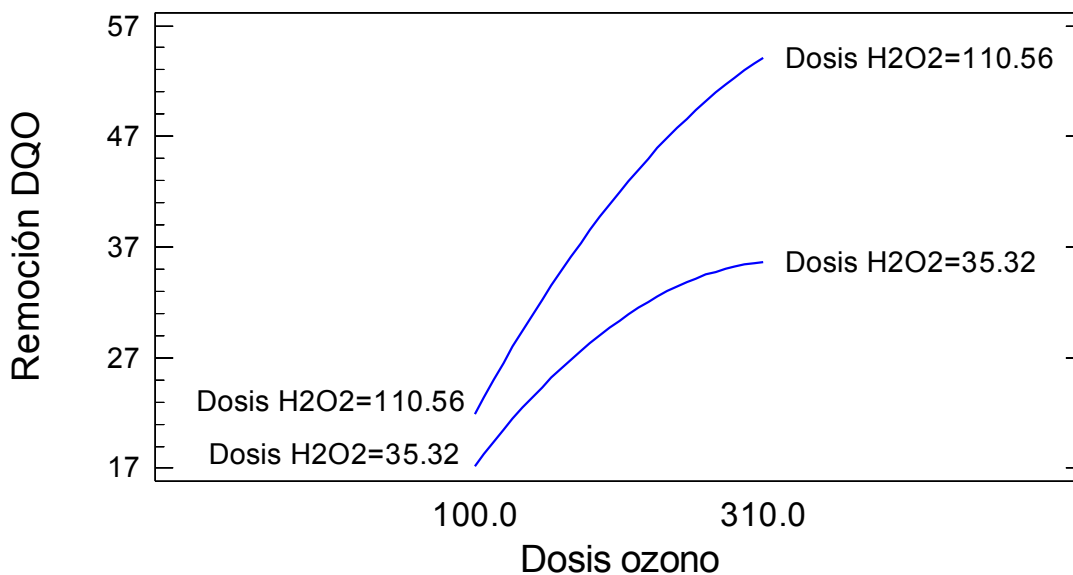


Figura 22. Gráfico de la interacción para la remoción de la DQO.

3.3 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA DESFLEMADA TRATADA

Tabla 10. Resultados de la caracterización de las aguas desflemadas después de tratamiento con 109 mg H₂O₂ y 310 mg O₃.

Parámetro	Valor antes de tratamiento	Valor después de tratamiento
DQO	256 mgO ₂ /L	138 mgO ₂ /L
Sulfuros	24 mg/L	16 mg/L
Fenoles	82 mg/L	No detectable
Turbidez	0.01 UTN	0.01 UTN
COD	110 mg C/L	110 mg C/L
Dureza total	24 mg /L	42 mg /L
pH	7	10.1
Color	50 u. Pt-Co	100 u. Pt-Co
Sílice	3.7 mg/L	3.7 mg/L
Conductividad	19.99 μS/cm	50.7 μS/cm
Nitrógeno total Kjeldahl	140 mg/L	No detectable

La tabla 10 muestra los resultados obtenidos para la caracterización del agua desflemada sometida al mejor tratamiento, en el caso de los parámetros que representaban un impedimento para el reuso del agua desflemada en otros procesos dentro de la misma industria, se logro que la cantidad de fenoles disminuyera de 82 mg/L hasta un nivel donde su detección ya no fue posible y la DQO disminuyo de 256 mgO₂/L a 138 mgO₂/L, el cual es aproximadamente la mitad de su valor inicial, a su vez el nitrógeno total Kjeldahl sufrió un decremento del 100% y los sulfuros disminuyeron en una tercera parte su concentración.

Sin embargo otros parámetros incrementaron su valor, tal es el caso de la dureza que aumentó en un 75% y por consiguiente la conductividad aumentó 2.5 veces su valor inicial. El incremento de la dureza se atribuye a la adición de NaOH al sistema. A su

vez el pH aumentó de 7 a 10.1 como consecuencia de las condiciones de trabajo, ya que se decidió que el tratamiento debía efectuarse en medio básico. El color presentó una variación a lo largo de cada corrida experimental, desde el momento de inicio de cada tratamiento el color aumentaba desde un pálido amarillo hasta un tono café-ámbar el cual llegado a determinado tiempo comenzaba a disminuir, pero sin desaparecer totalmente. Este efecto es atribuido a la oxidación de la materia orgánica contenida en el efluente.

A pesar del aumento de los parámetros anteriormente mencionados, los valores de dichos parámetros siguen siendo aceptables, por lo cual el reuso del agua desfleada dentro de la misma industria se vuelve más viable.

3.4 RESULTADOS HPLC

Tabla 11. Tiempos de retención para los compuestos analizados por HPLC

Compuesto	Tiempo de retención (min)
Ácido oxálico	1.868
Ácido fumárico	2.05
Hidroquinona	2.129
Resorcinol	2.27
Catecol	2.547
Ácido maleico	2.626
p-quinona	2.881
Fenol	3.383
p-cresol	4.16
o-cresol	4.497
m-cresol	4.72
3-5-Dimetilfenol	5.387
3-4-Dimetilfenol	5.62
2-4-Dimetilfenol	5.904

En la tabla 11 se enlistan los tiempos de retención de los compuestos seleccionados para análisis cromatográfico, sin embargo de dichos compuestos en el agua cruda y en las muestras sometidas a tratamiento sólo se identificó la presencia de fenol, ácido fumárico, orto-cresol, meta-cresol y para-cresol.

En la figura 23 se puede observar el cromatograma correspondiente al análisis del agua desfleada cruda, en el cual el mayor pico cromatográfico corresponde al fenol, además se logró identificar orto-cresol, meta-cresol y para-cresol. De la figura 24 a la 32 se presentan los cromatogramas de las muestras de cada tratamiento. De acuerdo a estos resultados al aplicar el tratamiento propuesto, los compuestos fenólicos identificados en un principio en el agua cruda disminuyen su concentración y como producto de la degradación de los compuestos fenólicos se genera ácido fumárico, lo anterior ocurre en mayor o menor grado para los nueve tratamientos planteados en el diseño experimental.

En el caso del tratamiento 9 (Figura 32), que corresponde a las mayores dosis de ozono y peróxido de hidrógeno ($[H_2O_2] = 109$; $[O_3] = 310$) el análisis cromatográfico mostró que la totalidad de los compuestos fenólicos fue degradada y el único compuesto identificado como producto de su degradación fue el ácido fumárico.

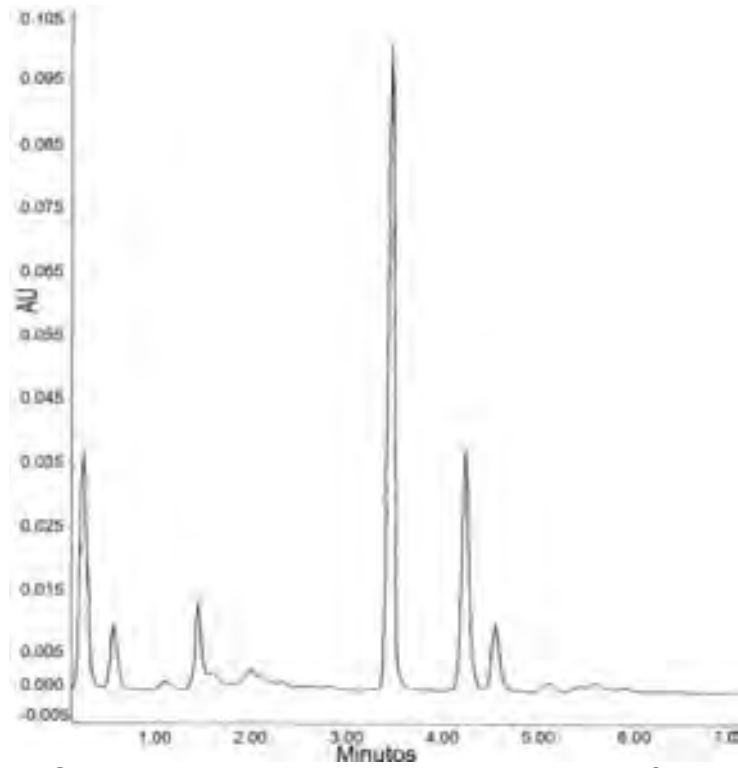


Figura 23. Cromatograma de la muestra de agua desfleada cruda.

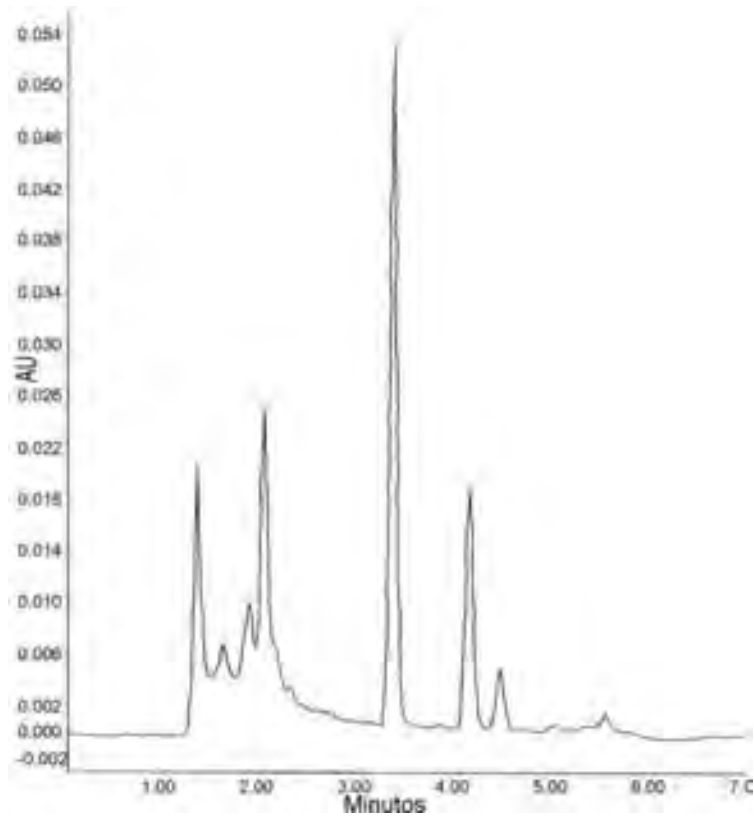


Figura 24. Cromatograma de la muestra sometida al tratamiento 1

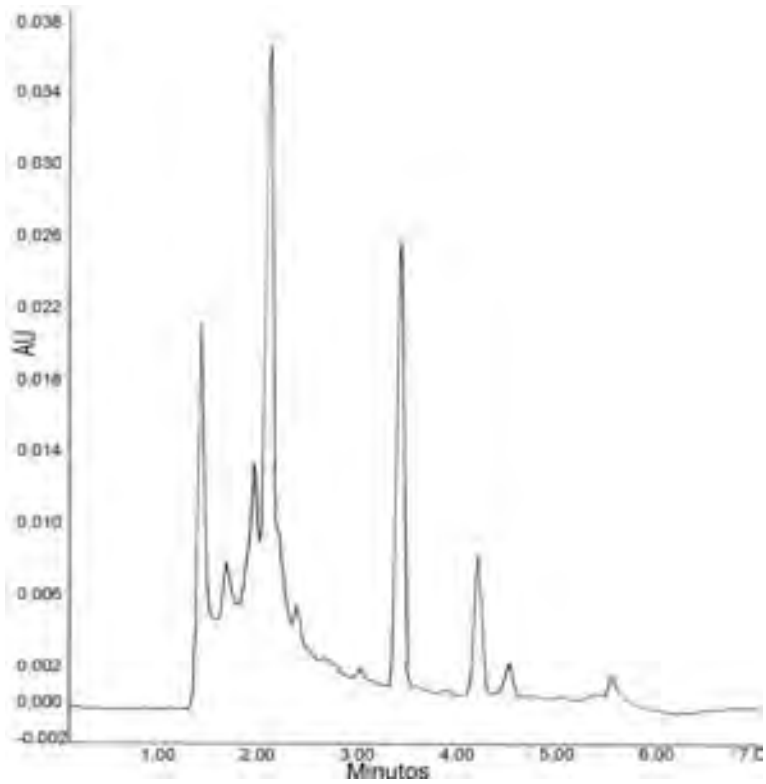


Figura 25. Cromatograma de la muestra sometida al tratamiento 2.

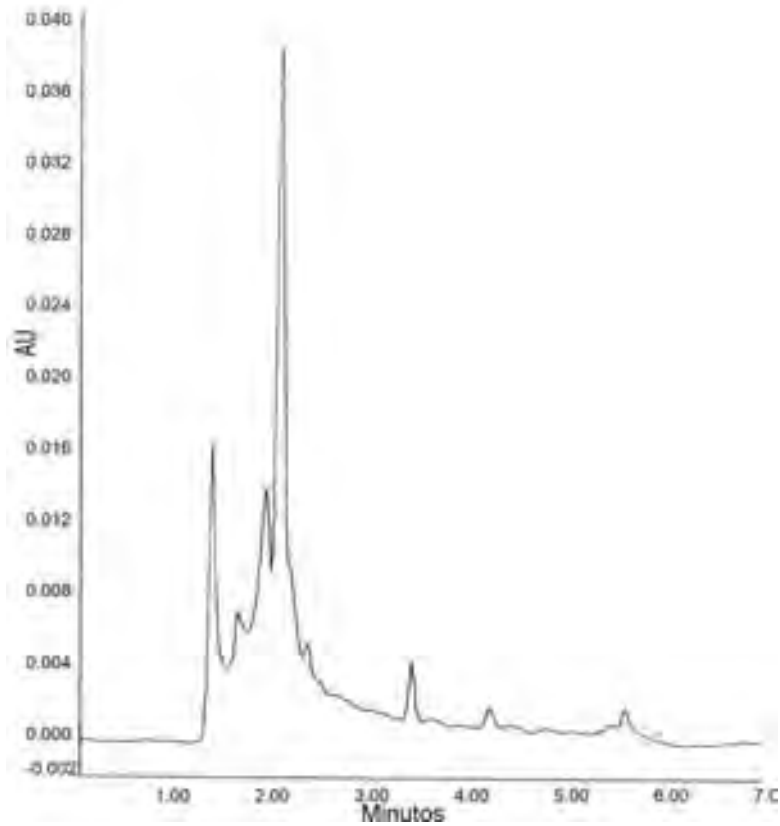


Figura 26. Cromatograma de la muestra sometida al tratamiento 3.

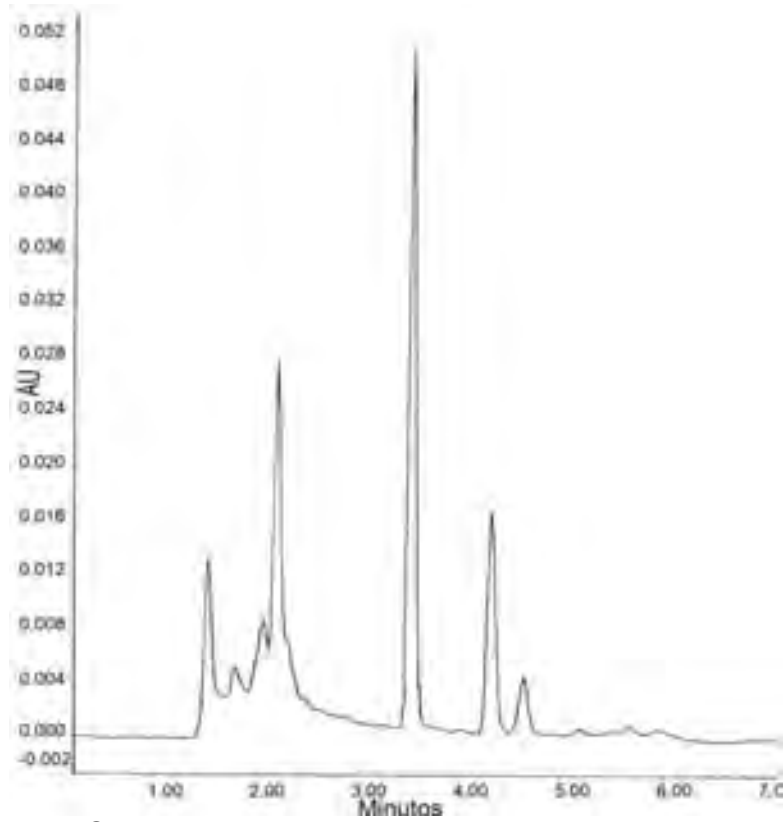


Figura 27. Cromatograma de la muestra sometida al tratamiento 4

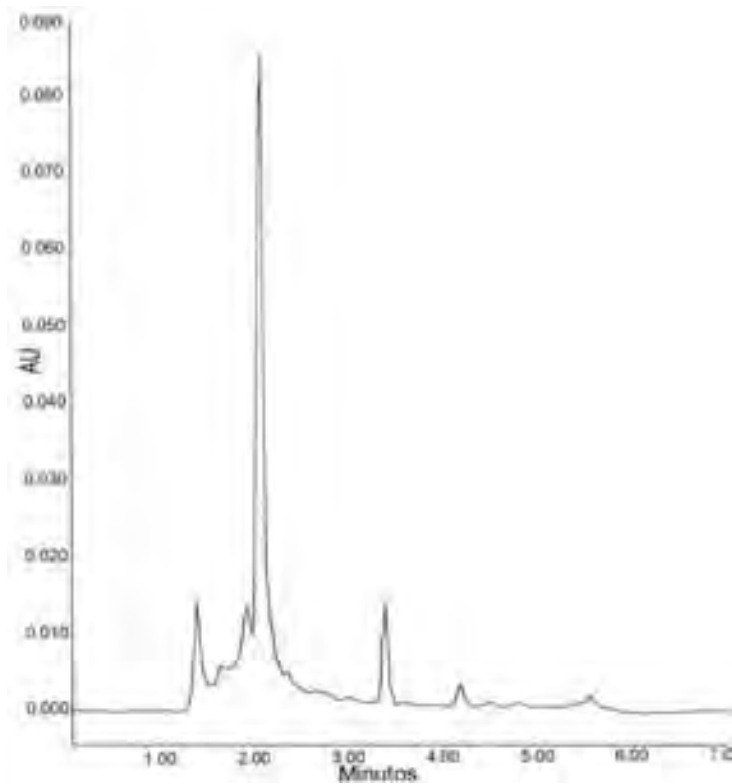


Figura 28. Cromatograma de la muestra sometida al tratamiento 5

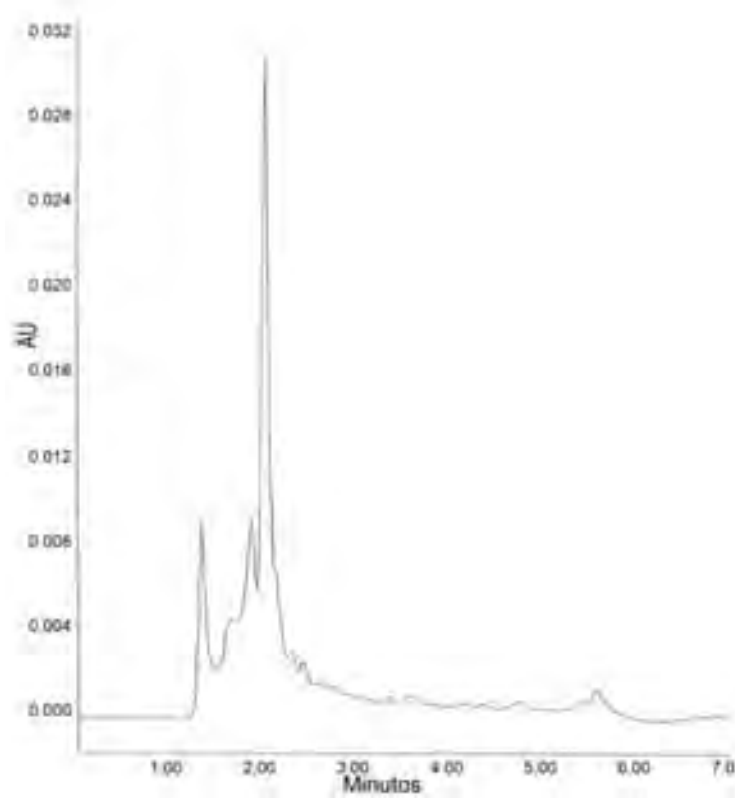


Figura 29. Cromatograma de la muestra sometida al tratamiento 6.

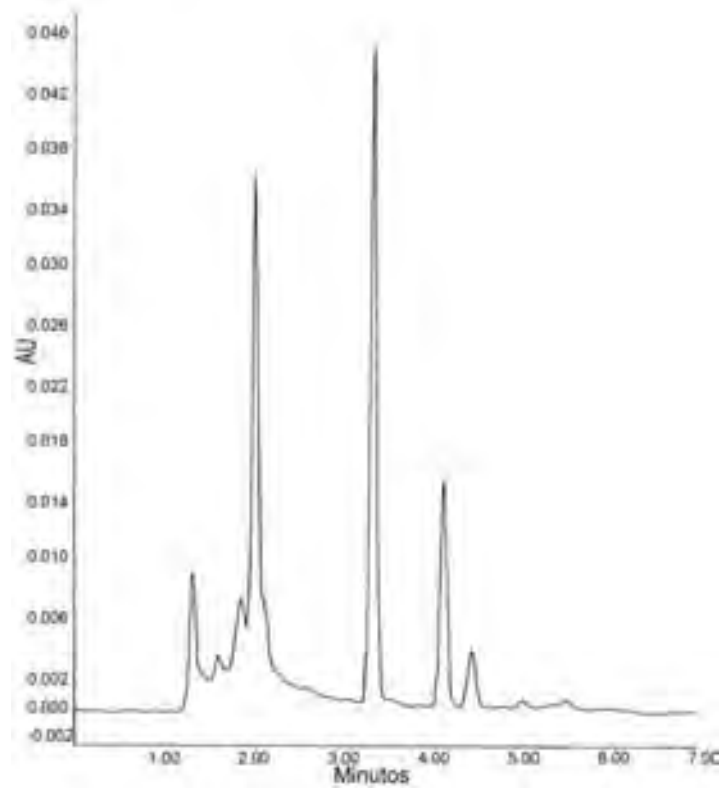


Figura 30. Cromatograma de la muestra sometida al tratamiento 7.

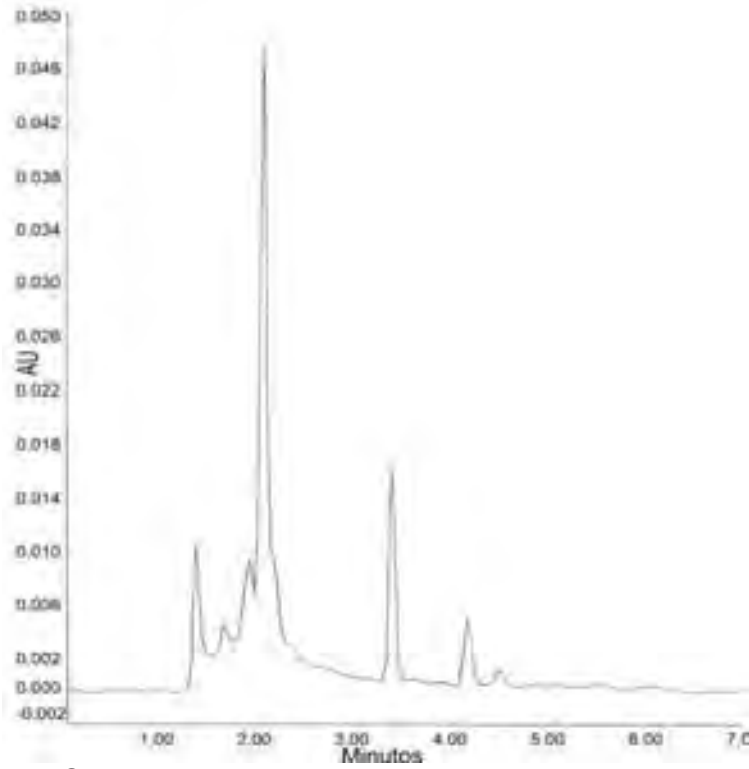


Figura 31. Cromatograma de la muestra sometida al tratamiento 8.

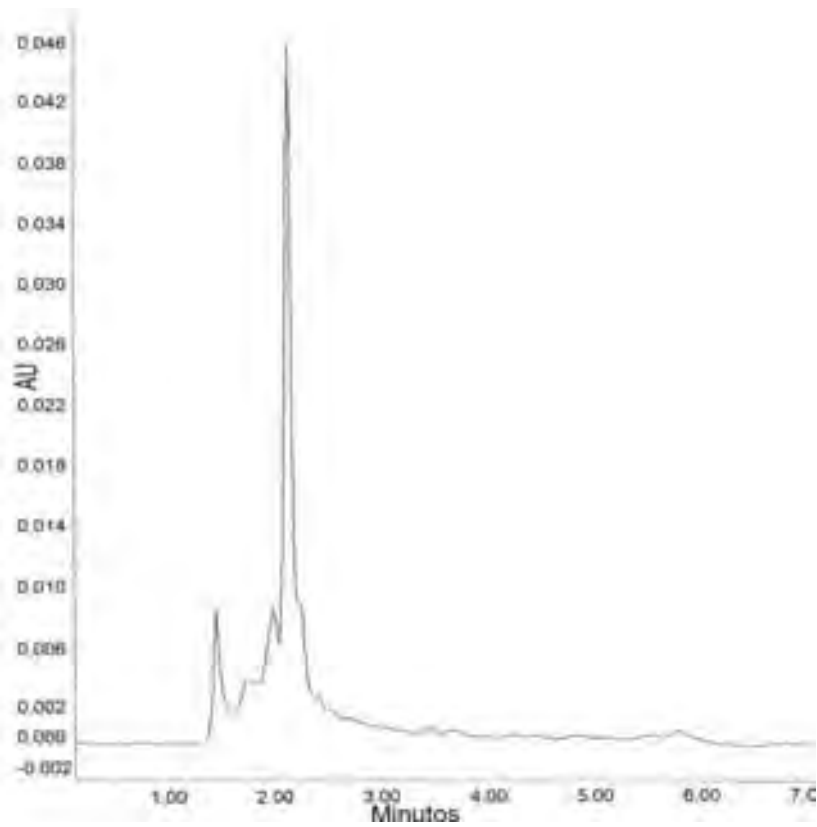


Figura 32. Cromatograma de la muestra sometida al tratamiento 9.

Como se puede observar en la figura 33 el agua cruda contenía fenoles, meta-cresol, orto-cresol y para-cresol, siendo el fenol el compuesto presente en mayor cantidad. En el agua sometida al mejor tratamiento ya no fue posible identificar ninguno de los compuestos fenólicos originalmente presentes en el agua desflorada, pero se identificó la presencia de ácido fumárico, formado como producto de la degradación de los compuestos fenólicos.

En el cromatograma del agua cruda se observaron otros picos cromatográficos, pero no pudieron ser identificados como alguno de los compuestos para los que se realizaron curvas de calibración y en el caso de la muestra tratada, dichos picos cromatográficos ya no fueron detectados.

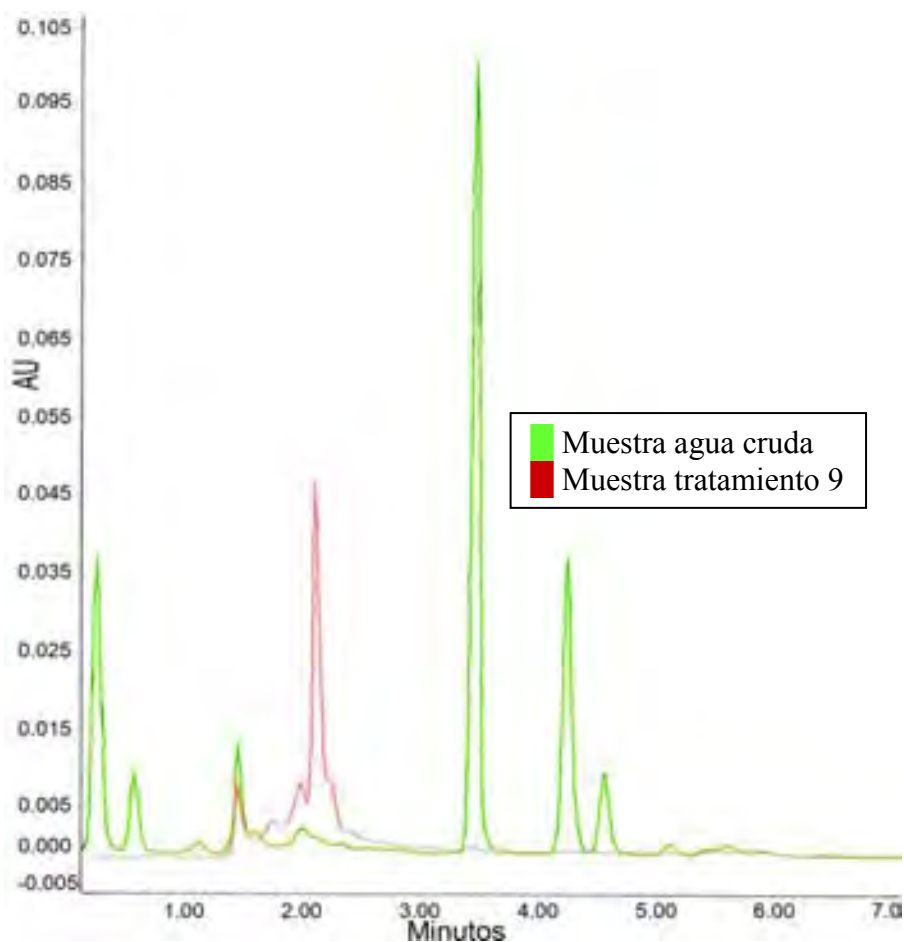


Figura 33. Comparación de cromatogramas del agua cruda y el tratamiento 9.

3.4.1 Análisis de resultados de HPLC

Los resultados de los análisis de HPLC se procesaron empleando los tiempos de retención y las áreas, para obtener las concentraciones de cada compuesto. Dichos resultados se muestran en la tabla 12 y una vez más se puede observar que en el tratamiento donde se emplearon las mayores dosis de peróxido y ozono, los compuestos fenólicos se degradaron en su totalidad.

Tabla 12. Resultados de las pruebas de HPLC del agua cruda y de las muestras tratadas.

Dosis H ₂ O ₂ (mg)	Dosis O ₃ (mg)	Fenol (mg)	o-Cresol (mg)	m-Cresol y p-Cresol (mg/L)	Ácido Fumárico (mg)
0	0	50.734	3.718	16.8915	0
36.85	100	21.975	1.301	6.9475	113.912
36.85	205	4.5643	0.584	0.9765	137.848
36.85	310	1.5564	0	0.311	126.766
73.71	100	28.102	2.173	8.807	85.429
73.71	205	12.618	0.206	3.1775	155.439
73.71	310	1.6337	0	0.459	119.008
109	100	22.603	1.525	8.0035	111.353
109	205	3.1655	0.107	1.3375	162.815
109	310	0	0	0	91.888

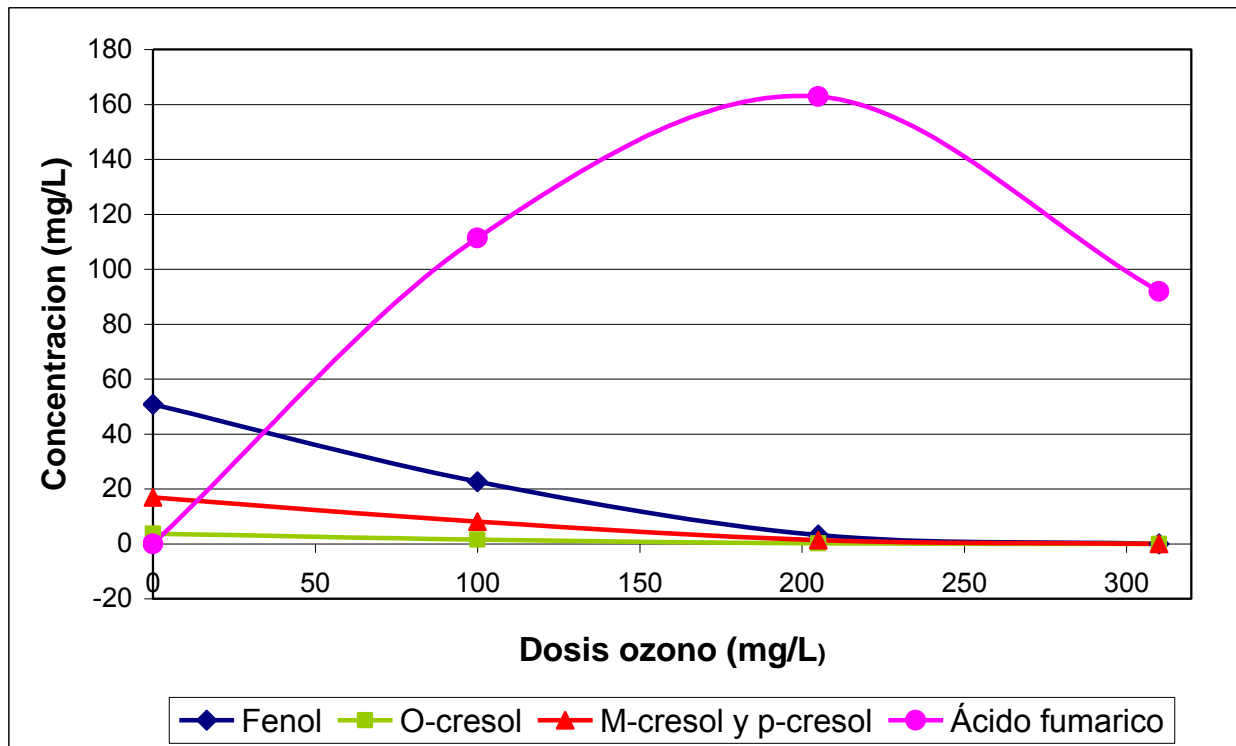


Figura 34. Resultados de HPLC para el mejor tratamiento ($[H_2O_2] = 109$; $[O_3] = 310$).

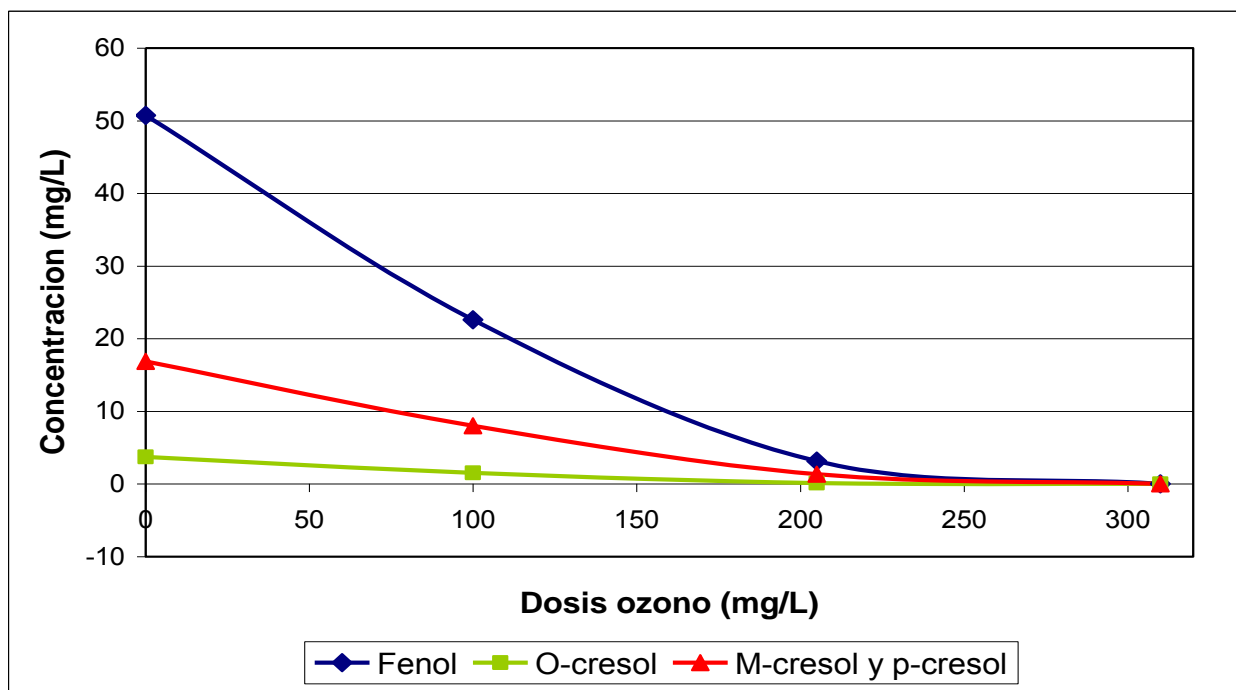


Figura 35. Resultados de HPLC para el mejor tratamiento, exceptuando el ácido fumarico.

En las figura 34 y 35, las cuales fueron construidas con los datos obtenidos mediante análisis de HPLC para el mejor tratamiento, se puede apreciar que el fenol, orto-cresol, meta-cresol y para-cresol contenidos en el agua cruda disminuyen su concentración conforme se aumenta la dosis de ozono aplicada hasta el punto en que su presencia ya no puede ser detectada por el cromatógrafo de líquidos.

El ácido fumárico es generado por la degradación de los fenoles, su presencia nos indica que el anillo aromático fue abierto, su concentración se incrementa desde 0 a 1.4 mg/L aproximadamente y después decrece, esto puede significar que el ácido fumárico se comenzó a descomponer en otros compuestos como ácido acético, ácido malónico y malonaldehído.

La cantidad generada de ácido fumárico superó la cantidad inicial de compuestos fenólicos, esto es debido a que una carga adicional de ácido fumárico fue generada por la degradación de otros compuestos orgánicos contenidos en el efluente, hidrocarburos por ejemplo, los cuales no fueron identificados.

3.5 ANÁLISIS ECONÓMICO

3.5.1 Parámetros y datos considerados

La torre agotadora de aguas amargas operando en condiciones normales genera 800 m³/d de agua desfleada. En base a esa cantidad de agua desfleada a tratar, se escaló el sistema empleado en la experimentación y se realizó un análisis económico de costos aproximados de inversión inicial y de operación del sistema. Los tratamientos 2 y 5 fueron analizados por su posible aplicación como pre-tratamientos, en cambio los tratamientos 6 y 9 fueron analizados por su posible aplicación como tratamientos principales. A continuación en la tabla 13 se presentan los datos considerados en los cálculos.

Tabla 13. Parámetros considerados para las estimaciones económicas (Absolute ozone, 2009; Alquimia Mexicana, S de R.L., 2009; Qingdao Guolin Industry Co., Ltd., 2009).

Parámetro	Valor
Costo de electricidad (\$/ KWh)	1.48
Costo H ₂ O ₂ (\$/kg)	13.5
Costo del agua de repuesto (\$/m ³)	6.85
Operación de la planta (d/año)	360
Energía eléctrica consumida por el ozonador (kW / kg O ₃)	9

3.5.2 Cálculos y estimaciones

La tabla 14 presenta los requerimientos de insumos para llevar a cabo el tratamiento, dichos requerimientos dependen del tratamiento seleccionado. Con base en los consumos de insumos y el costo unitario de cada uno de ellos se calcularon los costos anuales de energía eléctrica y H₂O₂, los cuales se muestran en la tabla 15.

Se evaluaron los costos de inversión inicial y costos anuales de operación del sistema propuesto, dichos costos se encuentran desglosados en la tabla 16, para algunos costos de operación dependientes del proceso, es necesario referirse a la tabla 15

Tabla 14. Tratamientos seleccionados para análisis económico y requerimiento de insumos.

# Tratamiento	Peróxido 50% (kg/d)	Ozono (kg/d)	Peróxido 50% (g/m ³ de agua procesada)	Ozono (g/m ³ de agua procesada)
2	37.7	109	44.5	136.7
5	78.6	109	96.5	136.7
6	78.6	147	96.5	206.3
9	117.9	147	144.8	206.3

Tabla 15. Tratamientos seleccionados para análisis económico y costos dependientes del tratamiento (Absolute ozone, 2009; Air tree, 2009; Qingdao Guolin Industry Co., Ltd., 2009; Qingdao Guolin Ozone Equipment Co., Ltd., 2009 y Qingdao Tianyang Machinery Co., Ltd., 2009).

# Tratamiento	Costo (\$)				
	H ₂ O ₂ /m ³ de agua procesada	Energía eléctrica/d	Ozonador	H ₂ O ₂ /año	Energía eléctrica/año
2	0.6	984	6,965,000	173,168	330,240
5	1.3	984	6,965,000	375,056	330,240
6	1.3	1326	11,400,000	375,056	450,720
9	1.9	1326	11,400,000	563,120	450,720

Tabla 16. Estimación de costos del sistema de ozonación propuesto (* referirse a la tabla 15) (U. S. EPA, 1999; Sud orion, 2009).

Componente	Costo del sistema (pesos)
Costos de inversión de capital	
Gas de alimentación y compresor de oxígeno	1,600,000
Torre empacada para contacto ozono-agua desflemada	1,900,000
Costos misceláneos	350,000
Costos de ingeniería	167,000
Costo ozonador	*
Costo anual de operación y mantenimiento	
Mano de obra	90,000
Otros (reemplazo de filtros, aceite del compresor, repuestos dieléctricos, etc.)	84,500
H ₂ O ₂	*
Energía eléctrica	*

3.5.3 Recuperación de la inversión

Para evaluar la viabilidad de un proyecto es necesario calcular ciertos indicadores, que proporcionen criterios para decidir la aplicación o la no aplicación del proyecto, en este caso se calculo el tiempo de recuperación de la inversión en base a la siguiente ecuación:

$$\text{Recuperación de la inversión} = \frac{\text{inversión inicial}}{\$ \text{ ahorro de agua} - \$ \text{ gastos de operación}}$$

En el caso de los tratamientos 2 y 5 la recuperación de la inversión no se calculo, ya que el único beneficio que proporciona su implementación es que la carga de fenoles que llega a la planta de tratamiento de la refinería es menor, pero esto no representa un ahorro de agua. Para el calculo de la recuperación de la inversión del tratamiento 6 también se considero un ahorro extra de \$0.13 /m³ de agua tratada, dicho ahorro es respecto al tratamiento biológico usualmente empleado.

Tabla 17. Recuperación de la inversión y costo por m³.

# tratamiento	Costo de inversión	Costo \$/m ³	Costo anual de operación	Recuperación de la inversión (años)
2	10,982,000	2.35	677,908	---
5	10,982,000	3.05	879,796	---
6	15,417,000	3.47	1,000,276	15.3
9	15,417,000	4.12	1,188,340	21.8

Los resultados del análisis económico mostraron que el costo de la inversión inicial varía considerablemente de acuerdo al tratamiento seleccionado de los que conforman en diseño experimental.

Si se considera que el agua tratada únicamente por el procesos O₃ - H₂O₂ será reutilizada en otros procesos dentro de la misma refinería, es posible obtener valores de recuperación de la inversión, de acuerdo a la ecuación presentada en la pagina anterior y como se puede observar en la tabla 17. El periodo de recuperación de la inversión para los cuatro tratamientos analizados excede el periodo típico de 4 años. Esto para muchos representa una mala inversión, pero en ocasiones nos encontramos con proyectos para los cuales recuperar la inversión toma mas tiempo, lo cual representa perdidas económicas, sin embargo por otras implicaciones (de índole ambiental en este caso) deben realizarse.

El tratamiento biológico actual de los efluentes de la refinería tiene un costo aproximado de \$3.60 pesos/m³. La aplicación de los procesos 2 y 5 como pre-tratamientos representa una disminución de la cantidad de fenoles en el efluente final de la refinería, sin embargo, su implementación encarecería el proceso de tratamiento del efluente en \$2.35 y \$3.05 pesos/m³ respectivamente. Los procesos 6 y 9 al aplicarse como tratamientos principales y únicos de las aguas desfleadas tendrían un costo de \$3.47 y \$4.12 pesos/m³ respectivamente.

Por ejemplo:

Si se aplica el tratamiento 2, por cada m³ tenemos:

Costo total = costo tratamiento biológico + costo tratamiento O₃ - H₂O₂

Costo total = \$3.6 + \$2.35 = \$5.95

México, en comparación con otras naciones en el ámbito del tratamiento de aguas industriales, necesita una legislación mas estricta, ya que uno de los factores por los cuales ciertas tecnologías no resultan rentables es debido a que los contaminantes objetivo para los cuales están enfocados, no son considerados en la normatividad mexicana y las industrias no pretenden absorber el gasto por remover o destruir un contaminante no estipulado de tal manera por la ley.

Los datos presentados en este estudio económico no deben considerarse como absolutos, es necesario realizar un análisis de factibilidad económica mas completo para poder tener una noción real de los costos de implementación del proceso, sin embargo nos dan una idea de los costos aproximados a los que nos enfrentaremos.

4. CONCLUSIONES

Se caracterizaron diferentes muestras de agua desfleada y el contenido de fenoles era de 82 mg/L y de 256 mgO₂/L para la DQO. Por lo cual se imposibilitaba el reuso del efluente. La oxidación avanzada por medio del proceso O₃ - H₂O₂ resultó adecuada para la degradación de los compuestos fenólicos presentes en las aguas desfleadas, no obstante, la remoción de DQO no alcanzó valores similares. Las respuestas optimizadas para remoción de fenoles y DQO corresponden a los niveles más altos ([H₂O₂] = 110; [O₃] = 310), lográndose remover el 100 % de los fenoles y 54 % de la DQO, por lo tanto a mayores dosis de H₂O₂ y O₃ se favorece la degradación de los compuestos fenólicos, así como la disminución de la DQO. De acuerdo con estos resultados, el agua desfleada después de tratamiento es susceptible a reuso, ya que los valores de los parámetros que impedían su reutilización fueron abatidos hasta niveles aceptables.

El nitrógeno total Kjeldahl sufrió un decremento del 100% y los sulfuros disminuyeron en una tercera parte su concentración. Sin embargo otros parámetros incrementaron su valor, tal es el caso de la dureza que aumentó en un 75% y por consiguiente la conductividad aumentó 2.5 veces su valor inicial. El incremento de la dureza se atribuye a la adición de NaOH al sistema.

El color presentó una variación a lo largo de cada corrida experimental, desde el momento de inicio de cada tratamiento el color aumentaba desde un pálido amarillo hasta un tono café-ámbar el cual llegado a determinado tiempo comenzaba a disminuir, pero sin desaparecer totalmente. Este efecto es atribuido a la oxidación de la materia orgánica contenida en el efluente.

Fue posible identificar en el agua desfleada la presencia de fenol, orto-cresol, meta-cresol y para-cresol. Como producto de la degradación de dichos compuestos fenólicos

se generó ácido fumárico, el cual fue identificado en las muestras de los nueve tratamientos aplicados. La cantidad generada de ácido fumárico fue mayor que el contenido inicial de compuestos fenólicos, esto debido a que una carga adicional de ácido fumárico fue generada por la degradación de otros compuestos orgánicos contenidos en el efluente, hidrocarburos por ejemplo, los cuales no fueron identificados.

La concentración de los compuestos fenólicos disminuyó en su totalidad debido al tratamiento aplicado y la concentración del ácido fumárico desde cero llegó a ser de 1.4mg/L, pero después comenzó a disminuir debido a que el ácido fumárico como parte del mecanismo de degradación del fenol, se descompone en otros compuestos como ácido malónico, malonaldehído y ácido acético.

Para la remoción de DQO se encontraron cuatro efectos significativos, siendo los más importantes el efecto de la dosis de O_3 , seguido de la dosis de H_2O_2 y por último el efecto combinado de $O_3 - H_2O_2$. A pesar de los buenos resultados del tratamiento del agua desfleada, con base a lo observado en las pruebas de COD no se logra alcanzar la mineralización completa de los compuestos contenidos en el efluente.

La remoción de fenol para el proceso estudiado resultó similar a la obtenida con ozonación simple, por lo cual la adición de H_2O_2 no representa una mejora significativa en términos de dicha variable. En el caso de la remoción de DQO el tratamiento con $O_3 - H_2O_2$ alcanzó una remoción 14% mayor aproximadamente, en comparación con la ozonación simple. La incorporación de H_2O_2 al sistema de ozonación representa un considerable aumento en la remoción de DQO. Por lo tanto la adición de H_2O_2 a un sistema de ozonación de aguas desfleadas de refinería produce efectos significativos positivos en términos de remoción de DQO.

En base al estudio económico la aplicación de la presente propuesta de tratamiento fisicoquímico de aguas desfleadas se dificulta en primera instancia por el tiempo de recuperación de la inversión, pero en el ámbito ambiental es común encontrar casos en los cuales la inversión inicial tarda mucho en recuperarse, sin embargo proyectos

como estos son necesarios para proteger el medio ambiente. La implementación de esta tecnología para el tratamiento de agua desflemada se encarece en gran medida debido al costo de la inversión inicial, ya que los costos de operación resultan equiparables a los costos de los métodos de tratamiento tradicionales.

En general los AOP'S son una tecnología emergente y para que sus costos disminuyan es necesario que sean mas ampliamente usados. Además México necesita una legislación más estricta en materia ambiental, por ejemplo el fenol no es considerado dentro de las normas: NOM-001-ECOL-1996, NOM-002-ECOL-1996 y NOM-003-ECOL-1996. Si la legislación anteriormente citada contemplara al fenol como un contaminante cuya remoción fuera considerada como primordial, las industrias estarían obligadas a absorber el gasto de aplicación del ó los tratamientos necesarios para remover el fenol de sus efluentes.

5. REFERENCIAS

5.1 REFERENCIAS IMPRESAS

- Armstrong T., Scott B., Taylor K. y Gardner A. (1996). Refining details, notebook: Sour water stripping. Today's Refinery, June.
- Arslan-Alaton I. y Alaton I., (2007). Degradation of xenobiotics originating from the textile preparation, dyeing, and finishing industry using ozonation and advanced oxidation, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 68, pp. 98–107.
- Beltrán F., Rivas F. y Gimeno O., (2005). Comparison between photocatalytic ozonation and other oxidation processes for the removal of phenols from water, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* Vol. 80, pp. 973–984.
- Bertanza G. y Pedrazzani R., (2004). How to assess chemical oxidation efficiency, *Water Science and Technology*, Vol 49 No 4, pp 1 – 6.
- Bravo J., Giraldo S., Centeno A. y Páez M., (1998). Catalizadores para purificación de aguas industriales que contengan compuestos resistentes a la biodegradación, Centro de Investigaciones en Catálisis. Universidad Industrial de Santander, Colombia.
- Busca G., Berardinelli S., Resini C. y Arrighi L., (2008), Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments, *Journal of Hazardous Materials* 160, pp. 265–288.
- Chen Y., Chiu C., Chang C., Huang Y. Yu Y., Chiang P., Shie J. y Chiou C., (2005), Modeling Ozonation Process with Pollutant in a Rotating Packed bed, *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 44, pp. 21-29.
- Dors M., Metel E. y Mizeraczyk J., (2007). Phenol Degradation in Water by Pulsed Streamer Corona Discharge and Fenton Reaction, *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology* Vol.1, pp. 76-81.

-
- Esplugas S., Gimenez J., Contreras S., Pascual E. y Rodríguez M., (2002). *Water Research* 36, pp. 1034–1042.
 - Forero J., Ortiz O. y Ríos F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas industriales residuales de refinería. *CT&F-Ciencia, tecnología y Futuro – Vol. 3 (1)*, pp. 97-109.
 - Garcia J. (2008) Estudio cinético de ozonación de aguas residuales de una refinería: aguas desfleadas. Facultad de Química, UNAM.
 - Glaze W. y Kang J. W., (1989). Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (11), pp.1573-1580.
 - Gogate P. y 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.
 - Gogate P. y Pandit A., (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Advances in Environmental Research* 8, pp. 553–597.
 - Gondal M., Sayeed M. y Alarfaj A., (2007). Activity comparison of Fe_2O_3 , NiO , WO_3 , TiO_2 semiconductor catalysts in phenol degradation by laser enhanced photo-catalytic process, *Chemical Physics Letters* Vol. 445, pp. 325–330.
 - Gutiérrez H., De la vara R., (2008) *Análisis y diseño de experimentos*, Editorial, Mc Graw-Hill, 2da edición, México.
 - Høibye L., Clauson-Kaas J., Wenzel H., Larsen H. F., Jacobsen B. N. y Dalgaard O., (2008). Sustainability assessment of advanced wastewater treatment technologies, *Water Science & Technology—WST | 58.5 |*, pp. 963 -968.
 - Kusic H., Koprivanac N. y Bozic A., (2006). Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies, *Chemical Engineering Journal* 123, pp. 127–137.

-
- Legrini O. y Oliveros E., Braun A., (1993), Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93 (2), pp. 671-698.
 - Martínez E. C. y López G. D., (2004). Tratamiento químico de contaminantes orgánicos - El proceso Fenton, INGAR-Instituto de Desarrollo y Diseño /Universidad Tecnológica Nacional, Santa Fe, Argentina.
 - Montes R. T. (2000). Estudio de los procesos avanzados de ozonación y adsorción con carbón activado para la potabilización de agua. Facultad de Química, UNAM.
 - Mooketsi O., (2008). Evaluation of ozone for the removal of phenolic compounds in wastewater from the Meristol plant (Sasolburg), University of Witwatersrand, Johannesburg.
 - Murray C. y Parsons S., 2004. Comparison of AOPs for the removal of natural organic matter: performance and economic assessment, *Water Science and Technology*, Vol. 49 No 4, pp. 267–272.
 - Pignatello J. J., Oliveros E. y MacKay A., (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton reaction and related chemistry, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*; 36, pg. 1-84.
 - Pimentel M., Oturan N., Dezotti M. y Oturan M., (2008). Phenol degradation by an advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode, *Applied Catalysis B: Environmental* Vol.83, pp. 140–149.
 - Poznyak T., Tapia R., Vivero J. y Chairez I, (2006). Effect of the pH to the decomposition of aqueous phenols mixture by ozone, *Journal of the Mexican Chemical Society* Vol. 50, pp. 28-35.
 - Ramírez C. C., Hernández P. I., Ortiz L. C. y Alonso G. M. (2002). Oxidación de fenoles con peróxido de hidrógeno y ozono. XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Cancún, México, 27 al 31 de Octubre, 2002.

-
- Rodríguez V., (2003). Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización, Díaz de Santos, Madrid.
 - Rosal R., Rodríguez A., Perdigon-Melon J., Petre A. y García-Calvo E., (2008). Oxidation of dissolved organic matter in the effluent of a sewage treatment plant using ozone combined with hydrogen peroxide (O₃/H₂O₂), Chem. Eng. J.
 - Rosenfeldt E. J., Linden K. G., Canonica S. y von Gunten U., (2006). Comparison of the efficiency of dOH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂, Water Reserch 40, pp. 3695 – 3704.
 - Rubalcaba A., Suarez-Ojeda M.E., Stüber F., Fortuna A., Bengoa, Metcalfe C. I., Font J., Carrera J. y Fabregat A., (2007). Phenol wastewater remediation: advanced oxidation processes coupled to a biological treatment, Water Science & Technology, Vol. 55 No 12, pp. 221 – 227.
 - Sanchez I., Bernat X., Stuber F., Font J., Fortuny A. y Fabregat A., (2007). phenol oxidation promoted by chelated iron: degradation pathway, 10th International Conference on Environmental Science and Technology, Kos island, Greece, 5 al 7 de septiembre 2007.
 - Sangave P., Gogate P. y Pandit A., (2007). Ultrasound and ozone assisted biological degradation of thermally pretreated and anaerobically pretreated distillery wastewater, Chemosphere 68, pp. 42–50.
 - Sung M. y Huang C. P., (2002). In Situ Removal of 2-Chlorophenol from Unsaturated Soils by Ozonation, Environ. Sci. Technol. 36, pp. 2911 - 2918.
 - Suty H., De Traversay C. y Cost M., (2004). Applications of advanced oxidation processes: present and future, Water Science and Technology, Vol. 49, No 4 pp. 227 – 233.
 - Tuin B. y Bos A., (2004). Ozone treatment and biodegradation of industrial wastewater containing thioethers, Water Science and Technology, Vol. 49 No 4, pp. 279 – 285.

-
- Vidal G., Nieto J., Mansilla H.D. y Bornhardt C., (2004). Combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater, *Water Science and Technology*, Vol. 49 No 4 pp 287 – 292.
 - Vilhunen S., Sillanpää M., (2009). Ultraviolet light emitting diodes and hydrogen peroxide in the photodegradation of aqueous phenol, *Journal of Hazardous Materials* 161, pp. 1530–1534.
 - Von Sonntag C., (2008). Advanced oxidation processes: mechanistic aspects, *Water Science & Technology WST | 58.5 |*, pp. 1015 – 1021.
 - Wilderer P., (2004). Some thoughts about future perspectives of water and wastewater management, *Water Science and Technology*, Vol. 49 No 5 – 6, pp. 35 – 37.
 - Wu J., Rudy K. y Spark J., (2000). Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase, *Advances in Environmental Research* 4, pp. 339 – 346.
 - Zalazar C., Labas M., Martín C., Brandi R. y Cassano A., (2004). Reactor scale-up in AOPs: from laboratory to commercial scale, *Water Science and Technology*, Vol. 49 No 4, pp. 13 – 18.
 - Zhou H. y Smith D., (2000). Ozone mass transfer in water and wastewater treatment: experimental observations using a 2 D laser particle dynamics analyzer, *Water Research*, Vol. 34, No. 3, pp. 909 – 921.

5.2 REFERENCIAS ELECTRÓNICAS

- Absolute ozone, http://www.absoluteozone.com/ozone_generators.htm
fecha de consulta: 3 de diciembre de 2009, 16 horas.
- Air tree, <http://www.airtree.com/airtree/G-T/GTtech.html>
fecha de consulta 2: de diciembre de 2009, 15 horas.
- Alquimia Mexicana, S de R. L., cotización peróxido de hidrógeno, 26 de octubre de 2009.
- Petróleos Mexicanos, (2008), PEMEX en números,
<http://www.pemex.com/index.cfm?action=content§ionID=1&catID=11421>

- fecha de consulta: 12 de marzo de 2009, 12:00 horas.
- Qingdao Guolin Industry Co., Ltd.,
http://www.alibaba.com/product-gs/204707434/large_ozone_generator.html
 fecha de consulta: 3 de diciembre de 2009, 17:horas.
 - Qingdao Guolin Ozone Equipment Co., Ltd.,
http://www.tootoo.com/d-rp23393077-large_ozone_generator/
 fecha de consulta: 2 de diciembre de 2009, 15 horas.
 - Qingdao Tianyang Machinery Co., Ltd.,
http://www.tradekey.com/selloffer_view/id/3866089.htm
 fecha de consulta: 2 de diciembre de 2009, 16 horas.
 - Sud orion,
<http://www.masoportunidades.com.ar/aviso/3500648-generador-de-oxigeno>
 fecha de consulta: 3 de diciembre de 2009, 17 horas.
 - United States Environmental Protection Agency, 1999. Wastewater technology fact sheet Ozone disinfection, www.epa.gov/owm/mtb/ozon.pdf,
 fecha de consulta: 4 de diciembre de 2009, 13 horas.
 - United States Environmental Protection Agency, Integrated Risk Information System, Phenol (CASRN 108-95-2), <http://www.epa.gov/iris/subst/0088.htm>,
 fecha de consulta: 13 de abril 2009.

6. ANEXO

6.1 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CARACTERIZACIÓN

6.1.1 Fenoles

El método utilizado se encuentra en la norma NMX-AA-050-SCFI-2001 Análisis de agua- determinación de fenoles totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas- método de prueba.

La metodología se basa en la reacción de los fenoles 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, leyendo directamente la absorbancia del complejo formado en el espectrofotómetro a 525 nm.

Este método cubre intervalos de concentración de 0,001mg/L a 0,250 mg/L y 0,5 mg/L.

Preparación de soluciones

Disolución patrón de fenol (1g/L)

Se preparan 500 mL de disolución patrón. Pesar con precisión 0.5g de fenol y diluir con agua a 500 mL

Disolución de 4-aminoantipirina (2% P/V), duración 4 semanas en refrigeración.

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

Disolución de amoniaco (0.5N)

Disolución de ferrocianuro de potasio

Pesar con precisión 8 g de ferrocianuro de potasio y disolver en 100 mL de agua, filtrar si es necesario. Almacenar en un frasco ámbar.

Método directo espectrofotométrico (preparación curva de calibración)

En matraces aforados de 100mL se preparan disoluciones de fenol, empleando la solución patrón de fenol, se agrega la cantidad de solución patrón necesaria y se afora con agua destilada.

Concentraciones de fenol para la curva de calibración:

Matraz 1 (0 mg/L “blanco”)

Matraz 2 (1 mg/L)

Matraz 3 (2 mg/L)

Matraz 4 (3 mg/L)

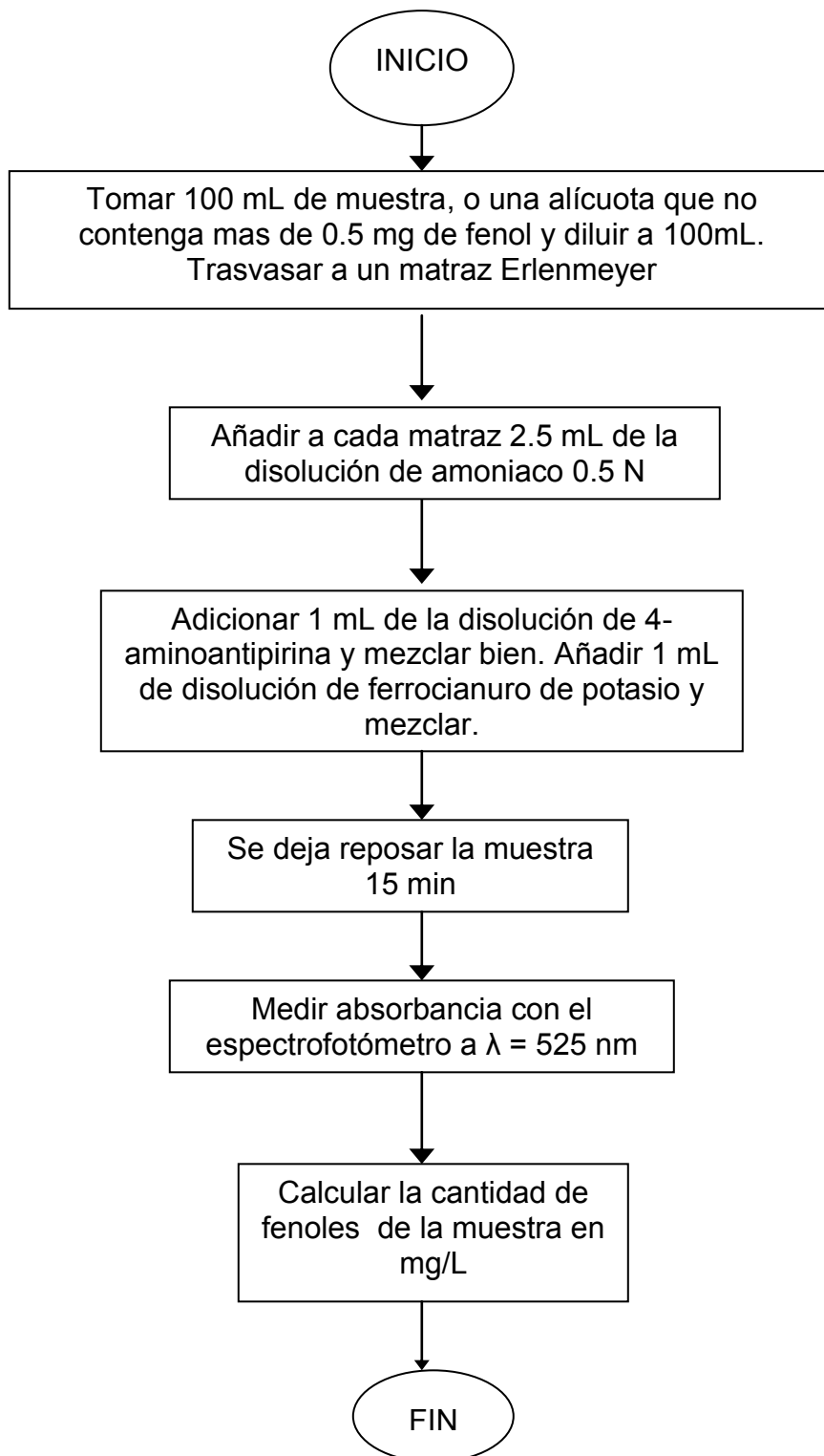
Matraz 5 (4 mg/L)

Matraz 6 (5mg/L)

Posteriormente el contenido se vierte en matraces Erlenmeyer de 250mL.

Una vez preparados los estándares y el blanco tratarlos como sigue:

- Añadir a cada matraz 2.5 mL de la disolución de amoniaco 0.5 N. Adicionar 1mL de la disolución de 4-aminoantipirina y mezclar bien. Posteriormente añadir 1 mL de disolución de ferrocianuro de potasio y mezclar.
- Después de 15 minutos transferir a la celda del espectrofotómetro y leer la absorbancia del blanco y los estándares a 525 nm y llevar a cabo la curva de calibración.
- La muestra problema se trata de la forma que se hizo anteriormente con los estándares, pero considerando tomar 100 mL de ésta, o una alícuota que no contenga más de 0.5 mg de fenol y diluir a 100mL

Diagrama de flujo para la determinación de fenoles**Figura 36.** Diagrama de flujo para la determinación de fenoles totales.

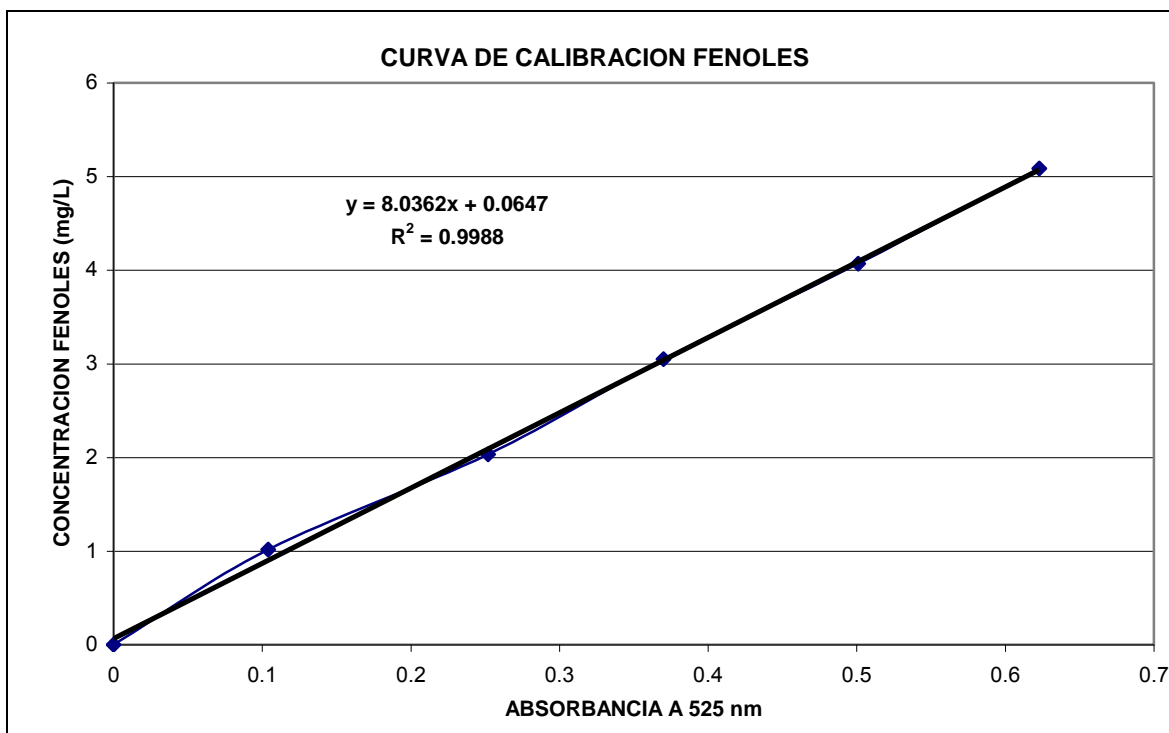


Figura 37. Curva de calibración de fenoles

6.1.2 Demanda química de oxígeno (DQO)

Se entiende por Demanda Química de Oxígeno, la cantidad de materia orgánica e inorgánica en un cuerpo de agua susceptible de ser oxidada por un oxidante fuerte. El método utilizado está basado en la norma mexicana NMX-AA-030-SCFI-2001 que involucra el uso de dicromato.

La oxidación de los compuestos orgánicos e inorgánicos se lleva a cabo mediante la adición de una solución de ácidos crómico y sulfúrico. La muestra se coloca a reflujo en una disolución de ácido fuerte con un exceso conocido de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$).

Después de la digestión, el dicromato no reducido se mide por espectrofotometría para determinar la cantidad de dicromato consumido y calcular la materia oxidable en términos de oxígeno equivalente.

Preparación de las soluciones:**Disolución de sulfato de plata en ácido sulfúrico.**

Pesar aproximadamente y con precisión 15 g de sulfato de plata y disolver en 1 L de ácido sulfúrico concentrado. El sulfato de plata requiere un tiempo aproximado de dos días para su completa disolución. La disolución formada debe mantenerse en la oscuridad para evitar su descomposición.

Disolución estándar de Hidrogenoftalato de potasio

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 microbiológico.

Disolución de digestión.

Pesar aproximadamente y con precisión 10.216 g de dicromato de potasio previamente secado a 103° C por 2 horas, añadirlos a 500 mL de agua, añadir 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.

Preparar por lo menos cinco disoluciones de biftalato de potasio con DQO equivalentes de 20 mg O₂/L a 900 mg O₂/L, ajustar el volumen con agua destilada (tabla 18) Utilizar los mismos volúmenes de reactivo y procedimiento de digestión que para las muestras.

Tabla 18. Preparación de la curva de calibración para 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 para determinar la DQO por el método de reflujo cerrado:

1. Precalear a 160° C el digestor de DQO.
2. Colocar en tubos de ensayo 1.5 ml de la disolución de digestión, 2.5 ml de muestra previamente homogeneizada y 3.5 ml de la disolución de sulfato de plata en ácido sulfúrico. Asegurarse de que estén 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.

3. Colocar todos los tubos en el digestor previamente calentado a 160° C y reflujar por 30 minutos.
4. Retirar los tubos del digestor, dejar que los tubos se enfríen a temperatura ambiente, permitiendo que cualquier precipitado se sedimente.
5. Medir la absorbancia en el espectrofotómetro, previamente calibrado a una longitud de onda de 620 nm.
6. Calcular la DQO presente en la muestra en miligramos por litro (mg/L), directamente de la curva de calibración, con la ecuación siguiente:

$$Y = mX + b$$

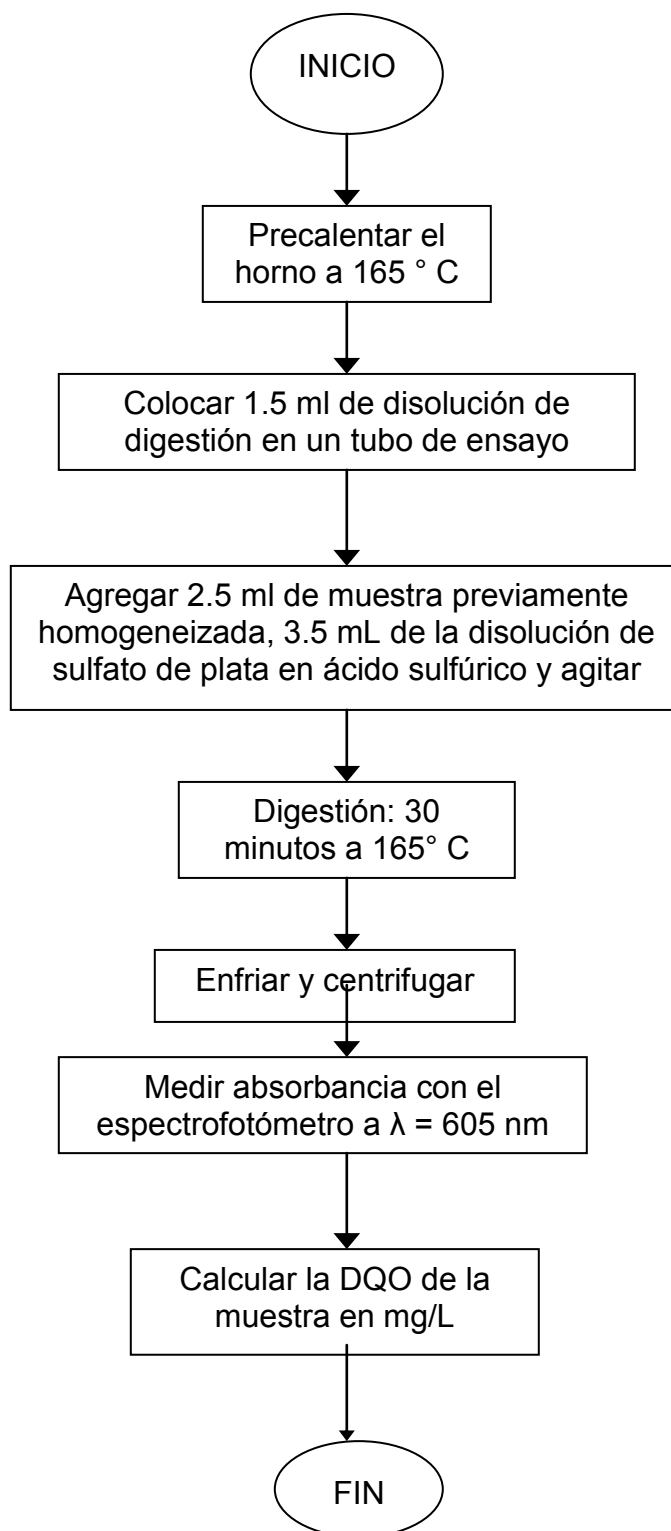


Figura 38. Diagrama de flujo para la determinación de la DQO.

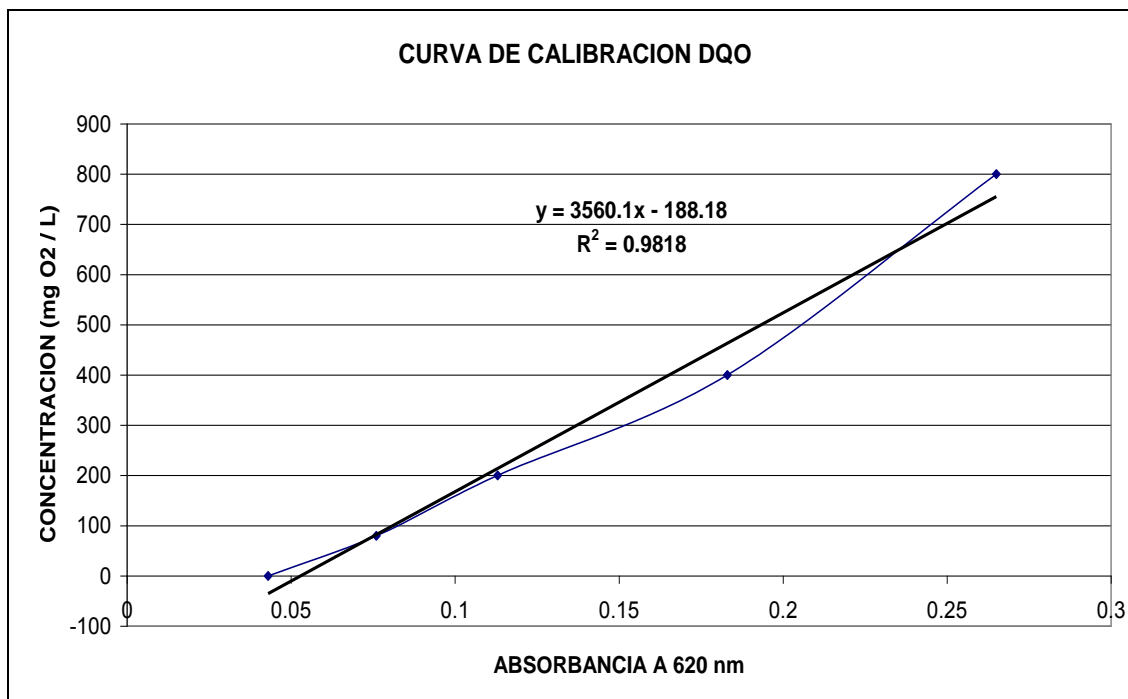


Figura 39. Curva de calibración DQO

6.1.3 Nitrógeno total

El método utilizado se encuentra en la norma NMX-AA-026-SCFI-2001 Análisis de agua – determinación de nitrógeno total Kjeldahl en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

En el método Kjeldahl los compuestos nitrogenados de la muestra se descomponen con ácido sulfúrico concentrado en caliente, transformándose el nitrógeno de la mayoría de los grupos funcionales orgánicos en amonio. Cuando la descomposición se ha completado la disolución se enfría, se diluye y se alcaliniza con hidróxido de sodio concentrado. El amoniaco liberado se destila y se adsorbe en una disolución de concentración conocida de ácido bórico.

Preparación de soluciones

Disolución indicadora de ácido bórico. Secar aproximadamente 30 g de ácido bórico en un desecador que contenga sílica gel como desecante por 24 h. Pesar aproximadamente 20.0 g de ácido bórico seco disolver en 500 mL agua, agregar

10 mL de la mezcla de indicadores y diluir a 1 L. Guardar la disolución en un envase de plástico o en un contenedor libre de boro, preparar mensualmente.

Disolución de tetraborato de sodio (0.025M). Pesar aproximadamente pero con precisión 9.50 g de tetraborato de sodio decahidratado en 50 mL de agua y llevar a 1 L con agua posteriormente.

Disolución amortiguadora de boratos. Añada 88 mL de la disolución de NaOH 0.10 N a 500 mL de disolución de tetraborato de sodio 0.025 M y diluya a 1 L en un matraz aforado.

Disolución de hidróxido de sodio (0.10 N). Pesar aproximadamente 4.0 g de hidróxido de sodio y disolver en 500 mL de agua, dejar enfriar a temperatura ambiente y llevar a 1 L.

Disolución valorada de ácido sulfúrico (0.02 N). Preparar una disolución de ácido sulfúrico aproximadamente 0.1 N diluyendo 3 mL de ácido sulfúrico concentrado en 1 L de agua. Diluir 200 mL de esta disolución en 1 L de agua. Titular el ácido sulfúrico aproximadamente 0.02 N con carbonato de sodio, pesando aproximadamente y con precisión 0.0318 g de carbonato de sodio anhídrido, secado en horno a 140°C. Calcular la normalidad exacta de la disolución (1 mL = 0,28 mg de N-amoniaco).

Mezcla de indicadores. Pesar aproximadamente 200.0 mg de indicador rojo de metilo aforar a 100 mL con alcohol etílico. Pesar aproximadamente 100,0 mg de indicador azul de metileno y aforar a 50 mL con alcohol etílico. Mezclar las dos disoluciones en un frasco de vidrio. Preparar mensualmente.

Reactivo para la digestión. Pesar aproximadamente y con precisión 134.0 g de sulfato de potasio y 7.3 g de sulfato de cobre (II) anhidro disolver en 800 mL de agua destilada libre de amoníaco, agregar cuidadosamente 134 mL de ácido sulfúrico concentrado. Dejar enfriar a temperatura ambiente y diluir la mezcla a 1 L.

con agua. Almacenar la disolución a una temperatura de 20°C para evitar la cristalización.

Disolución reactivo de hidróxido - tiosulfato de sodio. Pesar aproximadamente y con precisión 500.0 g de hidróxido de sodio y 25.0 g de tiosulfato de sodio pentahidratado disolver en agua libre de amoníaco y llevar a 1 L.

Disolución de hidróxido de sodio (6 N). Pesar aproximadamente 240.0 g de hidróxido de sodio y llevar a 1 L con agua libre de amoníaco.

Procedimiento para determinar nitrógeno total

Nitrogeno Amoniacal

1. Tomar una muestra dependiendo de las concentraciones esperadas, diluir con agua hasta 500 mL. Preparar un blanco con 500 mL de agua y darle el mismo tratamiento que a la muestra como sigue:
2. Añadir 25 mL de la disolución amortiguadora de boratos y ajustar el pH a 9.5 con disolución de hidróxido de sodio 6 N utilizando potenciómetro o papel indicador para verificar. Transferir la disolución a un matraz Kjeldahl y añadir unas cuentas de vidrio o perlas de ebullición.
3. Conectar el matraz Kjeldahl al bulbo del aparato de destilación, destilar la muestra cuidando que la temperatura del condensador no pase de 302 K (29°C), recolectando el condensado con la punta del tubo del refrigerante sumergido en 50 mL de la disolución amortiguadora de boratos.
4. La destilación se completa cuando se hayan recolectado 300 mL de destilado aproximadamente, incluyendo los 50 mL de la disolución amortiguadora de Boratos con la disolución mezcla de indicadores.
5. Retirar el matraz colector y titular con solución de ácido sulfúrico 0.02 N hasta que la solución vire de un verde esmeralda a morado.

Nitrógeno orgánico

1. Adicionar cuidadosamente 50 mL de reactivo para la digestión al matraz de destilación y mezclar perfectamente. Añadir unas cuentas de vidrio o piedras de ebullición. Si se encuentran presentes grandes cantidades de materia orgánica libre de nitrógeno adicionar 50 mL de reactivo de digestión por cada gramo de materia sólida en la muestra. Mezclar y calentar a ebullición bajo una campana de extracción, (eliminar los vapores de SO_3) hasta que el volumen de la disolución se reduzca aproximadamente entre 25 mL y 50 mL y se observe gran desprendimiento de vapores blancos .
2. Continuar la digestión durante 30 min más. En este período, la disolución cambia de turbia hasta ser transparente e incolora o con una ligera coloración amarillo pálido. Durante la digestión el matraz Kjeldahl debe permanecer inclinado. Enfriar el matraz y su contenido, diluir a 300 mL con agua y mezclar.
3. Cuidadosamente añadir 50 mL de la disolución de hidróxido-tiosulfato de sodio, conectar el matraz a un equipo de destilación y sumergir la punta del condensador en un matraz que contenga 50 mL de disolución de ácido bórico y la mezcla de indicadores por abajo del nivel de esta disolución. Agitar hasta asegurarse que está completamente mezclado, el pH de la disolución debe ser mayor a 11.0.
4. Destilar y coleccionar aproximadamente 200 mL de destilado, no permitir que la temperatura en el condensador suba por arriba de 29°C . Cuando se alcance un volumen aproximado de 250 mL en el matraz colector del destilado, sacar la punta del condensador del destilado sin retirarlo del matraz y continuar la destilación durante 1 min o 2 min para limpiar el condensador.
5. Titular el volumen destilado con disolución valorada de ácido sulfúrico 0.02 N hasta el cambio del indicador de verde esmeralda a morado.

NOTA: Llevar un blanco durante todos los pasos del método.

Cálculos

Usar la siguiente ecuación para calcular la concentración de nitrógeno total (Nt):

$$\text{mg Ntk / L} = (A-B) (N) (14) (1\ 000) / V$$

$$\text{mg NH}_3\text{-N/ L} = (A-B) (N) (14) (1\ 000) / V$$

$$\text{mg N-ORG/ L} = (A-B) (N) (14) (1\ 000) / V$$

$$\text{mg Ntk / L} = \text{mg NH}_3\text{-N/ L} + \text{mg N-ORG/ L}$$

donde:

A son los mL de ácido sulfúrico gastados en la titulación de la muestra;

B son los mL de ácido sulfúrico gastados en el blanco;

N es la normalidad del ácido sulfúrico;

V son los mL de muestra, y

14 es el peso equivalente del nitrógeno.

6.1.4 Dureza total

El método utilizado se encuentra en la norma NMX-AA-072-SCFI-2001 Análisis de agua – determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – método de prueba.

El método se basa en la formación de complejos por la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético con los iones calcio y magnesio. El método consiste en una

valoración empleando un indicador visual de punto final, el negro de eriocromo T, que es de color rojo en la presencia de calcio y magnesio y vira a azul cuando estos se encuentran acomplejados o ausentes. El complejo del EDTA con el calcio y el magnesio es más fuerte que el que estos iones forman con el negro de eriocromo T, de manera que la competencia por los iones se desplaza hacia la formación de los complejos con EDTA desapareciendo el color rojo de la disolución y tornándose azul.

Preparación de soluciones

Disolución amortiguadora. Pesar aproximadamente y con precisión 16.9 g de cloruro de amonio y disolver en 143 mL de amoníaco concentrado. Añadir aproximadamente 1.25 g de sal de magnesio de EDTA y diluir hasta 250 mL con agua.

Indicador negro de eriocromo T. Pesar aproximadamente y con precisión 0,5 g de indicador negro de eriocromo T y agregar 100 g de Cloruro de sodio y triturar en el mortero hasta formar una mezcla homogénea. Guardar en un frasco color ámbar. Esta mezcla se conserva en buenas condiciones para su uso durante un año.

Indicador Rojo de Metilo. Pesar aproximadamente y con precisión 0.1 g de la sal de sodio del rojo de metilo y aforar a 100 mL con agua.

Disolución de EDTA (aproximadamente 0.01 M). Pesar aproximadamente y con precisión 3.723 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético dihidratada; disolver en agua y diluir a 1L. Valorar con una disolución de carbonato de calcio.

Disolución de carbonato de calcio (1mg/ml). Pesar aproximadamente y con precisión 1.0 g de carbonato de calcio anhidro (patrón primario o reactivo especial bajo en metales pesados, álcalis y magnesio) en un matraz Erlenmeyer de 500 mL. Colocar un embudo en el cuello del matraz y añadir poco a poco el ácido clorhídrico (1:1) hasta la disolución total del carbonato de calcio. Añadir 200 mL de agua y llevar a ebullición durante unos minutos para eliminar el CO₂. Enfriar, añadir unas gotas de indicador rojo de metilo y ajustar al color naranja intermedio por adición de amoníaco 3N o ácido clorhídrico (1:1), según se requiera. Transferir a un matraz y aforar a 1L con agua (1 mL = 1,0 mg de CaCO₃).

Disolución de hidróxido de sodio (NaOH) (aproximadamente 0.1 N). Pesar aproximadamente 4 g de hidróxido de sodio y diluir a 1L

Disolución de ácido clorhídrico (1:1). Tomar 100 mL de ácido clorhídrico y diluya en 100 mL de agua

Procedimiento para determinar dureza total

1. Si la muestra contiene partículas o materia orgánica requiere un tratamiento previo al análisis. Se recomienda llevar a cabo una digestión con ácido nítrico - ácido sulfúrico ó ácido nítrico - ácido perclórico y a justar posteriormente el pH de la disolución a un valor de 9, utilizando disolución de amoníaco.
2. Colocar 50 mL de muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.
3. Añadir 1 mL ó 2 mL de disolución amortiguadora. Generalmente un mL es suficiente para alcanzar un pH de 10,0 a 10,1.
4. Añadir una cantidad adecuada (0.2 g) del indicador eriocromo negro T. La muestra debe tomar un color vino rojizo.
5. Titular con la disolución de EDTA 0,01 M agitando continuamente hasta que desaparezcan los últimos matices rojizos. Añadir las últimas gotas con intervalos de 3 s a 5 s. En el punto final la muestra cambia de color rojizo a azul.

Cálculos

Calcular la dureza total como se indica en la siguiente ecuación:

$$\text{CaCO}_3 \text{ (mg/L)} = \frac{(A - B) * C * 1000}{D}$$

donde:

A son los mL de EDTA gastados en la titulación en la muestra;

B son los mL de EDTA gastados en la titulación en el blanco (si fue utilizado);

C son los mg de CaCO₃ equivalentes a 1 mL de EDTA, y

D son los mL de muestra.

NOTA: Expresar la dureza total como mg/L CaCO₃ con la precisión correspondiente

6.1.5 Sulfuros (método iodométrico)

El método utilizado se encuentra en la norma NMX-AA-084-1982 Análisis de agua, determinación de sulfuros.

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.

Preparación de soluciones

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 cm³ de solución de NaOH, 6N ó 0.4 g de NaOH sólido y diluir a un litro. 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 cm³ de agua.

Procedimiento para determinar sulfuros

1. Se colocan 5 mL de la muestra y se llena a $\frac{3}{4}$ del frasco de DBO aproximadamente, a esto se le adiciona: 2 mL de NaOH 6 N y 2 mL de Acetato de Zinc 2 N
2. Se agitan los frascos durante 1 minuto 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 0.025 N 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 cm^3 de la solución de iodo 0.0250 N reacciona con 0.4 mg de sulfuro, luego:

$$\text{mg/L} = \frac{[(A * B) - (C * D)] * 16000}{\text{cm}^3 \text{ de la muestra}}$$

donde:

A = Solución de iodo, en cm^3 .

B = Normalidad de la solución de iodo.

C = Tiosulfato de sodio, en cm^3 .

D = Normalidad del tiosulfato de sodio.

6.1.6 Silice

El método utilizado se encuentra en la norma NMX-AA-075-1982 Análisis de agua – determinación de sílice.

El método se basa en la coloración amarilla que se desarrolla cuando a una muestra de agua con pH de 1.2 conteniendo sílice y fosfatos, se adiciona

molibdato de amonio que reacciona formando ácidos heteropolares. Se agrega entonces ácido oxálico que descompone el ácido molibdofosfórico sin afectar el ácido molibdosilícico. Para aumentar la sensibilidad, se agrega a la solución un agente reductor que reacciona formando compuestos heteropolares, de una coloración azul de mayor intensidad. Ambas coloraciones son proporcionales a la concentración de sílice presente y adecuados para medidas fotométricas.

Preparación de soluciones

Hidróxido de amonio NH_4OH concentrado o solución de hidróxido de sodio (NaOH). 1 N.

Solución de ácido clorhídrico (HCl), 1:1.

Reactivo de molibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Disolver 10 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en agua, calentando ligeramente y aforar a 100.0 cm^3 . Filtrar si es necesario. Ajustar a un pH de 7 a 8 con solución de hidróxido de amonio o solución de hidróxido de sodio 1 N.

Solución de ácido oxálico $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. Disolver 10 g de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en agua y diluir a 100 cm^3 .

Solución patrón de sílice. Disolver 4.73 cm^3 metasilicato de sodio noahidratado ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) en agua recientemente hervida y enfriada. Diluir a aproximadamente a 900 cm^3 . Analizar 100 cm^3 de esta solución por el método gravimétrico y ajustar el resto a un volumen tal, que contenga 1000 mg/L de SiO_2 . Almacenar en frascos herméticamente cromados.

Solución intermedia de sílice. Diluir 10.0 cm^3 de solución patrón a 1000 cm^3 con agua recientemente hervida y enfriada ($1.00 \text{ cm}^3 = 10.0 \text{ } \mu\text{g}$ de SiO_2). Almacenar en frascos herméticamente cerrados.

Procedimiento para determinación de sílice

Preparación de los estándares

Para cubrir un ámbito de 0.4 a 20mg/L, colocar en tubos Nessler los siguientes volúmenes de solución intermedia:

Tabla 19. Preparación de estándares para determinación de sílice.

mg/L de SiO ₂	cm ³ de solución intermedia	µg de SiO ₂
0.0	0.0	0
0.4	2.0	20
1.0	5.0	50
5.0	25.0	250
10.0	50.0	500
15.0	75.0	750
20.0	100.0	1000
25.0	125.0	1250

Desarrollo de color

1. Tomar 50 cm³ de la muestra sin tratar, o una alícuota, llevada a 50 cm³ con agua en un tubo Nessler.
2. Agregar sucesivamente los siguientes reactivos: 1.0 cm³ de solución de ácido clorhídrico 1:1 y 2.0 cm³ de reactivo de molibdato de amonio.
3. Mezclar invirtiendo los tubos un mínimo de seis veces. Dejar reposar la solución de 5 a 10 minutos.
4. Agregar 1.5 cm³ de la solución de ácido oxálico y mezclar vigorosamente.
5. Leer la absorbancia de las soluciones en el espectrofotómetro a 410 nm, después de 2 minutos pero antes de 15 minutos, empleando un blanco de agua para calibrar a cero de absorción espectral.

Cálculos

Elaborar las curvas de calibración trazando las concentraciones de SiO₂ contra sus respectivas absorciones espectrales. Leer en la curva de calibración las concentraciones correspondientes a las absorciones espectrales de las muestras analizadas. Determinar la concentración de SiO₂ en las muestras por medio de la siguiente fórmula:

$$\text{mg/L de SiO}_2 = A / B$$

Donde:

A = Concentración de SiO₂ leída en la curva de calibración, en µg.

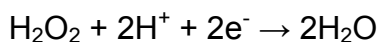
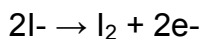
B = Volumen de muestra tomada para el análisis, en cm³.

6.2 VALORACIÓN DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (H₂O₂)

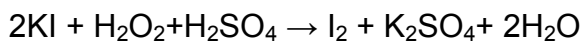
Método iodométrico (Concentración > 10⁻³ M) (34 mg/L)

Por este método se pueden cuantificar las soluciones madres de peróxido de hidrógeno en medio ácido. La reacción de oxidación del yoduro a yodo es catalizada por la presencia de molibdato de amonio.

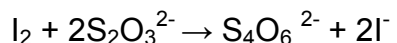
Las semi-reacciones son:



La reacción completa es:



La reacción de yodo con los iones tiosulfato es:



Por lo tanto, para conocer la concentración de una solución madre de peróxido con una concentración teórica de aproximadamente 300g/L hay que hacer una dilución 1:500 y determinarla mediante este método.

Para la determinación se introducen sucesivamente en un matraz Erlenmeyer:

- 0.162 g de KI
- 2 mL de una solución de H₂SO₄ 1N
- 50 mL de la solución a cuantificar
- 0.1 g de molibdato de amonio

El yodo se forma a partir de una solución de tiosulfato de sodio 0.1N, en presencia de tiodeno o de una solución de almidón como indicador. Para la determinación, hay que titular con la solución de tiosulfato hasta que el color castaño de la mezcla contenida en el matraz cambie a color amarillo pálido. En ese momento hay que adicionar con la espátula una pequeña cantidad de tiodeno o 1 mL del indicador de almidón; la mezcla tomará una coloración azul intenso y se continúa titulando hasta que el color azul desaparezca.

La concentración de peróxido se calcula de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$[H_2O_2] \text{ (mg/L)} = \frac{V_{Na_2S_2O_3} * N_{Na_2S_2O_3} * 34}{VE * 2}$$

Donde:

$V_{Na_2S_2O_3}$ = Volumen de solución titulante (L)

$N_{Na_2S_2O_3}$ = Normalidad de la solución titulante (0.1 mol/L)

34 = Peso molecular del H₂O₂

VE = Volumen total de muestra (L)

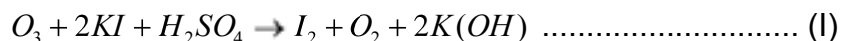
- Preparación de solución de almidón como indicador (Standard Methods):

Para 5g de almidón, adicionar una pequeña cantidad de agua fría y triturar en el mortero hasta obtener una pasta suave. Transferir a un matraz de 1L con agua destilada hirviendo, agitar y dejar que sedimente durante toda la noche. Se utiliza el sobrenadante y se conserva con 1.25g de ácido salicílico, 4g de cloruro de zinc o con una combinación de 4g de propionato de sodio y 2g. de azida de sodio por litro de solución de almidón.

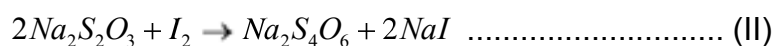
6.3 CUANTIFICACIÓN DEL OZONO

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

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 estequiometría 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 estequiometría 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 ($\text{mg O}_3/\text{L}_{\text{aire}}$), con el peso molecular del ozono (g/mol) y el flujo de gas alimentado (L/min), se puede deducir este valor.

5. La dosis de ozono aplicada, se define como la cantidad de ozono aplicado a cierto volumen de líquido ($\text{mg O}_3/\text{L}_{\text{líquido}}$). La cual puede deducirse fácilmente.

6.4 CURVA DE CALIBRACIÓN DEL OZONADOR

Antes de comenzar el tratamiento de ozonación, se procedió a cuantificar la producción máxima que alcanza el generador de ozono, mediante la técnica yodométrica. Para construir la curva se alimentaron el mismo flujo de oxígeno, y se vario el porcentaje de voltaje aplicado. Los resultados se muestran en la figura 40.

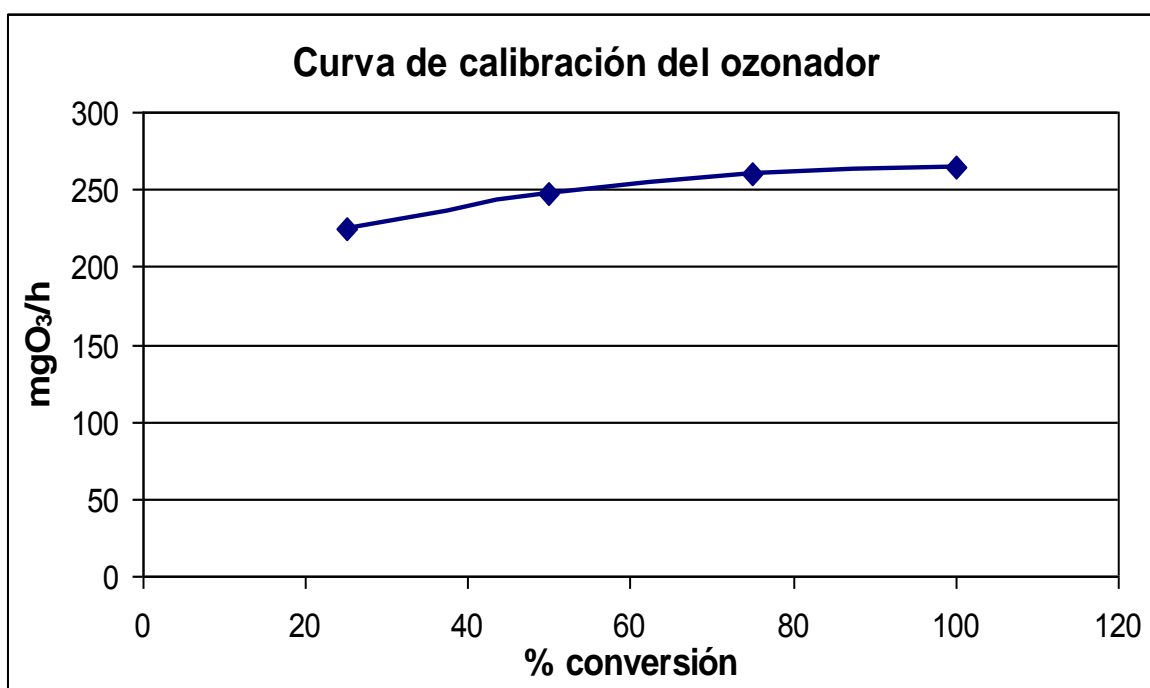


Figura 40. Curva de calibración del generador de ozono.

6.5 CURVAS DE CALIBRACION PARA HPLC

Se determinó el área del pico cromatográfico de cada compuesto a 5 diferentes concentraciones. Los gráficos que se muestran a continuación fueron elaborados graficando área vs concentración (figura 41 a 45), solo se presentan las curvas de calibración de los compuestos identificados en el agua desfleada antes y

después de tratamiento. A cada gráfico se le agregó una línea de tendencia, la cual en todos los casos tuvo un nivel de ajuste superior a $R^2 = 0.999$ y con base en la ecuación de la línea de tendencia se calcularon las cantidades presentes de cada compuesto en la muestras.

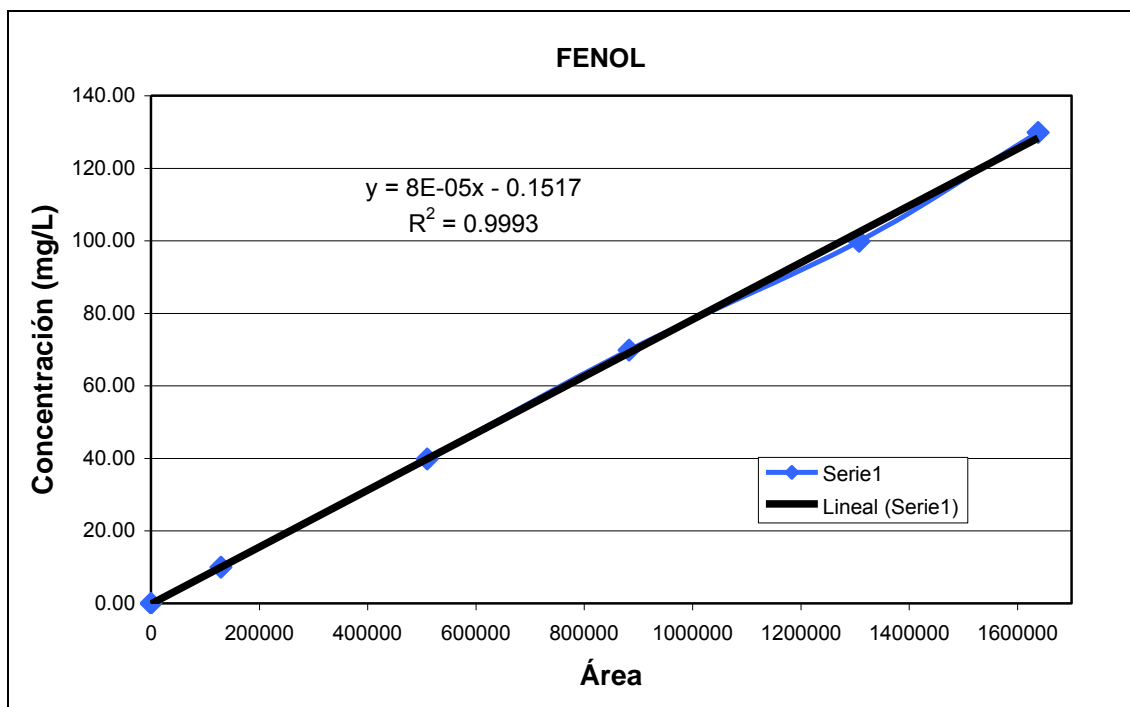


Figura 41. Curva de calibración para la cuantificación del fenol por HPLC.

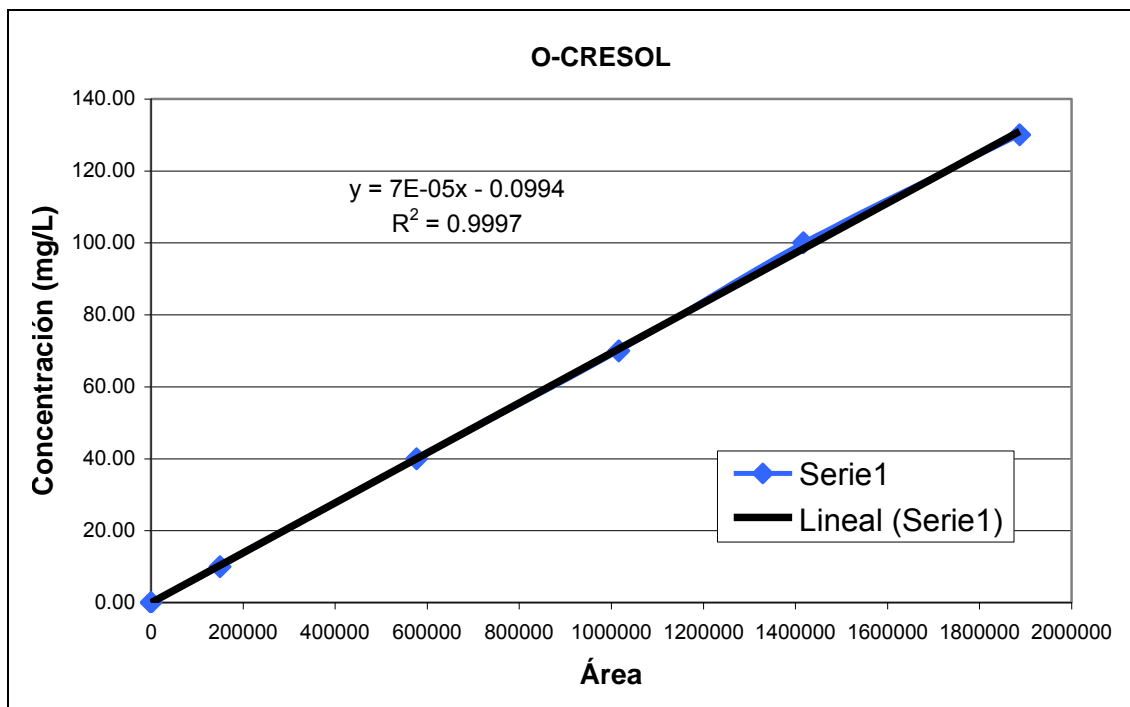


Figura 42. Curva de calibración para la cuantificación del o-cresol por HPLC.

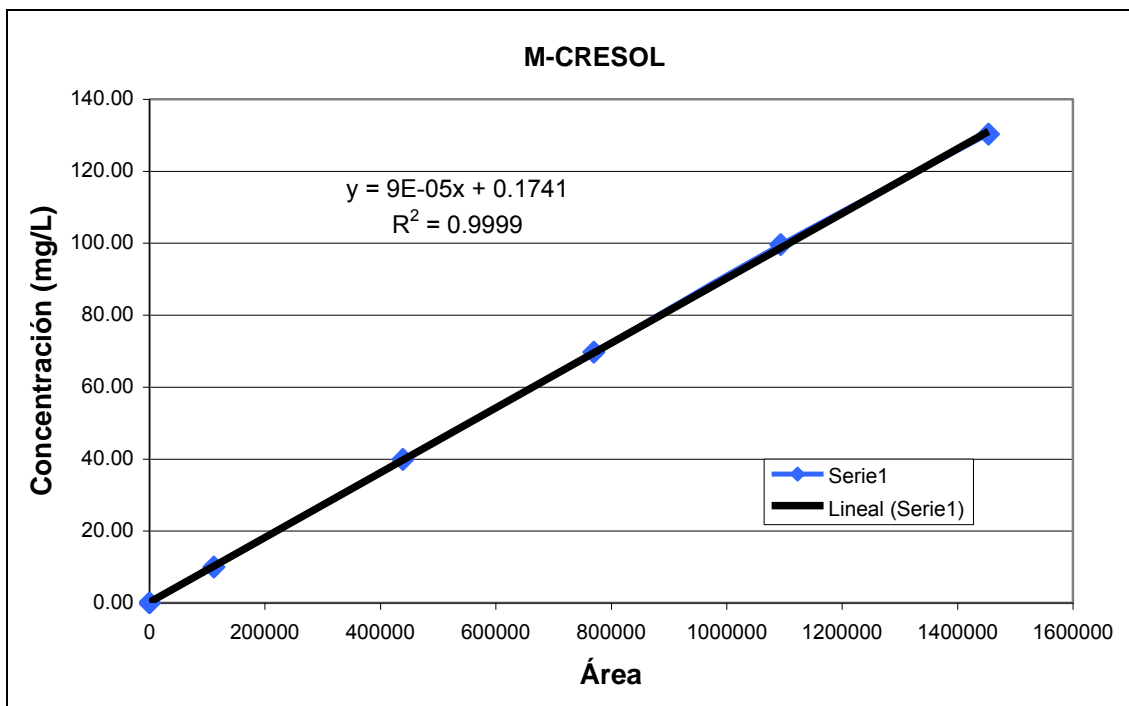


Figura 43. Curva de calibración para la cuantificación del m-cresol por HPLC.

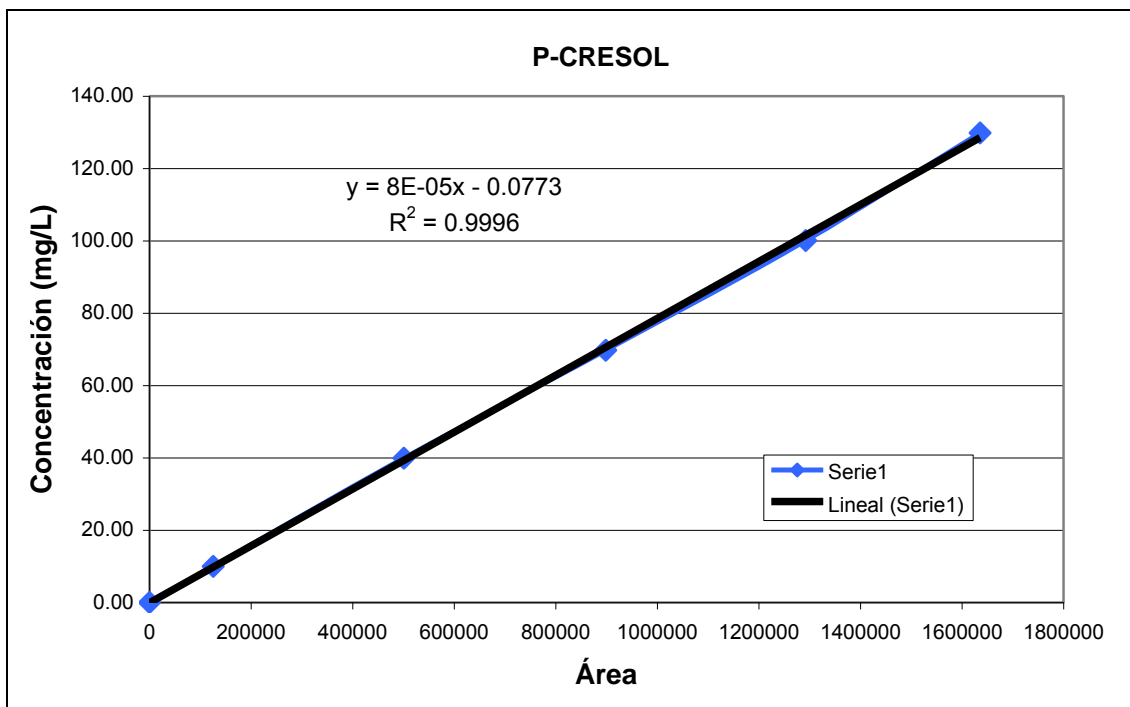


Figura 44. Curva de calibración para la cuantificación del p-cresol por HPLC.

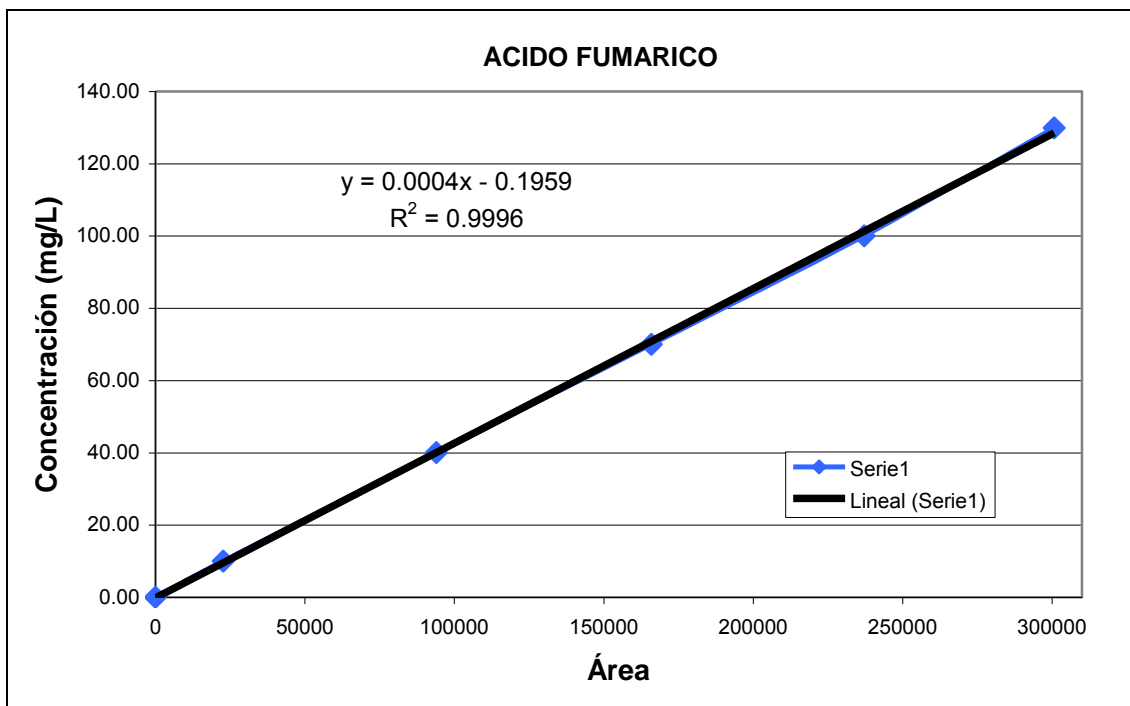


Figura 45. Curva de calibración para la cuantificación del ácido fumárico por HPLC.