

Universidad de Cienfuegos “Carlos Rafael Rodríguez”
Facultad de Ingeniería
Departamento de Química



UNIVERSIDAD
DE CIENFUEGOS
CARLOS RAFAEL RODRÍGUEZ

TRABAJO DE DIPLOMA En Opción al Título
De Ingeniero Químico

Título: Diseño experimental para la recuperación y regeneración de sosagastada en la Refinería de Cienfuegos.

Autor: Gabriel Sicilia Rodríguez

Tutores: MSc. Roxana Cortés Martínez

Dr.Cs. Erenio González Suárez

Cienfuegos, 2020

PENSAMIENTO



Los científicos estudian el mundo

como es,

Los Ingenieros

**Crean el mundo que nunca ha
existido.**

Theodore Von Karman

AGRADECIMIENTOS



Ami tío por el apoyo incondicional y sus valiosos consejos a lo largo de mi vida.

Ami madre, ami abuela y mi hermana por todo el cariño que me ha brindado siempre

Ami papá que a pesar de ya no estar a mi lado me apoyo siempre en todas mis decisiones.

Ami novia, por el amor, el cariño, la confianza que me ha brindado y por haberme animado a hacerme ingeniero.

Ami tutora MSc. Roxana Cortés Martínez y demás profesores del departamento de

Química por su dedicación, consagración y su amplio interés en ayudarme y brindarme todo el tiempo, el apoyo necesario en la realización de este trabajo.

Amis suegros, por depositar toda su confianza en mis estudios.

Atodos mis compañeros de estudio, por el tiempo y la amistad compartida en especial a

Joaquín Rajadel Moreira.

Atantosytodos.....muchas , muchas gracias.

DEDICATORIA



Dedico esta tesis a mi **tío Liverio**
Rodríguez que siempre me ha
apoyado incondicionalmente en la

parte moral y económica para poder

llegar a ser un profesional, por

enseñarme a ser quien soy, por estar

a mi lado y aconsejarme siempre. Y a

mi novia Ibisley quien sembró en mí

los deseos de superación, y me dio su

gran apoyo y cariño a lo largo de

estos cinco años.

RESUMEN



RESUMEN

El presente trabajo titulado “Diseño experimental para la recuperación y regeneración de sosa gastada en la Refinería de Cienfuegos” tuvo como propósito presentar las tecnologías de tratamiento de efluentes cáusticos que existen actualmente y proponer una metodología que permita realizar a escala de laboratorio la mejor variante para el tratamiento del efluente cáustico. En esta investigación se caracterizan las principales operaciones unitarias que intervienen en el tratamiento propuesto así como las del proceso de Leblanc. Posteriormente, se describe detalladamente el procedimiento metodológico para realizar el procedimiento experimental de cada etapa del tratamiento propuesto. También se relacionan y describen los equipos, materiales y reactivos que se deben utilizar. Se analizó la posibilidad de recuperar la sosa cáustica a partir de etapas del proceso Leblanc para reutilizarla en la propia refinería. Se realizaron consideraciones ambientales y sociales determinándose así la importancia de este tratamiento tanto para la industria como para el medio ambiente.

Palabras claves: oxidación húmeda, diseño experimental, proceso Leblanc, sosa gastada.

The present work entitled "Experimental design for the recovery and regeneration of spent soda in the Cienfuegos Refinery" was intended to present the caustic effluent treatment technologies that currently exist and to propose a methodology that allows the best variant to be carried out on a laboratory scale for the caustic effluent treatment. This research characterizes the main unit operations involved in the proposed treatment as well as those of the Leblanc process. Subsequently, the methodological procedure to carry out the experimental procedure of each stage of the proposed treatment is described in detail. Equipment, materials and reagents to be used are also listed and described. The possibility of recovering the caustic soda from stages of the Leblanc process to reuse it at the refinery itself was analyzed. Environmental and social considerations were made, thus determining the importance of this treatment for both the industry and the environment.

Keywords: wet oxidation, experimental design, Leblanc process, spent soda

ÍNDICE



Contenido

INTRODUCCIÓN.....	2
CAPÍTULO I: TECNOLOGÍAS DE RECUPERACIÓN DE SOSA GASTADA	5
1.1. Origen y clasificación de la sosa gastada en los procesos de refinación	6
1.2. Situación actual de la sosa gastada en la refinería de Cienfuegos	7
1.3. Criterios básicos para la selección de tecnologías de tratamiento de efluentes cáusticos	7
1.3.1. Adecuación técnica de alternativas de tratamiento.....	8
1.3.2. Consideraciones económicas y energéticas	9
1.4. Tecnologías de tratamiento para efluentes cáusticos	9
1.4.1. Tecnologías convencionales	9
1.4.2. Tecnologías emergentes	11
1.5. Sulfato de Sodio.....	14
1.5.1. Usos de Sulfato de Sodio.....	15
1.6. Proceso Leblanc	17
1.7. Importancia del escalado de laboratorio	18
1.7.1. Escala de laboratorio	19
1.7.2. El Principio de Semejanza.....	20
CAPÍTULO II: OPERACIONES UNITARIAS DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE SOSA GASTADA	23
2.1. Descripción del proceso.....	23
2.1.1. Tratamiento de oxidación	23
2.1.2. Tratamiento de filtración	24
2.1.3. Tratamiento de neutralización	24
2.2. Características de las sustancias	25

2.2.1.	Sulfuros (H ₂ S)	25
2.2.2.	Mercaptanos (RSH)	26
2.2.3.	Fenoles.....	26
2.2.4.	Compuestos nafténicos	27
2.2.5.	Ácidos orgánicos y derivados.....	28
2.3.	Operaciones unitarias que intervienen en el proceso.....	28
2.3.1.	Oxidación	28
2.3.2.	Filtración.....	30
2.3.3.	Neutralización.....	33
2.3.4.	Proceso Leblanc.....	35
CAPÍTULO III: DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....		38
3.1.	Diagrama heurístico del procedimiento experimental	38
3.2.	Unidad de análisis	39
3.3.	Población de estudio	39
3.4.	Selección de la muestra.....	39
3.5.	Desarrollo experimental.....	39
3.5.1.	Localización del experimento.....	40
3.5.2.	Equipos y materiales.....	40
3.5.3.	Reactivos	41
3.5.4.	Procedimiento experimental.....	41
3.6.	Observaciones	48
3.6.1.	En la oxidación	48
3.6.2.	En los lechos de carbón activo	48
Conclusiones.....		51
Recomendaciones		53

Bibliografía..... 53

INTRODUCCIÓN



INTRODUCCIÓN

El agua cubre el 71% de la superficie de la corteza terrestre. Se localiza principalmente en los océanos, donde se concentra el 96,5% del agua total, los glaciares y casquetes polares poseen el 1,74%, los depósitos subterráneos (acuíferos), los permafrost y los glaciares continentales suponen el 1,72% y el restante 0,04% se reparte en orden de decreciente entre lagos, humedad del suelo, atmósfera, embalses, ríos y seres vivos.

El continente americano con 3856 millones de hectáreas concentra la mayor cantidad de agua disponible del mundo, 200000 km³, de ellos, sólo 42780 km³ anuales se consideran renovables, de acuerdo con (waterportal-americas.org., 2009). Sin embargo durante los últimos 100 años, debido al crecimiento poblacional, la gran demanda del sector agrícola y el desarrollo de los procesos industriales, los requerimientos de agua aumentaron seis veces, más de lo que los ecosistemas pueden soportar.

Por otra parte, a diario se vierten millones de toneladas de desechos en ríos, lagos y arroyos. Como consecuencia (waterportal-americas.org., 2009) estima que hay unos 12000 km³ de agua contaminada en el mundo entero.

La actividad industrial ha supuesto la producción de muchas sustancias cuyas aplicaciones repercuten beneficiosamente sobre el hombre y su calidad de vida; pero junto con estos logros, las industrias generan como subproductos no deseados, gran cantidad de residuos que, en el mejor de los casos, al largo del tiempo representan el problema de un gran volumen de material que hay que retirar del entorno industrial; aunque no siempre la situación es tan simple. La realidad es que estos residuos suponen un riesgo para el medio ambiente y para el hombre. De ahí que uno de los principales retos actualmente consiste en mitigar estos efectos de la forma más racional posible.

Apartir de lo anterior han incrementado notablemente las exigencias presentadas por las normas y regulaciones ambientales a nivel mundial. Actualmente la refinería de Cienfuegos, situada en el centro sur de la isla de Cuba, como entidad que se dedica a la refinación y obtención de diferentes combustibles con un alto valor agregado, genera un elevado nivel de emisiones líquidas y gaseosas dado por los diferentes procesos que se desarrollan, los cuales tienen un impacto medioambiental. Sin embargo, no existen en estos momentos las condiciones tecnológicas necesarias para la mitigación de dichos efectos. Es decir, en las condiciones actuales se está incumpliendo la norma cubana NC-

521(2007) que establece los límites permisibles de residuales líquidos que se vierten en la zona costera y los cuerpos receptores marinos.

En la refinería de Cienfuegos las corrientes actuales de residuales cáusticos provienen de la unidad de fraccionamiento de gases (finales ligeros S-400) y de la unidad de endulzamiento de queroseno (S-301), la Fase I del Proyecto Expansión propone la incorporación de nuevas unidades de procesos que generarán un caudal de efluentes cáusticos con elevada concentración de contaminante, empeorando el efluente existente hasta una condición en que la Planta de Tratamiento de Residuales (PTR) actual de la refinería no tiene la posibilidad de asumir.

Para que el efluente cáustico generado en la refinería de Cienfuegos pueda ser incorporado al efluente total que será enviado al abahía y no exceda los valores de contaminación actual, es necesario disponer de un tratamiento que garantice alcanzar los requerimientos mínimos de concentración para el efluente. Con esto la refinería de petróleo seguirá trabajando en el cumplimiento de los compromisos trazados en su política de calidad, de no afectar el medio ambiente y así dar pasos en el cumplimiento de la norma cubana antes mencionada. Por consiguiente, se plantea la siguiente situación problemática:

Situación Problemática

La refinería de petróleo es una entidad dedicada a la refinación del crudo y obtención de diferentes combustibles con un alto valor agregado, no obstante, esta entidad presenta problemas en el tratamiento de efluentes, ya que no presenta una tecnología para tratar las osagastadas provenientes de las corrientes del proceso.

Problema Científico

¿Cómo disminuir el impacto al medio ambiente que provoca las osagastadas presentes en los residuales vertidos de la refinería?

Hipótesis

El diseño experimental para el tratamiento de osagastada contribuirá a la sostenibilidad del proceso de refinación y al cumplimiento de las normas de vertimiento.

Objetivo General

Diseñar el procedimiento experimental para el tratamiento de sosa gastada que permita la sostenibilidad del proceso de refinación y cumplir las normas de vertimiento que lo regulan.

Objetivos Específicos

1. Establecer los fundamentos teóricos que sustentan la investigación realizada.
2. Describir las operaciones unitarias presentes en el tratamiento de la sosa gastada.
3. Diseñar a escala de laboratorio el tratamiento de sosa gastada propuesto.

La presente investigación está estructurada por resumen, introducción, tres capítulos, conclusiones y recomendaciones. La bibliografía consultada está reflejada en la investigación y permitió la fundamentación teórica de dicha investigación. Se presentan adicionalmente los anexos que facilitarán la comprensión del trabajo.

El **Capítulo 1** aborda los aspectos teóricos del proceso de tratamiento, recuperación y regeneración de la sosa gastada y las diferentes tecnologías que se utilizan en el mundo. Se analizarán los principales aspectos a tener en cuenta para diseñar una tecnología de tratamiento para la sosa agotada teniendo en cuenta las diferentes metodologías que existen para su diseño. Por último, se abordará el método de escalado de laboratorio así como su importancia.

El **Capítulo 2** se realiza una caracterización de las unidades de proceso que intervienen en el tratamiento del efluente, así como una descripción de la tecnología que se propone. También se muestra la metodología que se utiliza como referencia para el diseño de la tecnología, y el procedimiento que se sigue para realizar la evaluación económica de la propuesta.

El **Capítulo 3** se desarrolla la metodología del diseño experimental para el tratamiento del efluente áustico. Se describe detalladamente cada operación que se realizará con los equipos y materiales que se deben utilizar.

Las conclusiones dan respuesta a los objetivos específicos de la investigación y validan la hipótesis planteada. Las recomendaciones permiten enfocar la continuidad de estudios y la posibilidad de generalización de la propuesta de mejora.

CAPÍTULO I



CAPÍTULO I: TECNOLOGÍAS DE RECUPERACIÓN DE SOSA GASTADA

En este capítulo se realiza una investigación con el objetivo de obtener los conocimientos necesarios para el estudio que se va a realizar. Para ello se realiza una introducción a los procesos de tratamiento de

CAPÍTULO I. Tecnologías de recuperación de sosa gastada

e aguas residuales industriales (convencionales y avanzados) y muestra las ventajas y desventajas de cada uno de ellos, teniendo en cuenta la aplicabilidad al tratamiento del residual cáustico (sosa gastada) en la refinera de Cienfuegos y la situación actual de esta industria en el tratamiento de efluente cáustico.

1.1. Origen y clasificación de la sosa gastada en los procesos de refinación

La sosa gastada es un efluente cáustico residual que se genera en distintos procesos de la industria petrolera y se caracteriza por su valor alto de pH (entre 12 y 13), color de ámbar negro, olor muy desagradable y alta toxicidad; en fin, es considerada como residuo peligroso (Barrios (2005)).

La sosa cáustica es empleada profusamente en las refineras de petróleo, ya que es un agente despojado de impurezas como el ácido sulfhídrico, mercaptanos, ácidos nafténicos, tiofenoles, tiocrisoles, tioxilenoles y algunas otras en menor proporción como carbonatos, amoníaco, fenoles y cianuros, que pueden causar problemas graves de corrosión en los equipos o en la desactivación de los catalizadores; además de dañar la calidad del producto final en aspectos tan variados como olor, color, consistencia, acidez, corrosividad, viscosidad, etc. (Fierro-Franco, 2007)

Dependiendo del proceso que provengan, la sosa gastada se puede clasificar en tres grupos (Fierro-Franco, 2007).

- Sulfurosas
- Fenólicas
- Nafténicas

Sosa gastada sulfurosas: provienen de corrientes que han sido usadas para remover H_2S y mercaptanos de hidrocarburos, de estos los metil y etil mercaptanos son solubles en la disolución de sosa; en el caso de los mercaptanos de más de siete carbonos su solubilidad es muy baja. La densidad de ésta es de 6.6 a 10% en peso para prevenir formación de cristales de Na_2S (sulfuro de sodio) en tanques de almacenamiento (Suárez Delfino, 2016).

Sosa gastada fenólicas: se originan cuando se usan la sosa para tratar corrientes de hidrocarburos que contienen ácidos orgánicos, fenoles, cresoles y xilenoles conocidos como aceites orgánicos. Estos aceites ácidos usualmente se encuentran en el crudo, pero en el producto de la reacción de desintegración catalítica en lecho fluido (FCC) y en el proceso de desintegración catalítica térmica (TC

C) por lo general estas sosas provienen de la lavada de gasolinas de FCCYTCC (Suárez Delfino, 2016).

Sosas gastadas nafténicas: provienen de disoluciones que han sido utilizadas para remover ácidos nafténicos de querosin y diesel. Estos ácidos están contenidos naturalmente en fracciones de petróleo, son ácidos carboxílicos cicloparafínicos que bullen a temperaturas mayores a 175°C, se encuentran en el crudo y su contenido varía de 0.03 a 1.6% en peso (Suárez Delfino, 2016).

1.2. Situación actual de la sosa gastada en la refinería de Cienfuegos

En la refinería de Cienfuegos las corrientes actuales de residuales cáusticos provienen de la unidad de fraccionamiento de gases (finales ligeros S-400) y de la unidad de endulzamiento de queroseno (S-301).

La implementación de la Fase I del Proyecto Expansión, incluye una Unidad de endulzamiento de Gas Licuado del Petróleo (GLP) (Unidad 503) y una Unidad de endulzamiento de nafta (Unidad 203), las que tratarán con sosa las corrientes de nafta y GLP provenientes de la Unidad de Craqueo Catalítico (CCU), estas generarán un efluente cáustico de elevada concentración de contaminante, agravando la calidad del efluente existente.

En la refinería de Cienfuegos en las actuales condiciones, el efluente alcalino (cáustico) unido a efluentes sulfurosos es enviado al tanque de almacenamiento T-121/41 en la Planta de Tratamiento de Residuales (PTR) y luego dosificado en pequeñas cantidades a su sistema de tratamiento II, disminuyendo la concentración del mismo. Así se reduce el impacto que provocan grandes concentraciones de contaminantes en la PTR pero no mitiga los efectos del efluente debido a que en dicha planta solo existe un tratamiento químico físico que resume en la separación de óxidos e hidrocarburos del efluente, sin degradar la materia orgánica.

1.3. Criterios básicos para la selección de tecnologías de tratamiento de efluentes cáusticos

El tratamiento de un flujo de residuos, así como la necesidad de datos y formas de manipularlos para alcanzar una solución final depende de diferentes factores (Benito-Moreno, 2012).

La selección de los sistemas de tratamiento debe basarse en:

- ✓ Naturaleza del flujo de residuos
- ✓ Objetivo del tratamiento
- ✓ Adecuación técnica de alternativas de tratamiento

CAPÍTULO I. Tecnologías de recuperación de sosa gastada

✓ Consideraciones económicas y energéticas

Es importante determinar la naturaleza del flujo de residuos por varias razones. Primeropara determinar sus características concuerdan con los requerimientos del flujo de alimentación para varios procesos de tratamiento. Entalsentido, esto puede ser interesante al seleccionar los procesos para su consideración posterior; en sentido contrario, para desechar procesos que no son útiles para el residuo particular a tratar (Montañez Quesada, 2017).

Otra razón es determinar si el flujo de residuos es compatible con el equipo del proceso de tratamiento típico, materiales de construcción, bombas, ritmos de salida, temperatura, tamaño de tuberías, etc.

Una tercera razón de determinar si los controles de contaminación de aire y agua o el método de recogida de residuos utilizado, puede de hecho crear un flujo que sea más difícil de tratar que el residuo producido originalmente en la operación de fabricación.

Se debe señalar que en el caso de estudio, el efluente cáustico de sosa gastada es líquida, con altos valores de DQO y DBO₅, con alto contenido de fenoles y disulfuros.

1.3.1. Adecuación técnica de alternativas de tratamiento

Existen varias alternativas de tratamiento para componentes en flujos de residuos de diferentes formas físicas. En dependencia del tipo de residuo que se va a tratar en ocasiones se necesitan más de un tratamiento.

Todos los procesos que funcionan similarmente sobre tipos análogos de residuos, no son necesariamente equivalentes técnicamente, por lo que las concentraciones de la corriente de alimentación disponible pueden diferir. Los rendimientos del tratamiento y por tanto la concentración de componentes peligrosos en el flujo de salida de residuos son diferentes. El grado de interferencia por otros componentes del residuo también puede variar. De aquí se infiere que un tratamiento adicional en el proceso general, sin aportar mayores resultados.

De acuerdo al anterior, en la refinera de Cienfuegos se pretende seleccionar una tecnología que logre el cumplimiento de los objetivos propuestos para este tipo de tratamiento que se adecúe técnicamente sin necesidad de un tratamiento posterior.

1.3.2. Consideraciones económicas y energéticas

Desde el punto de vista industrial, las cuestiones económicas son importantes para seleccionar método de tratamiento para uso en plantas. Entre ellas deben considerarse las siguientes (Pérez-Gómez, 2010):

- Necesidades energéticas para el funcionamiento
- Forma de energía a emplear (electricidad, gas natural, gasóleo, carbón, etc.)
- Compensación de los costos de operación.
- ¿Cómo se comparan unos con otros los costes proyectados para tratamientos alternativos? Si la recuperación es un objetivo, ¿hay suficiente valor en el material potencialmente recuperable para ser tenido en cuenta?
- Optimización técnica de los parámetros operacionales para lograr una operación económicamente viable y aparentemente más atractiva.
- Costo de las modificaciones del proceso en caso necesario.
- Para procesos técnicos y operacionalmente aceptables con iguales costes de explotación (incluyendo amortización de capital), ¿hay alguna razón económica para preferir la alternativa de menor costo de capital más bajo?
- ¿Cuáles es el impacto del costo de controles medioambientales necesarios?

Una vez analizados estos criterios, se plantea la solución más viable desde el punto de vista técnico y económico, con la propuesta de las posibles tecnologías de tratamiento para efluentes cáusticos.

1.4. Tecnologías de tratamiento para efluentes cáusticos

Las tecnologías para minimizar los impactos ambientales provocados por la generación de efluente cáustico en las industrias del petróleo; se clasifican en tratamientos convencionales y emergentes, atendiendo al hecho de las nuevas aplicaciones que, como consecuencia de la tendencia de la sociedad hacia una economía sostenible, tienen procedimientos cuyos límites técnicos y económicos están perfectamente definidos. Visto así es necesario conocer sus características particulares (San Nicola y delos Garza, 2003).

1.4.1. Tecnologías convencionales

Las tecnologías convencionales son técnicas de tratamiento con larga tradición, mejorándose sosteniblemente con el conocimiento y diseño de las mismas a lo largo de los años. No por eso han dejado de ser

CAPÍTULO I. Tecnologías de recuperación de sosa gastada

nicas imprescindibles para el tratamiento de aguas industriales. Estas tecnologías incluyen las operaciones sobre los pretratamientos en los niveles primario y secundario, tales como el desbaste, la sedimentación, la flotación, la coagulación-floculación y los tratamientos biológicos (García-Román, 2010)

Para revisar los tratamientos unitarios más convencionales no resulta fácil establecer una clasificación universal. Una de las formas más utilizadas es en función de los contaminantes presentes en el agua residual, o también en función del fundamento del tratamiento (químico, físico o biológico). En aras de intentar unificar ambas formas de clasificación debe considerarse que los contaminantes en el agua pueden estar como materia en suspensión, materia coloidal o materia disuelta (Sun-Kou, 2006)

Dentro de este grupo de tecnologías se encuentran las destructivas y las no destructivas.

Tecnologías no destructivas:

- ✓ Eliminación de materia en suspensión
- ✓ Eliminación de materias disueltas

La eliminación de la materia en suspensión suele hacerse mediante operaciones mecánicas. Sin embargo, en muchos casos, y para favorecer la separación, se utilizan aditivos químicos, por lo cual se le denominan tratamientos químicos-físicos.

Desbaste: Operación en la que se eliminan sólidos de mayor tamaño que el que habitualmente tienen las partículas que arrastran las aguas. El objetivo es eliminarlos y evitar que dañen los equipos de tratamientos posteriores, por consiguiente, suele ser un tratamiento previo a cualquier otro.

Sedimentación: Operación física en la que se aprovecha la fuerza de la gravedad que hace que una partícula más densa que el agua tenga una trayectoria descendente, para depositarse en el fondo del sedimentador. Esta operación será más eficaz cuanto mayor sea el tamaño y la densidad de las partículas que se van a separar del agua, es decir, cuanto mayor sea su velocidad de sedimentación (García-Román, 2010; Sun-Kou, 2006). Consideran que este es el principal parámetro de diseño para estos equipos. A esta operación de sedimentación se le suele denominar también decantación (Rosabal Vega, 1996).

Filtración: Operación en la que se hace pasar el agua a través de un medio poroso, con el objetivo de retener la mayor cantidad posible de materia en suspensión. El medio poroso tradicionalmente utiliza como un lecho de arena, de altura variable, dispuesta en capas de distinto tamaño de partícula, siendo el

CAPÍTULO I. Tecnologías de recuperación de sosa gastada

asuperiorlamáspequeña,entre0,15y0,3mm.Estaesunaoperaciónmuuyutilizadaeneltratamientod eaguaspotables,asícomoeneltratamientodeaguasparareutilización,paraeliminarlamateriaensuspensiónquenosehaeliminadoenanterioresoperaciones(sedimentación).Enaguasindustrialesh ay más variedad encuanto al material filtrante utilizado, siendo habitual el uso de Tierra de Diatomea s. Aunque es recomendable, para mejorar la eficacia, realizar una coagulación-
floculación previa (Benito-Moreno, 2012), (Rosabal Vega, 1996).

Flotación: Operación física que consiste en generar pequeñas burbujas de gas (aire), que se asociará n a las partículas presentes en el agua y serán elevadas hasta la superficie, de donde son arrastradas y s a cada del sistema. Esta forma de eliminar materia en suspensión será adecuada en los casos en los que las partículas tengan una densidad inferior o muy parecida a la del agua, así como en el caso de emulsio nes, es decir, una dispersión de gotas de un líquido inmiscible, como en el caso de aceites y grasas. Ene ste caso las burbujas de aire ayudan a flotar más rápidamente estas gotas, dado que generalmente la de nsidad de estos líquidos es menor que la del agua (Benito-Moreno, 2012).

Precipitación: Consiste en la eliminación de una sustancia disuelta indeseable, por adición de un re activo que forme un compuesto insoluble con el mismo, facilitando así su eliminación por cualquier a delos métodos descritos en la eliminación de la materia en suspensión (Kaifer, 2006).

1.4.2. Tecnologías emergentes

Tecnologías destructivas:

Incineración: Consiste en la oxidación térmica completa del residuo en fase gaseosa y a temperatur a elevada. Es un método útil únicamente cuando se trata de pequeñas cantidades de aguas con una con centración elevada de contaminantes oxidables. En caso contrario, los costos de operación asociado sal a necesidad de utilizar un combustible auxiliar, se vuelven excesivos. Aunque los costos de inmo vilizados son elevados, la tecnología está bien establecida. Puede ser una buena elección tecnológica cuando se utiliza en combinación con una operación de separación previa que concentre el contamin ante, por ejemplo en una ultrafiltración. Aun así, en el tratamiento de efluentes líquidos resulta un atécni cacostosa además de impopular (García-Román, 2010).

Además, aparecen las tecnologías destructivas mediante la oxidación química, entre ellas:

Oxidación húmeda catalítica (WAO): La oxidación húmeda es un proceso clásico de tratamie nto que se ha aplicado desde hace más de cincuenta años y en el cual la materia orgánica, soluble en su spensión, se oxida con oxígeno disuelto procedente de aire o corrientes gaseosas enriquecidas en oxí

CAPÍTULO I. Tecnologías de recuperación de sosa gastada

geno. La química del proceso transcurre por vía radicalaria, de forma que son los radicales formados a partir del oxígeno, los que reaccionan con la materia orgánica. Por este motivo, la oxidación húmeda, tanto catalítica como monocatalítica, se incluye a veces entre los procesos avanzados de oxidación, cuya característica definitoria es la implicación de radicales hidroxilos como agentes oxidantes indirectos. Aquí se ha reservado, sin embargo, la denominación de avanzados para los procesos basados específicamente en la promoción de radicales hidroxilos. Los demás, que incluyen hidroxilos entre las especies oxidantes, pero cuyo diseño no está determinado por su generación, se han clasificado como procesos de oxidación directa. Una característica esencial de los procesos de oxidación húmeda no catalítica es la formación de ácidos carboxílicos como productos finales no mineralizables y que esencialmente corresponden al ácido fórmico, acético y oxálico. La proporción de estos compuestos es variable en función de los parámetros de diseño del proceso, pero típicamente representan el 5–10% del carbono orgánico total (*Total Organic Carbon* (TOC)) del efluente de partida. Puesto que se trata de compuestos biodegradables, es posible limitar la extensión de la oxidación teniendo en cuenta que se trata de compuestos que no presentan problemas de toxicidad de depuradoras. Si, por el contrario, las concentraciones de contaminantes son bajas y no es posible utilizar la oxidación como pretratamiento antes de un sistema de depuración biológica, es necesario utilizar catalizadores con el fin de evitar temperaturas de proceso prohibitivas.

La limpieza hidrotérmica o WAO es un proceso de alta temperatura para la oxidación de materias que se resuelven o suspenden en agua con oxígeno (Waqar, 2010). En otras palabras, WAO es el proceso de oxidación de productos orgánicos en presencia de agua. Teóricamente, cada sustancia que puede arder puede oxidarse húmeda en agua. El cáustico gastado tiene una alta DQO. Esto no es aceptado en la planta de purificación biológica de agua. El sistema de oxidación por aire húmedo oxida los sulfuros y mercaptanos para reducir la DQO del cáustico gastado. Después de limpiar con WAO, las aguas residuales tienen una DQO más baja y pueden ser tratadas en la planta de refinamiento biológico (Carlos, 2000).

Las reacciones de oxidación se realizan a temperaturas elevadas que requieren un sistema presurizado para controlar evaporación. La tecnología WAO cuando se utiliza para el tratamiento de la sosa gastada se puede dividir en tres categorías basadas en la temperatura que se utiliza para realizar las oxidaciones (Kumfer, 2010; "Spent_caustic,").

CAPÍTULO I. Tecnologías de recuperación de sosa gastada

- WAO a baja temperatura: normalmente se realiza a 110-120 ° C y (25 a 100 psig).
- WAO de temperatura media: generalmente se realiza a 200-220 ° C y (300 a 600 psig).
- WAO de alta temperatura: normalmente se realiza a 240-260 ° C y (700 a 1100 psig)

El WAO de baja temperatura es históricamente utilizado para el tratamiento de sulfuros reactivos en cáusticos usados, mientras que WAO de temperatura media y alta se ha utilizado para la limpieza completa de sulfuros y mercaptanos y también para el tratamiento de componentes orgánicos como como ácidos cresílicos y ácidos nafténicos(Sayedín, 2018).

El rendimiento de la oxidación, medido como porcentaje de demanda química de oxígeno oscila entre el 75% y el 90%. La oxidación húmeda se puede aplicar en corrientes cuyo contenido en materia oxidable oscile entre 500 y 15000 mg/l de demanda química de oxígeno y se vuelve auto-térmica para valores de demanda química de oxígeno superiores a 20 g/l (García-Román, 2010).

Oxidación húmeda catalítica (CWAO): En casos en los que sea necesario alcanzar un grado de mineralización alta, el proceso de oxidación húmeda se puede llevar a cabo en presencia de catalizadores con el fin de acelerar la velocidad de la reacción de degradación de los compuestos orgánicos. La oxidación húmeda catalítica (CWAO) es capaz de mineralizar prácticamente la totalidad de los contaminantes orgánicos junto con compuestos inorgánicos, tales como cianuros y amoníaco, como la oxidación húmeda puede utilizar aire u oxígeno como agente oxidante. El catalizador hace posible la operación en condiciones de temperatura y presión más moderadas que las de la oxidación húmeda no catalítica y, por tanto, mejora el balance económico del proceso. Los catalizadores suelen ser metales u óxidos metálicos soportados, pero también se han estudiado otras sustancias, tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos. La oxidación húmeda catalítica permite llevar a cabo la oxidación de compuestos orgánicos en agua a presión moderada (en cualquier caso superior a la presión de vapor del agua y en general en el rango de 15-50 bar) y a una temperatura comprendida entre 120 ° C y 250 ° C, que es función esencialmente del tipo de catalizador. La eficacia del proceso en cuanto a la reducción de DQO puede oscilar entre el 75% y el 99%, el catalizador permite alcanzar grados de oxidación elevados o trabajar con menores tiempos de residencia a eficacia reducida, un equilibrio que decide el tipo de contaminante para eliminar. La ox

CAPÍTULO I. Tecnologías de recuperación de sosa gastada

idación húmeda catalítica está particularmente indicada en el caso de efluentes concentrados (DQO > 10000 mg/l, para los cuales el proceso no requiere aporte externo de energía) o que contengan compuestos no biodegradables o tóxicos para los sistemas biológicos de depuración. El proceso no es eficaz económicamente frente a los procesos avanzados de oxidación en el caso de efluentes con baja carga orgánica (DQO < 5000 mg/l) (García-Román, 2010).

Oxidación húmeda supercrítica (SWAO): En los procesos de oxidación húmeda mencionados hasta ahora el oxidante primario debe atravesar la interfase gas-líquido. Esto impone limitaciones al diseño de reactores puesto que debe tenerse en cuenta una posible limitación a la velocidad de transferencia de materia. Si se basa en el punto crítico del agua (647,096 K, y 22,064 MPa) desaparece la diferencia entre fases a la vez que los coeficientes de transporte alcanzan valores elevados, lo que permite operar con velocidades de oxidación elevadas. De esta forma, los compuestos orgánicos tóxicos y refractarios a la oxidación pueden degradarse con gran eficacia a temperaturas comprendidas entre 400 y 650°C con tiempos de residencia muy pequeños (30-90s). Además, el proceso permite tratar efluentes con contaminantes muy diversos, incluyendo metales, que son transformados en sus óxidos (Varela-Reyes, 2013).

El tratamiento de efluente cáustico consta de tres etapas de proceso:

- Tratamiento de oxidación. Se lleva a cabo la oxidación de los sulfuros y mercapturos contenidos en la sosa gastada.
- Tratamiento de filtración de la sosa oxidada.
- Tratamiento de neutralización de la sosa oxidada

1.5. Sulfato de Sodio

Una de las sustancias obtenidas en el tratamiento de la sosa gastada es el sulfato de sodio. El sulfato de sodio es una sal inorgánica cuya fórmula química es Na_2SO_4 . Consiste de un sólido de color blanco, presente bajo tres formas: anhidro, el heptahidrato (de escasa existencia) y el decahidrato (el cual se conoce como sal de Glauber); este último es la forma más abundante del sulfato de sodio. La fórmula Na_2SO_4 indica de una vez que en los cristales de las soluciones Na^+ y SO_4^{2-} se hallan en una relación 1:2; es decir, que por cada dos cationes Na^+ hay un anión SO_4^{2-} interaccionando con ellos mediante atracción electrostática.

A pesar de ser una sal de apariencia simple, su descripción estructuralmente es compleja. Presenta po

CAPÍTULO I. Tecnologías de recuperación de sosa gastada

limorfismo, teniendo hasta cinco fases cristalinas: I, II, III, IV y V, cuyas temperaturas de transición son 180, 200, 228, 235 y 883°C, respectivamente.

Mientras, la estructura cristalina monoclínica de su hidrato más importante, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, es más simple. En ella prácticamente son las moléculas de agua que interactúan y se coordinan con el Na^+ en los octaedros $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6^+$, con los SO_4^{2-} apenas aportando estabilidad suficiente al cristal para que exista en fase sólida. No obstante, su punto de fusión (32,38°C) mucho menor al del anhídrido (884°C) demuestra que las moléculas de agua suspendidas de hidrógeno debilitan las interacciones iónicas, más fuertes, en el Na_2SO_4 (Bolívar, 2015).

Tabla 1.1. Propiedades del sulfato de sodio.

Fórmula	Na_2SO_4
Masa molar	142,04 g/mol
Punto de fusión	884°C (anhídrido)
Punto de ebullición	1429°C (anhídrido)
Densidad	2,70 g/ml
Solubilidad en agua	4,76 g/100 ml (0°C)
	13,9 g/100 ml (20°C)
	42,7 g/100 ml (100°C)

Fuente: Elaboración propia

1.5.1. Usos de Sulfato de Sodio

Industria del papel

El sulfato de sodio se utiliza en la fabricación de pulpa de papel. Se usa en la elaboración de papel Kraft, el cual no contiene lignina, sino que se somete al proceso de blanqueamiento, razón que le confiere gran resistencia. Además, se emplea en la fabricación del cartón (Bolívar, 2015).

Detergentes

Se usa como material de relleno de detergentes sintéticos para uso en el hogar, agregándose al detergente para reducir la tensión superficial (Mejía Giordano, 2013).

Vidrios

Se emplea en la fabricación de vidrio para reducir o eliminar la presencia de burbujas pequeñas de aire en el vidrio fundido. Adicionalmente, elimina la formación de escoria durante el proceso de refinado del vidrio fundido.

Industria textil

CAPÍTULO I. Tecnologías de recuperación de sosa gastada

El sulfato de sodio se emplea como mordiente, ya que facilita la interacción de los tintes con las fibras de las telas. El sulfato de sodio decahidratado se emplea en la prueba de tinte. Además, se utiliza como diluyente de tintes y agente auxiliar de la impresión de tintes; tales como tintes directos, tintes de azufre y otros agentes que favorecen la tinción del algodón. También se usa como agente que retarda los tintes directos de la seda (Bolívar, 2015).

Medicina

El sulfato de sodio decahidratado se utiliza como laxante, ya que es poco absorbido en el intestino, y por lo tanto permanece en la luz de este provocando un aumento de volumen. Esto estimula el incremento en las contracciones peristálticas las cuales inducen la expulsión del contenido intestinal. Es un antídoto para controlar las intoxicaciones con sales de bario y de plomo. La sal de Glauber es eficaz para la eliminación de ciertos medicamentos ingeridos en exceso; por ejemplo, el paracetamol (acetaminofen). Además, se emplea para suministrar electrolitos deficientes con presencia en soluciones isoosmóticas (INFOMED).

Agente de secado

El sulfato de sodio por ser un reactivo inerte, se emplea para la eliminación de aguas de soluciones de compuestos orgánicos (Ponjuan).

Madera

Se usa con frecuencia, en los EE. UU en el proceso de Kraft para la fabricación de pulpa de madera. Los compuestos orgánicos presentes en el licor negro en este proceso son quemados para producir el calor necesario para conducir la reducción de sulfato de sodio a sulfuro de sodio (Ponjuan).

Almacenamiento de calor

La sal de Glauber, en su forma decahidrato, también se ha propuesto para estos procedimientos con la finalidad de aprovechar sus inusuales propiedades de solubilidad y el alto calor de cristalización ($78,2 \text{ kJ/mol}$) (Mejía Giordano, 2013).

Otros usos

A menor escala, existen aplicaciones donde se incluye este mineral. Por ejemplo, en el proceso de fabricación de ventanas de vidrio templado, en ambientes de alfombras, fabricación de almidón y como aditivo para la alimentación del ganado.

Materia prima

CAPÍTULO I. Tecnologías de recuperación de sosa gastada

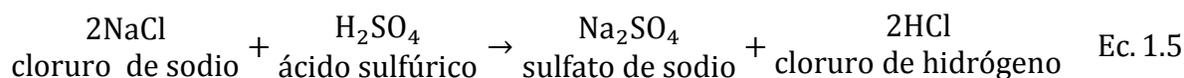
El sulfato de sodio se utiliza como materia prima para la producción de numerosas sustancias, entre ellas: sulfuro de sodio, carbonato de sodio y sulfato de amonio (Mejía Giordano, 2013).

1.6. Proceso Leblanc

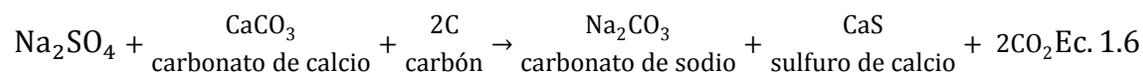
En 1800 la única fuente natural de sosa era el *kelp* (algamarina). Se importaba álcali, de América en la forma de cenizas de madera (potasa) o de España a través de cenizas de la planta “barrilla” (una planta que contiene el 25% de álcali) o de mineral de sosa en Egipto, todo muy costoso debido a los altos costos de transporte. Lo que hacían necesario un proceso industrial de fabricación.

El proceso Leblanc fue uno de los primeros procesos industriales para la producción de cenizas de sosa (carbonato sódico) utilizado durante todo el siglo XIX, llamado así por su inventor, Nicolas Leblanc. Consta de dos etapas: producción de sulfato de sodio a partir de cloruro de sodio, seguida de reacción del sulfato de sodio con carbón y carbonato de calcio para producir carbonato de sodio (Zubizarreta Enríquez, 2008).

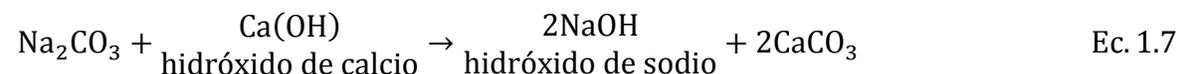
Este es un proceso discontinuo en el cual se somete el cloruro de sodio a una serie de tratamientos, para eventualmente producir carbonato de sodio. En la primera etapa, el cloruro de sodio se calienta con ácido sulfúrico para producir sulfato de sodio (llamado tortadesal) y gas cloruro de hidrógeno de acuerdo con la ecuación química.



En la segunda etapa se mezcla la tortadesal con piedra caliza (carbonato cálcico) triturada y carbón, y se calienta. En la reacción química subsiguiente, el carbón (carbono) se oxida a dióxido de carbono (CO_2), reduciendo el sulfato a sulfuro y dejando tras de sí una mezcla sólida de carbonato de sodio y sulfuro de calcio, llamada ceniza negra.



Debido a que el carbonato de sodio es soluble en agua, pero no lo es el carbonato de calcio ni el sulfuro de calcio, el carbonato de sodio se separa entonces de la ceniza negra mediante el lavado con agua. Luego se separa el Na_2CO_3 se hace reaccionar con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Carbonato de Calcio

El carbonato de calcio es un compuesto químico, de fórmula CaCO_3 . Se trata de un compuesto ternario, que entra dentro de la categoría de las oxosales. Es una sustancia muy abundante en la naturaleza, formando rocas, como componente principal, en todas partes del mundo y es el principal componente de conchas y esqueletos de muchos organismos (p.ej. moluscos, corales) o de las cáscaras de huevo. Es la causa principal de la rigidez. En medicina se utiliza habitualmente como suplemento de calcio, como antiácido y agente adsorbente. Es fundamental en la producción de vidrio y cemento, entre otros productos (Miranda, 2018).

Es el componente principal de los siguientes minerales y rocas:

- Calcita
- Aragonito
- Caliza
- Travertino
- Mármol

Hidróxido de Calcio

El hidróxido de calcio o cal hidratada con fórmula $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se obtiene, de manera natural, por hidratación del óxido de calcio (**cal viva**) en un equipo denominado hidratadores.

También se puede obtener, como subproducto procedente de residuos cálcicos de procesos de fabricación de diversas sustancias, por precipitación de la mezcla de una solución de cloruro de calcio con una hidróxido de sodio o haciendo reaccionar carburo de calcio con agua. En este último caso, durante el proceso se libera acetileno, que se aprovecha para las lámparas o equipos de soldadura autógena u oxiacetilénica que funcionan con dichas gomas.

Si se calienta a 512°C , el hidróxido de calcio se descompone en óxido de calcio y agua. La solución de hidróxido de calcio en agua es una base fuerte que reacciona violentamente con ácidos y ataca a varios metales. Se enturbia en presencia de dióxido de carbono por la precipitación de carbonato de calcio (calcinor, 2017).

1.7. Importancia del escalado de laboratorio

El escalado de procesos es una de las tareas más importantes tanto durante el diseño de la planta como durante su operación normal. En el primer caso, algunos resultados de

producción sólo se conocen a pequeña escala, pero se debe diseñar el proceso a gran escala para que la producción sea rentable. En el segundo caso, ya la planta está construida, pero se deben escalar las condiciones de operación de un nuevo producto que ha sido probado con éxito a pequeña escala, pero que para que sea rentable debe producirse en mayores cantidades. Tradicionalmente se ha realizado el escalado de procesos basándose en la perspectiva del análisis dimensional, en la semejanza geométrica, en las relaciones empíricas a partir de un conjunto de datos y, por último, en modelos con apoyo de relaciones empíricas.

Resulta imprescindible el análisis detallado de las características del proceso que se pretende desarrollar y del nivel de conocimientos que se tiene sobre el mismo, para poder decidir las etapas que hay que acometer y planificarlas adecuadamente, de forma tal que se emplee el mínimo de recursos y se culmine en el menor tiempo posible (Gonzalez Castellano, 2018).

1.7.1. Escala de laboratorio

El laboratorio constituye la unidad primaria de investigación en la que quedan determinadas las metodologías de síntesis o procesamiento y se establecen las condiciones bajo las cuales se obtienen los mejores resultados. El laboratorio confirma o rechaza las hipótesis obtenidas del conocimiento previo y de la literatura y se obtienen datos que contribuyen a enriquecer la información sistematizada, que constituye la base para el trabajo a escala de banco y/o planta piloto. Además se obtiene información para la realización de evaluaciones económicas preliminares y se determinan diversas propiedades físico-químicas, necesarias para los cálculos ingenieriles y la formulación y comprobación de modelos matemáticos. Los objetivos Principales de esta etapa son la obtención, recuperación y purificación de los productos de interés, así como el análisis y caracterización de los mismos.

Además, en el caso de la Síntesis Química se definen otros objetivos como:

1. Conocer la influencia de las variables macroscópicas (composición, temperatura, pH, etc.) en el rendimiento u otro parámetro que caracterice la eficiencia del sistema.
2. Optimización de la síntesis a ese nivel.
3. Conocimiento de la cinética, incluyendo la construcción de modelos matemáticos.
4. Propiedades físicas y químicas del nuevo producto.

5. Influencia de los reactivos empleados en los cambios de escala.
6. Caracterización de los subproductos y residuales.
7. Evaluación económica preliminar

En la mayoría de los casos el escalado de un producto o proceso desde el nivel de laboratorio hasta el nivel industrial (scale-up), sea realmente precedido por el proceso de escalado desde el equipo industrial supuesto hasta el laboratorio (scale-down), lo que demuestra que estos dos procesos no son más que etapas de un único e integral proceso de escalado.

Para la realización de ese proceso se utilizan fundamentalmente el método basado en el principio de semejanza.

El Principio de Semejanza se aplica a los sistemas en los cuales se emplean modelos homólogos, o sea aquellos modelos que sólo se diferencian del prototipo en el tamaño o escala (Gonzalez Castellano, 2018).

1.7.2. El Principio de Semejanza

En el campo de la Ingeniería Química, las aplicaciones prácticas iniciales se dirigieron a la correlación del rendimiento de mezcladores de propelas, paletas y turbinas, semejantes geométricamente y se extendieron posteriormente a otros campos más complejos hasta llegar al desarrollo y aplicación de la semejanza química para el escalado de los reactores químicos

Para la aplicación del principio, se parte de considerar que los objetos materiales y los sistemas físicos en general, se caracterizan por tres cualidades: tamaño, forma y composición, las cuales son variables independientes. Esto quiere decir que dos objetos pueden diferir en tamaño teniendo la misma composición química y forma o pueden ser iguales en forma pero tener diferentes tamaños y estar compuestos de materiales diferentes.

Los cuatro tipos de semejanza más importantes en las aplicaciones de Ingeniería Química y Bioquímica

1- Semejanza geométrica (dimensiones proporcionales)

2- Semejanza mecánica:

CAPÍTULO I. Tecnologías de recuperación de sosa gastada

- a) Semejanza estática (deformaciones proporcionales)
- b) Semejanza cinemática (tiempos proporcionales)
- c) Semejanza dinámica (fuerzas proporcionales)

3- Semejanza térmica (temperaturas proporcionales)

4- Semejanza química (concentraciones proporcionales)

Conclusiones parciales del Capítulo I

1. La presencia de sosa gastada en el flujo de la refinera presenta grandes problemas para los ecosistemas costeros de la bahía de Cienfuegos.
2. El tratamiento de las sosas gastadas se realiza por diferentes tecnologías; sin embargo, la oxidación húmeda por la eficiencia demostrada en otras refineras y por la posibilidad de posterior tratamiento del efluente ha sido seleccionada para el presente estudio.
3. El sulfato de sodio presenta diversas aplicaciones en la industria y mediante el proceso de Leblanc puede obtenerse sosa cáustica.

CAPÍTULOU



CAPÍTULO II: OPERACIONES UNITARIAS DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE SOSA GASTADA

2.1. Descripción del proceso

El proceso de tratamiento de la sosa gastada se muestra en la Figura 1.1, el cual se describe a continuación:

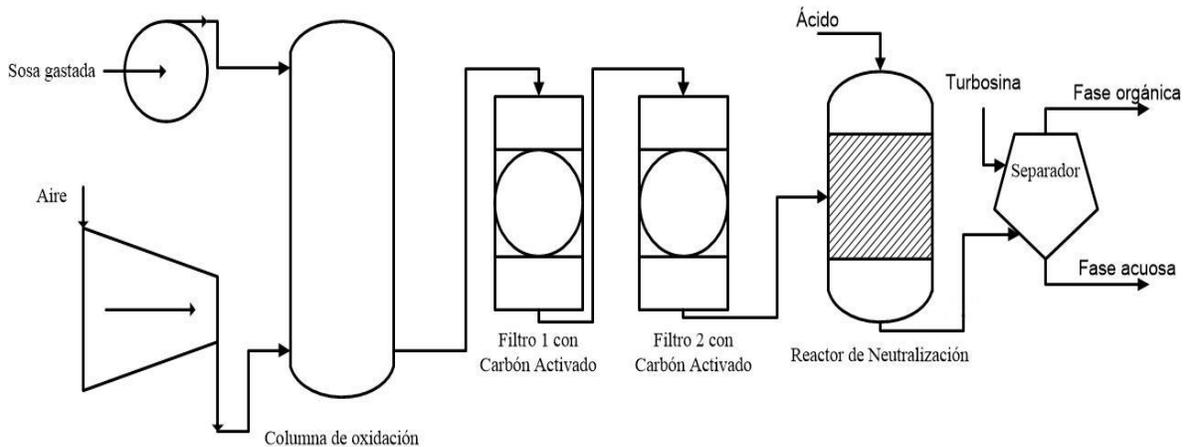


Fig. 1.1. Tratamiento propuesto de sosa gastada mediante la oxidación húmeda. **Fuente.** Elaboración propia.

2.1.1. Tratamiento de oxidación

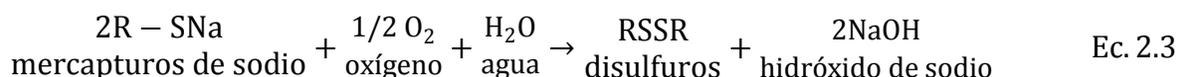
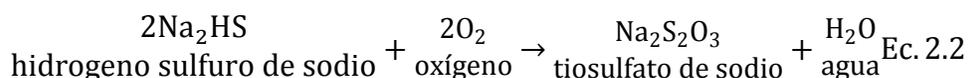
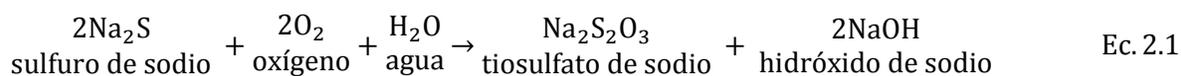
La corriente de sosa gastada con una temperatura máxima de 38 °C se mezcla con una corriente de aire proveniente de un paquete de aire para oxidación en donde se logra un contacto íntimo de sosa gastada – aire, luego esta mezcla a dos fases (líquido - aire) se al intercambiador carga – efluente de la torre de oxidación en donde se calienta la alimentación hasta los 55 °C intercambiando calor con la corriente de salida de domos de la torre de oxidación.

A la salida de la corriente de sosa gastada del intercambiador se hace una inyección de vapor de media para elevar la temperatura de 55 °C a hasta 60 °C la cual es la temperatura de entrada al fondo de la torre, ya que aun cuando potencialmente por carga térmica la corriente de domos de la torre puede transferir calor suficiente para obtener esta temperatura, se prefiere transferir una parte del calor por medio de la inyección de vapor ya que esta temperatura de entrada es crítica para que se lleve a cabo la conversión deseada de los sulfuros y mercapturos en la torre (San Nicolas de los Garza, 2003).

CAPÍTULO II. Operaciones unitarias del proceso de recuperación de sosa gastada:

Las reacciones de oxidación de sulfuros y mercapturos son de naturaleza exotérmica. Por lo que se presentara en el sistema un considerable aumento de temperatura a medida que progresen las reacciones de oxidación, por lo que el control de esta variable se hace particularmente importante para lograr que se opere con una eficiencia adecuada (Estela Raffino, 2020b).

Las reacciones de oxidación que se llevan a cabo en esta etapa del tratamiento son las siguientes:



El producto oxidado sale por el domo de la torre y se enfría en el intercambiador carga-efluente de la torre de oxidación.

2.1.2. Tratamiento de filtración

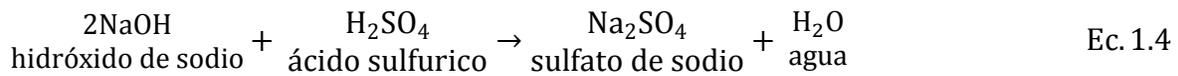
Las sosa oxidadas provenientes de la torre de oxidación se hacen circular por dos filtros de carbón activado conectados en serie donde se retienen los disulfuros formados en la reacción de oxidación eliminando por completo todos los componentes peligrosos de la sosa gastada y el desagradable olor (Estela Raffino, 2020a).

2.1.3. Tratamiento de neutralización

Antes de la neutralización, la sosa gastada debe ser oxidada para minimizar la DQO de las aguas residuales finales. El control del pH en la etapa de neutralización es crítico porque la metalurgia no está diseñada para operaciones con pH bajo (por debajo de 6). También es importante minimizar la producción de gases como H₂S a partir de Na₂S y CO restantes, a partir del carbonato de sodio. Cualquier mercaptano liberado en el neutralizador también dará como resultado una solución de salmuera muy olorosa (Sayedin, 2018). El ácido sulfúrico (98%) y el ácido clorhídrico son adecuados. Esto da como resultado la liberación de sulfuros y mercaptanos como gases ácidos y ácidos nafténicos para formar una capa de aceite (Sayedin, 2018).

La neutralización se realiza en proporciones 1 a 1 es decir que por cada

1 m³ de sosa tratada se agrega 1 m³ de solución de ácido sulfúrico. La reacción de neutralización es:



2.2. Características de las sustancias

Las sosa gastada residual proveniente de algunos procesos de la refinación está compuesta por sulfuros, mercaptanos, fenoles, compuestos nafténicos, y ácidos orgánicos.

2.2.1. Sulfuros (H₂S)

El sulfuro de hidrógeno es un gas incoloro, inflamable, con olor a huevo podrido, de sabor dulce y perceptible a concentraciones de 0,002 mg/l. Sin embargo, en concentraciones mayores de 500 ppm afecta la capacidad de percepción del nervio olfativo y con ello, impide su detección a través de este sentido, haciéndolo más peligroso. Se encuentra en los gases provenientes de volcanes, manantiales sulfurosos y agua estancada. Estos gases más densos que el aire y arden en el conflagra azul pálido. Los cilindros y tanques sometidos a fuego pueden romperse violentamente y salir como cohetes, si se da la válvula. Es soluble en agua, sin embargo estas disoluciones no son estables pues absorben oxígeno, con lo que se forma azufre elemental y las disoluciones se enturbian. Esto puede prevenirse con el uso de disoluciones 50/50 (V/V) de glicerol y agua, retardándose, de esta manera, la formación de azufre. Es muy tóxico por lo que una exposición prolongada a este gas puede generar efectos adversos a la salud (Mexichem, 2010).

- **Propiedades físicas y termodinámicas**

Punto de fusión: -85,49°C

Punto de ebullición: -60,33°C

Temperatura de autoignición en el aire: 260°C.

- **Riesgos a la salud**

Este producto es extremadamente tóxico y causa de una gran cantidad de muertes, no sólo en áreas de trabajo, sino también en áreas de acumulación natural como cisternas o drenajes. Actúa directamente sobre el sistema nervioso central, provocando parálisis de centros respiratorios, debido a que se une a la hemoglobina de una forma similar a los cianuros. Es a través de los torrentes sanguíneos que reacciona con las enzimas, lo que provoca inhibición de la respiración celular, parálisis pulmonar y muerte (Mexichem, 2010).

- **Inhalación**

Si la exposición es a baja concentración por pocas horas, los síntomas son: dolor de cabeza, náusea, pérdida de peso y otros síntomas debidos a daños cerebrales. A concentraciones entre 50 y 500 ppm, el sulfuro de hidrógeno actúa primero como irritante respiratorio. Una exposición prolongada a concentraciones mayores de 250 ppm, por ejemplo, causa edema pulmonar y neumonitis bronquial (Mexic hem, 2010).

2.2.2. Mercaptanos (RSH)

Los mercaptanos o tioles son una familia de compuestos de azufre extensa, análogos a los alcoholes y éteres. Su fórmula general es RSH y su aspecto depende de la cantidad de átomos de carbono que existan en su molécula, así el metilmercaptano es un gas incoloro, mientras que el dodecatisol es un líquido incoloro o amarillopálido. El olor característico de todos los mercaptanos a orina que ha permanecido guardado por mucho tiempo (ATSDR, 1999).

- **Peligros químicos**

Las sustancias se descomponen al producir gases altamente tóxicos, conteniendo dióxido de azufre. Reaccionan violentamente con oxidantes fuertes y metales alcalinos.

- **Riesgo de inhalación**

Al producirse una pérdida de gas, se alcanzan muy rápidamente una concentración nociva de este en el aire (ATSDR, 1992).

- **Efectos de exposición de corta duración**

Las sustancias irritan los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La inhalación del gas puede originar edema pulmonar. La evaporación rápida del líquido puede producir congelación. Puede causar efectos en el sistema nervioso central, dando lugar a fallos respiratorios. La exposición a altas concentraciones puede producir la muerte. Se recomienda vigilancia médica (ATSDR, 1992).

- **Efectos de exposición prolongada o repetida**

El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis o sensibilización de la piel.

2.2.3. Fenoles

Los compuestos fenólicos son compuestos orgánicos en cuyas estructuras moleculares contienen al menos un grupo **fenol**, un anillo aromático unido a un grupo hidroxilo. Estos son compuestos altamente

ntetóxicos para las especies acuáticas y que no pueden ser degradados biológicamente (Cuero Diaz, 2010).

- **Propiedades físico-químicas**

Olor: Característico.

Punto de ebullición: 182°C

Punto de fusión: 43°C

Peso molecular: 94,1 kg/kmol

- **Peligros físicos**

El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante (Cuero Diaz, 2010).

- **Peligros químicos**

Puede explotar por calentamiento intenso por encima de 78°C. La disolución en agua es un ácido débil. Reacciona con oxidantes, originando peligro de incendio y explosión (L.J, 2010).

- **Información toxicológica**

El vapor de la sustancia es corrosivo para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La inhalación del vapor de la sustancia puede originar edema pulmonar. La sustancia puede causar efectos en el sistema nervioso central, el corazón y el riñón, dando lugar a convulsiones, alteraciones cardíacas, fallo respiratorio, colapso y coma.

La exposición puede causar la muerte. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. Se recomienda vigilancia médica. El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. La sustancia puede afectar al hígado y al riñón (L.J, 2010).

2.2.4. Compuestos nafténicos

Los naftenos o compuestos alifáticos saturados (cicloalcanos) tienen una composición C_nH_{2n} y están formados por anillos simples, cadenas cerradas de enlaces de carbono. Son estables y relativamente insolubles en agua. Su temperatura de ebullición suele estar entre 10 y 20°C por encima del alcanos correspondiente (el mismo número de carbonos) (Salaya, 2017).

2.2.5. Ácidos orgánicos y derivados

Estos se caracterizan por tener olores picantes, rancios y penetrantes que pueden llegar a ser muy desagradables y si son ácidos pueden quemar la piel o donde fue afectado directamente por estos ácidos que, aunque puede empezar a ser muy leve puede llegar a causar un gran daño como es el sistema respiratorio; dentro de estos ácidos se encuentran el acetaldehído, ácido butírico y el acrilato; compuestos solubles en agua. Presentan puntos de ebullición altos y se elevan conforme aumenta el número de átomos de carbono (Cordoba, 2014).

2.3. Operaciones unitarias que intervienen en el proceso

2.3.1. Oxidación

Se denominan comúnmente oxidación a las reacciones químicas en las que el oxígeno se junta con otras sustancias, formando moléculas llamadas óxidos. Esto es particularmente frecuente en el mundo de los metales, aunque para nada exclusivo de ellos, y en términos químicos se entiende como la pérdida de electrones de un átomo, aumentando su carga positiva (Estela Raffino, 2020b).

Claro está, la mayoría de los casos de oxidación involucran al oxígeno, pero también puede darse en ausencia de éste. Y de manera semejante, la oxidación y la reducción siempre se dan juntas y en simultáneo.

En ellos participan siempre dos elementos que intercambian electrones:

El agente oxidante: El elemento químico que acepta los electrones transferidos, es decir, que los recibe y aumenta su carga negativa. A eso se le denomina como tener un estado de oxidación inferior, o, en otras palabras, ser reducido.

El agente reductor: El elemento químico que cede o pierde los electrones transferidos, aumentando su carga positiva. A eso se le llama tener un estado de oxidación mayor, o en otras palabras, ser oxidado.

Entonces, el agente oxidante es reducido por el agente reductor, al pasar que el agente reductor se oxida por el agente oxidante. De este modo tenemos que oxidarse es perder electrones, mientras que reducirse es ganar electrones (Estela Raffino, 2020b).

Existen dos tipos conocidos de oxidación:

CAPÍTULO II. Operaciones unitarias del proceso de recuperación de sosa gastada:

Oxidación lenta: Aquella que se produce por causa del oxígeno contenido en el aire o en el agua, esa que hace que los metales pierdan brillo y sufran corrosión al estar expuestos demasiado tiempo al ambiente.

Oxidación rápida: Aquella que ocurre en reacciones químicas violentas como la combustión, generalmente exotérmicas (liberan energía en forma de calor), y se produce fundamentalmente en elementos orgánicos (con contenido de carbono e hidrógeno) (Fuentes Alarcón, 2013).

En un sistema WAO convencional, la alimentación a una presión más alta se bombea al sistema. La corriente de alimentación se precalienta con aguas residuales salientes del reactor en un intercambiador de calor y mezclado con aire comprimido. La corriente de alimentación también puede ser calentada antes de que ingrese al reactor. El flujo de fluido caliente se mantiene en un reactor durante una hora de residencia a 200 ° C, sin ningún catalizador. Las reacciones ocurren en fase líquida y el oxígeno se debe mover a la fase líquida de la fase gaseosa para hacer la reacción. Se suministra un exceso de aire para lograr la conversión adecuada. Los compuestos de sulfuro se oxidan parcialmente para formar tiosulfato, además la oxidación crea sulfato de sodio. Los materiales orgánicos presentes en la sosa gastada son oxidados relativamente. El carbono orgánico total no se ve muy afectado, pero su naturaleza cambia, lo que resulta en una DQO más baja y menores tasas de incrustación. El proceso también mejora la biodegradabilidad de los compuestos orgánicos. WAO se utiliza generalmente como una tecnología de tratamiento de residuos cuando los residuos no son propicios para incineración o tratamiento biológico. Es un proceso idealista para el pretratamiento de desechos que son problemáticos para los equipos biológicos comunes. El proceso WAO se ajusta de forma única a la oxidación de las bebidas residuales concentradas, lechadas y lodos donde el oxígeno que requiere el material orgánico es solo unos pocos porcentajes que fluyen deliberadamente por el agua (Sayedin, 2018).

El proceso CWAO es un desarrollo de la oxidación del aire húmedo, proceso (WAO)

Algunos contaminantes orgánicos e inorgánicos son oxidados en fase líquida por contacto del líquido con altas presiones y temperaturas del aire entre 120°C y 310°C. En los procesos CWAO la fase líquida y la alta presión del aire son pasadas actualmente sobre un estacionario de fondo catalítico. La presión operativa es mantenida sobre la presión de saturación del agua en las temperaturas de reacción (usu

almentesobre15-

60bar)paraquelareaccióncojalugarenlafaselíquida.Estopermitequelosprocesosdeoxidaciónprocedanconbajastemperaturasquelasrequeridasparalaincineración.Lostiemposderesidenciason desde30minhasta90min,ylademandaquímicodeoxígenotípicamentedeberíaestarseparadasobre75% hasta99%.ElefectodelacatálisisesproporcionaraaltastemperaturasunaseparacióndelaDQOquesobtenidaporWAOencondicionescomparables(sobre99%de separaciónpuedeseralcanzada),oreducireltiempoderesidencia(Suárez Delfino, 2016).

LoscompuestosorgánicosdeberíanserconvertidosenCO₂yH₂Oaaltastemperaturas;elnitrógenoyelazufreheteroatómicossónconvertidosenoxígenoyazufremolecular.Elproceso llegaaserautogénicoconnivelesdeDQOsobre10,000mg/l,enlossistemasquerequeriránenergíalexternasoloalempazar(Montañez Quesada, 2017).

2.3.2. Filtración

Sedenominafiltraciónalprocesounitariodeseparacióndesólidosensuspensiónenunlíquidomedianteunmedioporoso,queretienelossólidosypermiteelpasodellíquidoafiltrar.

Existenbásicamentedostiposdefiltración,segúnseanlas característicasdelmedioutilizadoenelproceso.Filtraciónsuperficialyfiltraciónprofunda.

Lafiltraciónsuperficialaqueseproduce sobreunasuperficiefiltrante,unúnico planoqueretiene todas laspartículasensuspensiónsobreél.Ellíquidoatravesalosporosdelmediofiltrante,quedando todas laspartículasretenidasenunlado,atrasandoeelfiltroúnicamenteellíquidoylaspartículas menoresqueeltamañodesusporos.Comoejemplo,podríamospensareneltípicofiltrodecafé,unpapeleretienelaspartículas,dejandocircularellíquido(Rosabal Vega, 1996).

Lafiltraciónprofundasecaracterizapordisponerdeunmediofiltrantecapazderetenerensusinterior laspartículas,permitiendoelpasodellíquido.Laspartículasquequedanretenidassontambiéndeun tamaño menoraltamañodelosporosdelmediofiltrante,reuniéndoseenlosintersticiosdelfiltroengruposquetienensuficientetamañoparaserretenidos.Dependiendodefactorescomolapresión,olavelocidaddefiltración,estetipodefiltraciónretendrápartículasdediferentetamaño,máspequeñas cuantomenoressonelcaudaly lapresión.Comoejemplo,lafiltraciónnaturalqueseproduceenelterreno, laspartículasquedanenelsuelo,noenlasuperficie(Deb, 1969).

CAPÍTULO II. Operaciones unitarias del proceso de recuperación de sosa gastada:

Dependiendo del material filtrante empleado, podemos distinguir diversos tipos de filtración (Rosal Vega, 1996):

- Filtrado ordinario: Aquel que se lleva a cabo con membranas o tamices cuyos agujeros son iguales o superiores a un milímetro.
- Microfiltración: La que se realiza con tamices cuyos poros oscilan entre 0,1 y 10 micrones.
- Ultrafiltración: Este proceso de filtración retiene moléculas cuyo peso supera los 103 Dalton/gmol, permitiendo separar proteínas de infectar agua con bacterias.
- Nanofiltración: La más fina de las filtraciones, capta moléculas sin carga eléctrica que tengan pesos superiores a 200 Dalton/gmol, y se aplica en la industria química para obtener sustancias específicas.

La filtración por gravedad se realiza utilizando un embudo de tipo cónico en el cual se introduce un papel de filtro preparado con pliegues, de modo que al pasar el líquido de la disolución a través de él, quedará retenido en el papel la parte sólida, pasando limpia la parte líquida.

Este tipo de filtración es de gran utilidad para casos como:

- Para la filtración de impurezas de tipo insoluble, cuando realizamos un proceso de cristalización.
- Para la filtración de un agente desecante en pleno proceso de secado.
- Para todas las filtraciones en las que se desea el sólido, pues lo que interesa es la disolución.

La filtración a presión reducida es bastante más rápida que la filtración por gravedad. Para llevar a cabo una filtración a presión reducida, es necesario realizar una conexión a una fuente de vacío para lo que es necesario conectar la bomba a un embudo tipo Büchner o una placa filtrante (Estela Raffino, 2020a).

El embudo Büchner es un embudo fabricado en cerámica cerrado por el fondo y agujereado del mismo material con la finalidad de dejar pasar el líquido que queremos filtrar. El fondo del embudo se cubre con un papel de filtro, donde quedará retenido el sólido (Cuero Diaz, 2010).

La filtración al vacío, con embudos de este tipo se utilizan en casos como:

- filtración de cristales en procesos de cristalización.
- Filtraciones de sólidos en procesos de precipitaciones.

CAPÍTULO II. Operaciones unitarias del proceso de recuperación de sosa gastada:

- Filtraciones donde nuestra intención es aislar el componente sólido, que vamos descartar en la disolución.

Para realizar una filtración de este tipo necesitamos diferentes materiales como por ejemplo, el embudo

Büchner, un filtro redondo, diferentes adaptadores y mangueras, un kit de satos, donde irá colocado el embudo anteriormente mencionado, etc.

Medios filtrantes

- Papel filtro de celulosa.
- Papel filtro de carbón activo.
- Cartuchos bobinados.
- Cartuchos Meltblown.
- Cartuchos plisados de polipropileno.

Como los filtrantes se pueden mencionar:

La Antracita es un carbón mineral de gran dureza caracterizado por su alto contenido en carbono, que puede alcanzar hasta un 95%. La forma del grano de la Antracita facilita la retención de sólidos en suspensión. Es un excelente medio de filtración para la clarificación del agua, tanto como para filtros de lecho único como para filtros de lecho mixto (Suárez López, 2014).

El Granate es un medio de alta densidad químicamente inerte. Sus propiedades químicas, dureza y durabilidad hacen del granate un medio de filtración ideal. Entre las aplicaciones del Granate destacan su empleo en la potabilización de aguas, tratamiento de aguas residuales y tratamiento de efluentes industriales. Es uno de los medios filtrantes más adecuados para filtrar efluentes corrosivos. El granate se suele utilizar como capa de soporte en filtros de lecho mixto, aunque también es apto para filtros de lecho único (Suárez López, 2014).

La arena es uno de los materiales más utilizados como medio filtrante para la filtración de agua, tanto para potabilización de aguas como para tratamiento de aguas residuales. Las partículas en suspensión que contiene el agua son retenidas durante su paso a través del lecho filtrante de arena (Cleasby, 1962).

Carbón activo es un adsorbente de alto contenido en carbón y con una elevada porosidad interna, y por lo tanto una gran superficie libre para la adsorción. Debido a su alta superficie interna, el carbón activo permite una elevada eliminación de sustancias no deseadas, teniendo en cuenta además su alta porosidad y distribución de tamaño de poro, que jugarán un papel muy importante en su aplicación. De manera genérica, los tamaños de poro menores (microporos) confieren una elevada superficie y capacidad de retención, mientras que tamaños de poro más elevados (mesoporos o macroporos) serán los necesarios para retener moléculas de mayor tamaño, como pueden ser el caso de coloides o colorantes (Garrizado, 2010).

2.3.3. Neutralización

La neutralización es la combinación de cationes de hidrógeno y de aniones hidróxido para formar moléculas de agua. Se le conoce como la reacción química formada de un ácido con una base. Las reacciones de neutralización son generalmente exotérmicas, lo que significa que desprenden energía en forma de calor.

La reacción entre un ácido y una base se llama neutralización. Cuando en la reacción participan un ácido fuerte y una base fuerte se obtiene una sal y agua. Si una de las especies es de naturaleza débil y la neutralización se produce en disolución acuosa también se obtiene una especie conjugada y agua (Ures Rodríguez, 2014).

En la neutralización de las sosa cáusticas se usan diversos ácidos, pero entre ellos los más utilizados son el ácido acético, ácido nítrico y el ácido sulfúrico.

2.3.3.1. Ácido acético

El ácido acético (también llamado ácido metilcarboxílico o ácido etanoico) puede encontrarse en forma de ion acetato. Se encuentra en el vinagre, y es el principal responsable de su sabor y olor agrios. Su fórmula es $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$).

En disolución acuosa, puede perder el protón del grupo carboxilo para dar subbase conjugada, el acetato. Su pK_a es de 4,8 a 25°C , lo cual significa que a un pH moderadamente ácido de 4,8, la mitad de sus moléculas se habrán desprendido del protón. Esto hace que sea un ácido débil y que, en concentraciones adecuadas, pueda formar disoluciones tampón con su base conjugada.

Es de interés para la química orgánica como reactivo, para la química inorgánica como ligando, y para la bioquímica como metabolito (activado como acetil-

coenzima A). También se utiliza como sustrato, en su forma activada, en reacciones catalizadas por las enzimas conocidas como acetiltransferasas y, en concreto, histona acetiltransferasas (Eckenfelder, 2000).

2.3.3.2. Ácido Nítrico

El ácido nítrico es un ácido fuerte, corrosivo y de vapores sofocantes; su forma común en la naturaleza corresponde a sales del tipo $(X(NO_3)_n)$ y a su forma ácida debido a la alta reactividad que exhibe frente a muchas sustancias. Es un líquido incoloro o amarillento, pero puede llegar a tomar coloración si se oxida o si contiene suficiente cantidad de dióxido de nitrógeno disuelto. Posee un olor irritante muy fuerte en concentraciones altas. Es completamente soluble en el agua formando un azeótropo a 69,2% de contenido de ácido. El ácido nítrico se descompone por el calentamiento formando agua, oxígeno y dióxido de nitrógeno; este comportamiento hace difícil la determinación de muchas de sus propiedades a temperaturas arriba de los 50°C. Se descompone también en presencia de alcoholes (RAMS-MARTINEZ, 2006).

Propiedades físicas

El ácido nítrico concentrado tiñe la piel humana de amarillo al contacto, debido a la presencia de grupos aromáticos presentes en la queratina de la piel.

- Punto de ebullición: 83°C
- Punto de fusión: -41,6°C

Propiedades químicas

El ácido nítrico es un agente oxidante potente; sus reacciones con compuestos como los cianuros, carburos, y polvos metálicos pueden ser explosivos. Las reacciones del ácido nítrico con muchos compuestos orgánicos, como el almidón, son violentas, la mezcla siendo hipergólica (es decir, autoinflamable). Es un oxácido fuerte: en solución acuosa se disocia completamente en iones nitrato NO_3^-

y un protón hidrógeno. Las sales del ácido nítrico (que contienen el ion nitrato) se llaman nitratos (RAMS-MARTINEZ, 2006).

2.3.3.3. Ácido sulfúrico

El ácido sulfúrico es un compuesto químico extremadamente corrosivo cuya fórmula es H_2SO_4 . Este compuesto químico que más se produce en el mundo, por eso se utiliza como uno de los tantos medid

ores de la capacidad industrial de los países. Una gran parte se emplea en la obtención de fertilizantes. También se usa para la síntesis de otros ácidos sulfatos en la industria petroquímica.

La industria que más utiliza el ácido sulfúrico es la de los fertilizantes. El nitrato amónico es un buen nitrógeno simple obtenido químicamente de la reacción del ácido nítrico sulfúrico con amoníaco.

Otras aplicaciones importantes se encuentran en la refinación del petróleo, producción de pigmentos, tratamiento del acero, extracción de metales no ferrosos, manufactura de explosivos, detergentes, plásticos y fibras (civil, 2016).

2.3.4. Proceso Leblanc

El proceso Leblanc es el primer proceso industrial que permitía obtener grandes cantidades de sodio a partir de sal. Este método dio un gran impulso a las industrias del vidrio, textil, del jabón y del papel durante el siglo XIX (Rodríguez Guarnizo).

Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso Leblanc (ecuaciones 1.5 y 1.6) se llevan a cabo por calentamiento. Las materias primas que utilizan son:

- CaCO_3 Se extrae de minas
- NaCl Se extrae de minas o del mar (salmueras)
- H_2SO_4 Se produce por oxidación de S o FeS_2
- C Se extrae de minas

Los productos del proceso Leblanc son:

- Na_2CO_3 Utilizado como tal o para fabricar NaOH , por la ecuación 1.7.
- CaS Se puede utilizar para obtener azufre (de poco valor)

Desventajas

- Gran consumo de energía en la etapa de fusión
- Proceso batch, que utiliza mucha mano de obra
- Problemas ambientales
- Liberación de HCl(g) a la atmósfera
- Desechos sólidos: $\text{CaS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{Ca(OH)}_2$

Conclusiones del Capítulo 2

CAPÍTULO II. Operaciones unitarias del proceso de recuperación de sosa gastada:

1. Las principales operaciones que se realizan en el tratamiento de la sosa gastada son la oxidación, la filtración y la neutralización.
2. Para recuperar la sosa cáustica después del tratamiento se puede utilizar el proceso de caustificación propuesto por Leblanc a partir del sulfato de sodio.
3. En el proceso de neutralización es conveniente utilizar el ácido sulfúrico pues se obtiene el sulfato de sodio lo que permite utilizar el proceso de Leblanc para recupera la sosa cáustica.

CAPÍTULO III



CAPÍTULO III: DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Diagrama heurístico del procedimiento experimental

Para la caracterización del procedimiento experimental que se llevará a cabo en esta investigación se realizó un diagrama heurístico (ver Figura 3.1) que permitirá definir los pasos a seguir.

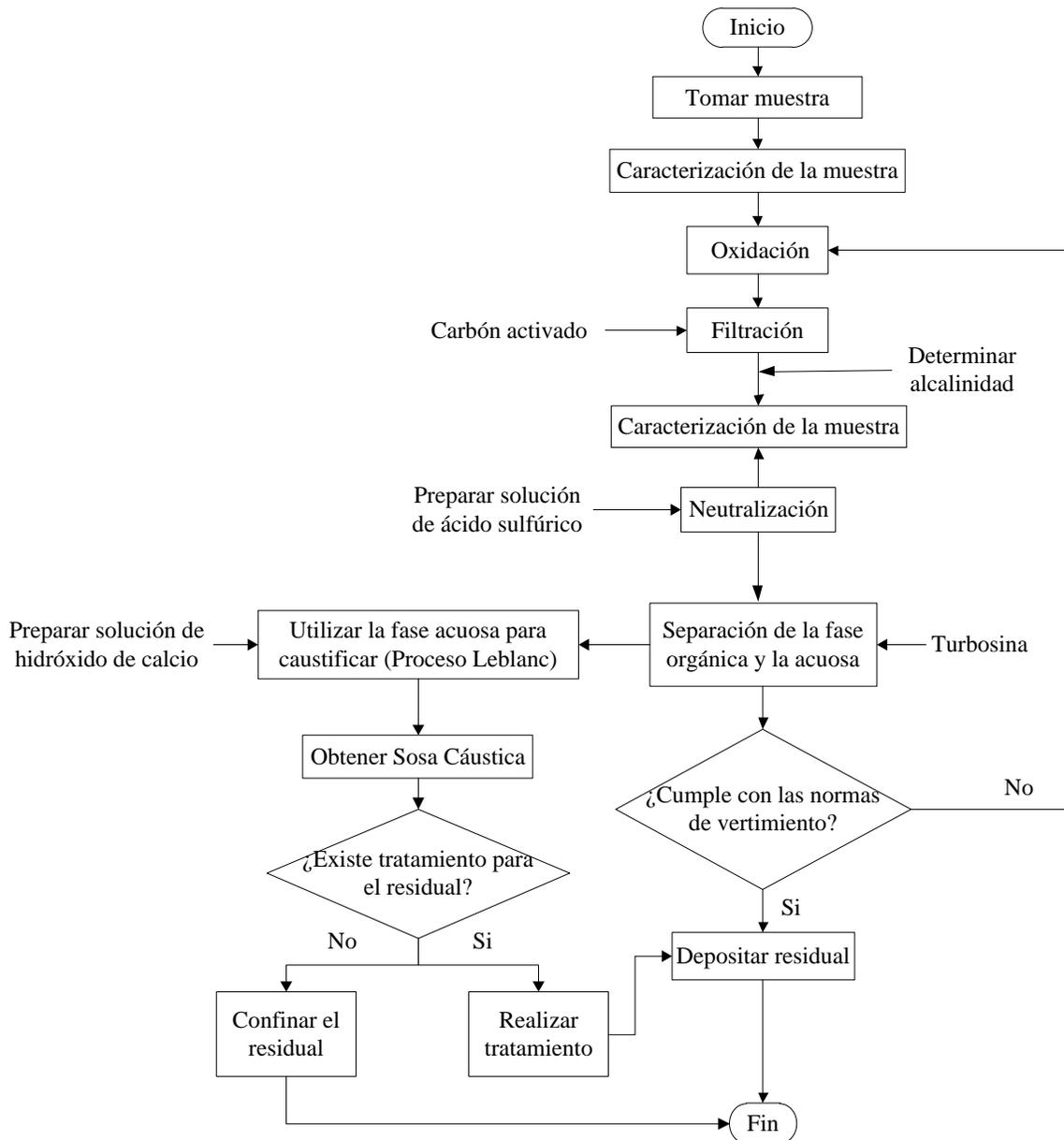


Fig. 3.1. Diagrama heurístico para el procedimiento experimental. **Fuente.** Elaboración propia

3.2.Unidad de análisis

Para la presente investigación la unidad de análisis será la sosa gastada recolectada de la unidad de almacenamiento, a la cual se le realizarán los procesos de tratamiento previos como la aireación y neutralización ácida para posteriormente aplicar el procedimiento de Leblanc para recuperar la sosa cáustica.

3.3.Población de estudio

La población de estudio constituirá muestras de sosa gastada provenientes de la Refinería Cienfuegos S.A. La sosa gastada que se produce solo proviene de las unidades de neutralización de la nafta inestable en la S-400 (Fraccionamiento de gases) y la planta de tratamiento cáustico del Jet-A1.

3.4.Selección de la muestra

Para la selección de la muestra se debe realizar los siguientes pasos:

1. Visita a la Refinería Cienfuegos S.A. para determinar en los procesos en donde se genera la sosa gastada y realizar la toma de muestra para la investigación.
2. La toma de muestra se realizó en la Planta de Tratamiento de Residuales (PTR) en una botella ámbar esterilizada a temperatura ambiente (29 °C) y transportar en frío.
3. Para la recolección y manipulación de la muestra se debe utilizar en todo momento equipo de protección personal
4. Para realizar las pruebas de laboratorio debida a la alta concentración de contaminantes es necesario realizar diluciones debido al fuerte olor que emana por los compuestos de sulfurados nos pueden dar resultados erróneos y siguiendo los métodos y ensayos ya establecidos en el laboratorio.

3.5.Desarrollo experimental

Para el desarrollo experimental de la investigación se requiere mencionar la localización del desarrollo del experimento, los materiales, equipos, reactivos, el procedimiento y metodología necesaria para utilizarla en la investigación.

3.5.1. Localización del experimento

El trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio Central de la Refinería Cienfuegos S.A. y el Departamento de Química de la Universidad de Cienfuegos “Carlos Rafael Rodríguez” conjuntamente.

3.5.2. Equipos y materiales

- Regulador de flujo de aire
- Compresor
- Bomba de vacío
- Baño de María
- Termómetro 100°C
- Embudo Büchner
- Kytasato, de 600 ml
- Matraz
- Pipetas volumétricas
- Bureta de 100 ml
- Biquero
- Erlenmeyers
- Embudos
- Tubos de ensayo
- Papel de filtro
- Soporte universal
- Pinza
- Manguera
- Embudos de separación
- Cronómetro
- Balanza analítica
- Mufla
- Crisol de platino
- Tapones
- Embudo separador

- Pera de pipeta
- Goteros

3.5.3. Reactivos

- Ácido Sulfúrico 98%
- Turbosina
- Carbonato cálcico
- Hidróxido de calcio
- Carbón activado
- Agua destilada
- Solución alcohólica de fenolftaleína
- Solución de Metil-naranja
- Solución de ácido clorhídrico 0,1N

3.5.4. Procedimiento experimental

En este experimento se oxidará la soda con aire para llevar los sulfuros y mercaptanos a disulfuros, luego se filtrará la sosa oxidada en dos filtros de carbón activo conectados en serie para eliminar los disulfuros y demás orgánicos aromáticos, para después neutralizar el efluente hasta pH neutro con ácido sulfúrico obteniendo una disolución acuosa de sulfato de sodio la cual se someterá a un proceso de caustificación mediante el proceso de Leblanc.

A la muestra utilizada en este experimento se le hará un análisis de laboratorio antes y después de la oxidación, así como luego de haberse filtrado para poder tener una caracterización de sus componentes en todo el transcurso del proceso.

3.5.4.1. Caracterización de la sosa gastada

La caracterización de la sosa gastada se realiza en el Laboratorio Central de la Refinería mediante las analíticas establecidas por esta entidad. Los principales parámetros que se tomarán en cuenta son: aspecto y color, olor, concentración de hidróxido de sodio, porcentaje de gastado, grados Baumé (°Be) y cantidad de sulfuros, mercaptanos y fenoles.

3.5.4.2. Oxidación de la sosa gastada con aire

Para la aireación de la muestra se utiliza un compresor, se coloca una manguera que presentan pequeños orificios, los mismos por donde salen las microburbujas. Con la

inyección de aire los compuestos presentes en la solución se oxidan. Con el regulador de aire se puede variar el flujo de aire en contacto con el efluente de 5 l/min a 15 l/min. El efluente al estar en contacto con el aire se vuelve turbio y toma una tonalidad lechosa se mantiene un flujo laminar para que el aire tenga mayor tiempo de contacto con la solución.

Se colocan 300 ml de sosa gastada en un Kytasatode 600 ml, luego se hace burbujear aire con el compresor. Este procedimiento se realizará seis veces: se trabajará a temperatura ambiente con flujos de 5, 10 y 15 l/min y se repetirá el procedimiento calentando previamente la muestra a 60°C, con un tiempo máximo de aireación de 6 horas. Durante la aireación se medirá la temperatura para cuantificar la variación de la misma pues esta es una reacción exotérmica. La instalación de este experimento se muestra en la Figura 3.2.



Fig. 3.2. Montaje del equipamiento para la aireación de la sosa gastada. **Fuente:** Elaboración propia.

Al finalizar esta parte del proceso se realizará la caracterización de la solución para determinar la concentración de los contaminantes para luego de la utilización.

3.5.4.3. Filtración en lecho de carbón activado

Después de la oxidación de los componentes de la sosa gastada a esta solución se pasará por dos lechos de carbón activado donde se retienen los disulfuros formados en la reacción de

oxidación eliminando por completo todos los componentes peligrosos de la muestra y el desagradable olor (Cuero Diaz, 2010).

Los dos filtros de carbón activado son de 6 cm de alto y 11 cm de diámetro con un contenido de 300 g de carbón activado de laboratorio cuyas propiedades se muestran en la Tabla 3.1, constituidos por dos embudos Büchner, con un papel de filtro en el fondo, conectados a un kyetasat para recoger la solución filtrada y una bomba de vacío para agilizar el proceso, ambos filtros son colocados en serie. El montaje del equipamiento se muestra en la Figura 3.3.



Fig. 3.3. Montaje del equipamiento para la filtración de la muestra oxidada. **Fuente.** Elaboración propia.

Tabla 3.1. Propiedades del carbón activado

Propiedades	Valor máximo (%)
Solubilidad en el alcohol	0,2
Solubilidad en ácidos	2,0
Residuos en la combustión	3,0

Pérdida de humedad	15,0
Cloruros	0,1
Compuestos sulfurosos (SO ₄)	0,15
Hierro	0,1
Zinc (Zn)	0,1
Metales pesados	0,01

Fuente. Elaboración propia.

Previo a la filtración se debe lavar el carbón activo con abundante agua hasta que este no arrastre carbón. Luego de este lavado de los lechos de carbón se puede proceder a la filtración de la muestra oxidada. Esta filtración se realiza aproximadamente en unos 20 minutos.

3.5.4.4. Neutralización con ácido sulfúrico

Debido al pH básico de la disolución de sosa gastada tratada anteriormente que es de 13 se debe realizar una neutralización con ácido sulfúrico al 98 % wt, con el cual se acidificará la sosa gastada oxidada hasta un pH entre 3 y 5, y así llevar a cabo la formación de fenoles y naftenos en medio ácido a partir de sus sales. En este proceso se notará un aumento de la temperatura por lo que debe enfriarse ya que la solubilidad de los fenoles se incrementa con la temperatura y no se obtendrá la separación deseada (San Nicolas de los Garza, 2003).

La cantidad de ácido que se requiere para neutralizar dicha disolución depende de la concentración de hidróxido de sodio que tenga esta disolución, para lo cual se emplea el método de alcalinidad libre y total. Con el valor de la concentración de hidróxido de sodio se realizan los cálculos para preparar el ácido a la misma concentración del hidróxido de sodio.

➤ Determinación de la concentración de NaOH. Alcalinidad libre y total

Mediante este método se determinan las concentraciones en gramos por 100g (% m/m) de NaOH, de las soluciones de sosa que utilizan en la refinería y, la alcalinidad expresada como sosa libre y total en la gua del lavado y de desecho de las aguas empleadas en la planta de endulzamiento de los destilados medios (Castellanos González, 2018).

El método se basa en la determinación de la alcalinidad parcial (hasta fenolftaleína) por medio de la cual se determinan los hidróxidos y sales con hidrólisis alcalinas con pH por encima del rango cercano a 8,3 y continuando titulado hasta una alcalinidad total con metil-naranja de pH cercano a 4,3.

Luego con estos valores se sustraen de la alcalinidad parcial la referida a las sales básicas

Procedimiento(% m/m)

1. Pese de 1,5 a 2 gramos de muestra (con exactitud de 0,1 mg) y viértalo en un erlenmeyer de 250 ml. (Pese de 4 a 5 g de muestra).
2. Añada agua destilada hasta 50 ml y agite bien para homogenizar.
3. Añadados gotas de fenolftaleína y agite.
4. Valore consolución de HCl 0,5 N gota a gota y agitando, hasta viraje incoloro.
5. Añadados gotas de metil-naranja, agite y observe el viraje de incoloro a anaranjado.
6. Continúe valorando con HCl de la misma concentración hasta viraje del anaranjado a color de ebona. Anote el total de ml gastados hasta el punto final con fenolftaleína (P) y metil-naranja (T).

$$\text{NaOH} \left(\% \frac{\text{m}}{\text{m}} \right) = \frac{(2P - T) * N * 4}{W} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde:

P- ml de HCl hasta el punto final con fenolftaleína.

T- ml de HCl totales.

N- normalidad de HCl.

W- peso de la muestra en gramos.

➤ **Cálculos para la neutralización**

La concentración de hidróxido de sodio de la muestra es de 1,36%

wt, lo que equivale a decir, 13,60 g/l. El peso molecular del NaOH es de PM = 40 g/mol.

La molaridad de una sustancia es igual:

$$M = \frac{\left(\frac{\text{masa}}{\text{PM}} \right)}{V} \quad \text{Ec. 3.2}$$

$$M = (13,6 \text{ g}/40)/1 \text{ L} = 0,34 \text{ M}$$

Peso molecular del Ácido Sulfúrico: 98 g/mol

Peso específico: 98

Volumen: 1 L

$$M = 0,34 \text{ M}$$

Densidad: 1,8 g/ml

$$\text{Masa} = \text{PM} * \text{V} * \text{M} = 98 * 1 * 0,34 = 33,32 \text{ g}$$

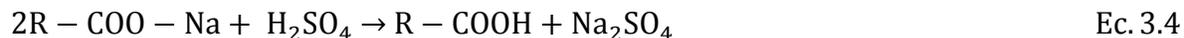
$$\text{V} = \frac{\text{m}}{\text{D}} = \frac{33,32 \text{ g}}{1,8 \text{ g/ml}} = 18,5 \text{ ml}$$

18,5 ml para un ácido de 100% de concentración, por lo que se multiplica por la concentración de ácido sulfúrico que es 98%, de donde obtenemos que la cantidad de ácido requerido es de 18,13 ml.

Para preparar la solución ácida, en un balón aforado de 1000 ml se coloca 18,13 ml de ácido sulfúrico, luego se añade un poco de agua destilada, se agita la solución para darle homogeneidad y por último se agregan más agua hasta la línea de aforo. Así obtenemos una disolución de ácido sulfúrico de 0,34 M.

La neutralización se realiza en proporciones 1 a 1 es decir que por cada 100 ml de sosa tratada se agrega 100 ml de solución de ácido sulfúrico.

Las principales reacciones de neutralización son:



Luego de la neutralización se obtiene una fase orgánica y una disolución acuosa de sulfato de sodio y agua (San Nicolas de los Garza, 2003).

3.5.4.5. Separación de la fase orgánica y la fase acuosa

Una vez acidificada y enfriada la corriente de sosa oxidada, se forma una fase orgánica constituida por fenoles y naftenos. Sin embargo, debido a la solubilidad de fenoles en fase acuosa (del 8 % wt aproximadamente), es necesaria la adición de turbosina que actuará como solvente para extraer el fenol y así obtener un efluente con un contenido de fenoles menor. La adición de turbosina se realizará en una relación de 5,5:1 (solución acidificada/turbosina). La separación de la fase orgánica y acuosa se llevará a cabo en un embudo separador.

➤ Turbosina

Es un líquido obtenido de una mezcla compleja de hidrocarburos parafínicos y aromáticos; es un destilado que se emplea para motores de turbina. Sus propiedades físico-químicas son las siguientes (San Nicolas de los Garza, 2003):

Propiedades

Peso molecular: variable

Temperatura de ebullición: 160 – 300 °C

Densidad relativa (H₂O = 1) 20/4 °C: 0,772/0,837

Color: Incoloro

Olor: Aceite combustible

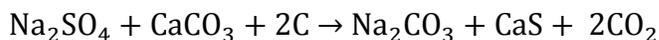
Solubilidad en agua: Insoluble

Gravedad: 37/51 °API

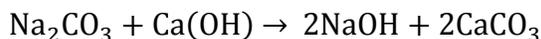
3.4.5.6. Proceso Leblanc

Se mezcla la disolución de sulfato de sodio con carbonato de calcio y carbón y se calienta a unos 1000 °C.

El carbón (carbono) se oxida a dióxido de carbono, reduciendo el sulfato a sulfuro. La relación en peso de la carga es 2:2:1 de disolución de sal, carbonato de calcio, y carbón respectivamente. Este procedimiento se realizará en el Laboratorio Central de la Refinería, para lo cual será necesario una mufla y crisoles de platino (Rodríguez Guarnizo).



Debido a que el carbonato de sodio es soluble en agua, pero no lo es el carbonato de calcio ni el sulfuro de calcio, el carbonato de sodio se separa entonces de la ceniza negra mediante el lavado con agua. Luego se separa el Na₂CO₃ con papel de filtro se hace reaccionar con Ca(OH)₂ para obtener finalmente el NaOH, este será separado del carbonato de calcio a través de papel de filtro (Rodríguez Guarnizo).



➤ **Apagado del cal**

El hidróxido de calcio usado en la reacción anterior se obtiene mediante la hidratación de óxido de calcio.

En la hidratación se libera gran cantidad de calor según la siguiente reacción:



El apagado del cal vivo puede hacerse de tres formas:

- Apagado con poca agua: se llama hidratación seca y se hace con la cantidad estequiométrica de agua. El producto obtenido es un polvo seco.
- Apagado con una cantidad media de agua: se hace con una inmersión o inundación de la cal con el agua. El producto resultante es la cal en pasta.
- Apagado con abundante agua: Se obtiene la suspensión lechada de cal.

El hidróxido de calcio ocupa un volumen, aproximadamente, un 20% mayor que el correspondiente al óxido de calcio original, por lo que se produce un efecto expansivo, de tal modo que un terrón de cal viva se transforma en cal hidratada pulverulenta o en una pasta más o menos consistente de acuerdo con la cantidad de agua utilizada para el apagado (Hassibi, 1999).

3.6. Observaciones

3.6.1. En la oxidación

- Con la oxidación de los componentes de la soga se da el olor característico que está presente en los nodos, aparece, disminuye un poco, pero si sigue siendo un olor fuerte característico de esta sustancia.
- El pH de la disolución de soga gastada después de la oxidación de sus componentes está en un rango de 12 a 14, sumamente alcalino.

3.6.2. En los lechos de carbón activado

- Los lechos de carbón activados con un contenido de carbón de 300 g deben ser alimentados por cada corrida por lo menos con 200 ml de soga gastada cuyos componentes han sido previamente oxidados. Porque menos de 200 ml queda en la mayoría de la disolución retenida en el carbón.
- Cuando la disolución filtrada de soga gastada reporta presencia de mercaptanos y se ha seguido el procedimiento de oxidación correctamente indica que el carbón necesita ser lavado. Los resultados indican que cada dos corridas (es decir, que pasen 400 ml de disolución) deben ser lavados los filtros.
- Si se observan en la disolución filtrada de soga gastada la presencia de disulfuros (gotas como de aceite) indica que el filtro está saturado. Los resultados obtenidos indican que el primer lecho se satura con seis corridas (es decir, que pasen 1200 ml de disolución) y el segundo lecho con ocho corridas (es decir, que pasen 1600 ml de disolución) el carbón debe ser cambiado. El carbón saturado puede ser reactivado nuevamente.

- El agua del lavado de los filtros de carbón activo tiene un pH básico por lo que debe ser recogida para neutralizar junto con las sosa gastada.

3.7. Consideraciones ambientales y sociales

Con el procedimiento experimental propuesto se podrá realizar el tratamiento de la sosa gastada generada en los procesos de neutralización de la nafta virgen ligera inestable en la unidad de fraccionamiento de gases y en la desulfuración del Jet-1 que actualmente son enviadas a la Planta de Tratamiento de Residuales (PTR) y no recibe un tratamiento adecuado, provocando una mayor contaminación de la bahía cienfueguera.

Este procedimiento contribuirá al perfeccionamiento del proceso tecnológico de PTR aumentando el nivel de conocimiento de los trabajadores y se estará en concordancia con los Lineamientos del PCC relacionados con las temáticas medioambientales además de aportar a la Tarea Vida llevada a cabo por el país para la reducción de la contaminación de las aguas.

CONCLUSIONES



CONCLUSIONES

Conclusiones

1. Existe suficiente fundamentación teórica que sustenta la oxidación mediante la aireación como una variante viable y la posible recuperación de la sosa cáustica mediante el proceso de Leblanc.
2. Se demuestra que en la etapa de oxidación es fundamental el tiempo que se mantienen en contacto el aire con el efluente, en la etapa de filtración para este tipo de proceso es adecuado utilizar el carbón activado y en la etapa de neutralización es conveniente utilizar el ácido sulfúrico.
3. Se diseñó un procedimiento experimental que permitirá realizar el tratamiento de la sosa gastada mediante la oxidación húmeda y analizar si es viable o no recuperar la sosa cáustica a partir del proceso de Leblanc.

RECOMENDACIONES



Recomendaciones

1. Analizar la posibilidad de utilizar catalizadores en la etapa de oxidación y definir qué catalizador es el más adecuado.
2. Estudiar el carbón vegetal como variante de medio filtrante en la etapa de filtración.
3. Analizar la filtración utilizando carbón activado industrial.

BIBLIOGRAFÍA



Bibliografía

- ATSDR. (1992). *Resumen de salud pública metil mercaptano*. Recuperado de: www.atsdr.cdc.gov/es
- ATSDR. (1999). Metil Mercaptano. Recuperado de: www.atsdr.cdc.gov/es
- Barrios, M. A., Orta-Velázquez, T., & Soler, A.F. (2005). *Comparación del efecto de las variables de respuesta en el pre-tratamiento de sosas gastadas con ozono y Fenton*. Mexico: Instituto Mexicano del Petróleo, Mexico.
- Benito-Moreno, Y. (2012). *Valoración ambiental del agua como parámetro de eficiencia en la gestión integral del recurso*. Mexico: Instituto Mexicano del Petróleo, Mexico.
- Bolivar, G. (2015). *Sulfato de sodio (Na₂SO₄): estructura, propiedades, usos, obtención*. Recuperado de: <https://www.lifeder.com/sulfato-de-sodio/>
- Calcinor. (2017). Descubriendo el Hidróxido cálcico y sus múltiples aplicaciones. Recuperado de: <https://www.calcinor.com/es/actualidad/2017-07-02/hidroxido-calcio-aplicaciones/>
- Carlos, T. M. S. (2000). *Wet Air Oxidation of Refinery Spent Caustic: A Refinery Case Study*. San Antonio, Texas, Estados Unidos.
- Castellanos, R. (2018). Procedimiento para la determinación de la concentración de NaOH. Refinería de Cienfuegos. Cuba.
- Civil, C. d. p. (2016). *Hoja de datos de seguridad de sustancias químicas. Ácido Sulfúrico*.
- Cleasby, J. L. (1962). Selection of sand filtration rates. *American Water Works Association*, pp. 579-602. Estados Unidos.
- Cordoba, A. D. (2014). *Usos y aplicaciones de los ácidos orgánicos*. Recuperado de: <https://www.calcinor.com/es/ácidos-orgánicos/>.
- Cuero Diaz, G. (2010). *Tratamiento de la sosa gastada producida en los procesos de desulfuración de los combustibles en la refinería estatal de esmeraldas*. Ecuador.
- Deb, A. (1969). Theory of filtration. *Sanitary Engineering Division*, pp. 399-422. Estados Unidos.
- Eckenfelder, W. (2000). *Industrial water pollution control* (M.-H. H. Education Ed.). Estados Unidos.

- Estela, M. (2020a). *Filtración*. Recuperado de: <https://concepto.de/filtracion/#ixzz6NhKdCBEB>
- Estela, M. (2020b). *Oxidación*. Recuperado de: <https://concepto.de/oxidacion/>
- Fierro, A., Guillermo, J.F, Rodríguez, J, & Conde, A. . (2007). *Tratamiento de sodas gastadas sifídricas* (Tesis doctoral) Universidad Nacional, Madrid, España.
- Fuentes Alarcón, E. A. (2013). *Estudio experimental de la oxidación de hierro en aguas subterráneas de abastecimiento a traves de aireación*. (Proyecto de Título presentado en conformidad a los requisitos para obtener el título de Ingeniero Civil.), Universidad del Bío-Bío, Chile.
- García, M. (2010). *Tratamientos específicos de vertidos industriales*. La Habana, Cuba: Felix Varela.
- Garrizado, J. G. (2010). *Propiedades adsortivas de un carbón activado y determinación de la ecuación de Langmuir empleando materiales de bajo costo*. Educación Química 21(3), 224-229.
- Gonzalez Castellano, R. (2018). *Principios básicos de escalado*. Matanzas, Cuba: Editorial Universitaria del Ministerio de Educación.
- Hassibi, M. (1999). Paper presented at the Una perspectiva general del apagado de la cal y los factores que afectan el proceso, 3er Symposium Internacional Sorbalit. Estados Unidos.
- INFOMED. *Sustancias Peligrosas*. Recuperado de: www.sld.cu.
- Kaifer, J. (2006). Módulo de contaminación por residuos. *Tratamientos Físico-Químicos de Residuos*. Universidad del Bío-Bío, Chile.
- Kumfer, B., Felch, C. (2010). *Wet Air Oxidation Treatment of Spent Caustic in Petroleum Refineries*. Estados Unidos.
- L.J, F. V. (2010). *Presencia de fenoles en aguas cubanas*. La Habana, Cuba: GEOCUBA.
- Mejía, M. A. (2013). *Evaluación del uso del sulfato de sodio cristalino proveniente del tratamiento del residuo líquido del análisis de la dqo, mediante la comparación de especificaciones, según norma astm c 88-99a*. (Trabajo de diploma), San Carlos de Guatemala, Guatemala.
- Mexichem, D. (2010). *Hoja de datos de seguridad de sulfuros*. Mexico.

- Miranda, J. (2018). *¿Qué es el carbonato de calcio y para qué sirve?* Recuperado de: <https://terrasdemiranda.es/blog/carbonato-de-sodio/>
- Montañez, Y. (2017). *Evaluacion de un tratamiento para recuperar la sosa a emplear en el mercerizado*. (Trabajo de Diploma), Universidad Central de Las Villas. Cuba.
- Pérez-Gómez, J. (2010). *Informe Ambiental. Gestión de Residuos Industriales*.
- Ponjuan, A. (s,f) *Química Inorgánica* (Vol. I).
- RAMS-MARTINEZ, S. L. (2006). *Acido nitrico Ficha de datos de seguridad (FDS)*.
- Rodríguez Guarnizo, J. *Los procedimientos clásicos de fabricación de la sosa*.
- Rosabal Vega, J. M. (1996). *Hidrodinámica y separaciones mecánicas*. La Habana, Cuba: Felix Varela.
- Salaya, A. (2017). *Hidrocarburos naftenicos*.
- San Nicolas de los Garza, N. L. (2003). *Construccion de la Planta de Tratamiento de Sosas Gastadas de la refinería "Gral. Lázaro Cárdenas", en Miatitlán, Veracruz*. (Tesis doctoral), Universidad Autónoma de Nuevo León, Veracruz. Mexico.
- Sayedín, S. H. (2018). *Evaluation of the Different Methods of Spent Caustic Treatment*. Recuperado de: <http://www.spentcaustic.com/whataresp.html>
- Suárez, A. (2016). *Propuesta tecnológica para el tratamiento del efluente cáustico en la Refinería de Cienfuegos*. (Tesis de grado), Universidad de Cienfuegos "Carlos Rafael Rodríguez".
- Suárez, J. (2014). *Filtración en medio granular*.
- Sun-Kou, M. R. (2006). *Procesos para el tratamiento de las aguas residuales en plantas galvánicas y metalúrgicas.*, Pontificia Universidad Católica del Perú, San Miguel, Lima.
- Ures Rodríguez, P. (2014). *Fichas técnicas de etapas de proceso de plantas de tratamiento de aguas residuales de la industria textil*. Universidad de Coruña. España.
- Varela-Reyes, D. J. (2013). *Evaluación de la viabilidad técnica y de costos de la aplicación de un proceso avanzado de oxidación fotocatalítico en el tratamiento de aguas residuales del sector textil de Bogotá* (Tesis de maestría), Universidad Nacional de Colombia, Bogota, Colombia.
- Waqar, A. (2010). *Neutralization of Spent Caustic from LPG Plant at Preem AB Göteborg*. (Tesis de Grado) Alemania.

Programa Mundial de Evaluación de los Recursos (2009) Recuperado de: waterportal-americas.org

Hídricos (s.f) Recuperado de: <http://www.waterportal-americas.org>

Zubizarreta, J. I. (2008). *Tecnología Química Industrial*. Paper presented at the Alkalies and halogens, (Tesis de grado) Universidad Politécnica de Madrid. España.