



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y
DOCTORADO EN INGENIERÍA**

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Tratamiento de aguas congénitas de extracción de
pozos mediante ferrato de potasio. Planta de dos Bocas,
Tabasco**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA
AMBIENTAL – AGUA**

PRESENTA:

I.Q. JOSÉ RAFAEL NAVARRO SIERRA

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ



**CIUDAD UNIVERSITARIA
MÉXICO, D.F. 2008**



JURADO ASIGNADO:

Presidente: **Dr. Vázquez Gutiérrez Felipe**
Secretario: **Dra. Ramírez Zamora Rosa María**
Vocal: **Dra. Fernández Villagómez Georgina**
1^{er}. Suplente: **Dra. Orta Ledesma María Teresa**
2^{do}. Suplente: **Dr. Pandiyan S. Thangarasu**

Lugares donde se realizó la tesis:

Laboratorio de Ingeniería Ambiental, D.E.P.F.I., UNAM;
Laboratorio de Físicoquímica Marina, I.C.M.y L., UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dra. Georgina Fernández Villagómez

Firma



Agradecimientos.

A la UNAM, por haber marcado mi formación desde el bachillerato y permitirme terminar esta maestría.

Al G.A.D.U. que es Dios, por dejarme existir en esta época

*A la Dra. **Georgina Fernández Villagómez**, por creer en mí. Es una gran persona, que Dios la bendiga.*

*Al Dr. **Felipe Vázquez Gutiérrez**, por sus proyectos y su comprensión.*

*Al **CONACyT**, por darme una ayuda económica para llegar a la meta.*

*Al M. en C. **Héctor M. Alexander Valdés**, al M. en C **Adrián Díaz** y al Biólogo **Antonio Frausto**, por su ayuda en los experimentos.*

A mi familia por seguir aguantando a este hombre.

A los compañeros de maestría por pasar bellos momentos y dejarme grandes recuerdos.

*A los compañeros de laboratorio por los ratos agradables por los que pasamos, en especial a **Roberto Rodríguez Jacinto**, por ayudarme en el muestreo*



TABLA DE CONTENIDO

Resumen.....	6
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN.....	7
1.1 Antecedentes.....	7
1.2 Problemática.....	9
1.3 Agua congénita.....	11
1.3.1 Manejo de las aguas congénitas.....	12
Objetivo general.....	13
Objetivos específicos.....	13
Alcances.....	14
CAPÍTULO 2 FERRATO DE POTASIO.....	15
2.1 Generalidades del hierro (VI).....	15
2.2 Propiedades físicas y químicas del ferrato de potasio.....	16
2.2.1. Factores que afectan la estabilidad de disoluciones acuosas del ferrato de potasio.....	16
2.2.2. La estabilidad del ferrato de potasio en diferentes valores de pH.....	17
2.3 Historia del ferrato de potasio.....	19
2.4 Métodos de preparación.....	20
2.4.1 Preparación método húmedo.....	21
2.5 Procedimiento experimental del método húmedo para la producción del ferrato de potasio.....	21
2.6 Espectros del ferrato de potasio.....	23
2.7 Ferrato de potasio como un oxidante.....	25
2.8 Aplicación del ferrato de potasio en la coagulación y floculación.....	27
2.9 Aplicación del ferrato de potasio en la oxidación de los jales de azufre.....	30
2.10 Cinética de la oxidación de tiurea con ferrato de potasio.....	31
2.11 Aplicación del ferrato en aguas del río Tamesis.....	35
CAPÍTULO 3 DISEÑO DEL EXPERIMENTO.....	37
3.1. El valor de pH óptimo.....	37
3.2 Experimento con ferrato de potasio.....	37
3.3 Prueba de hipótesis.....	40
3.4 Prueba presuntiva.....	40
3.3.1 Resultados.....	41
3.4 Comentarios y conclusiones sobre el tratamiento del agua residual desarenada de la planta de CU.....	42
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y SU EVALUACIÓN.....	44
4.1. Caracterización del agua.....	44
4.2 Descripción de la prueba al aplicar ferrato de potasio en las aguas congénitas.....	45
4.3 Diagrama de flujo de la aplicación del ferrato de potasio.....	48
4.4 Resultados de la DQO.....	48
4.5 Resultados de la salinidad.....	50
4.6 Resultados de la turbiedad.....	52



4.7 Resultados de hidrocarburos.	53
CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	59
5.1 Conclusiones.	59
5.2 Recomendaciones.	61
REFERENCIAS	62

Lista de figuras y tablas.

Tablas.

Tabla 1.1 Parámetros medidos de agua congénita.	8
Tabla 2.1 Cinética del Fe(VI) de la oxidación de compuestos que contienen azufre.	33
Tabla 2.2 Parámetros comparados entre las sales de hierro y aluminio con el ferrato de potasio.	35
Tabla 2.3 Comparación de datos entre las sales de ferrato y sales de aluminio-hierro.	36
Tabla 3.1 Parámetros a monitorear.	38
Tabla 3.2 Resultados para la obtención de curva patrón, usando biftalato de potasio.	41
Tabla 3.3 Resultados de la prueba con el agua residual.	42
Tabla 3.4 Valores de DQO en el agua residual con y sin ferrato, y valor de remoción de DQO.	42
Tabla 4.1 Caracterización de las aguas congénitas.	45
Tabla 4.2 Valores de la DQO medida para las aguas congénitas, antes de la adición del ferrato al agua congénita.	49
Tabla 4.3 ANOVA para la DQO en las aguas congénitas antes de la adición del ferrato de potasio.	49
Tabla 4.4 Valores de la DQO, después de la adición del ferrato de potasio al agua congénita.	49
Tabla 4.5 ANOVA para las aguas congénitas después de aplicar ferrato de potasio.	50
Tabla 4.6 Valores de salinidad medida para las aguas congénitas, antes de la adición del ferrato.	51
Tabla 4.7 ANOVA para la salinidad en las aguas congénitas antes de la adición del ferrato de potasio.	51
Tabla 4.8 Resultados de la medición de la salinidad, después de la adición del ferrato de potasio al agua congénita.	51
Tabla 4.9 ANOVA para la salinidad en las aguas congénitas después de aplicar ferrato de potasio	52
Tabla 4.10 Resultados de la medición de la salinidad, después de la adición del ferrato de potasio al agua congénita	52
Tabla 4.11 ANOVA para la turbiedad en las aguas congénitas antes de aplicar ferrato de potasio	52
Tabla 4.12 Resultados de la medición de la salinidad, después de la adición del ferrato de potasio.	53
Tabla 4.13 ANOVA.	53



Tabla 4.14 Valores de hidrocarburos totales, antes de agregar el ferrato de potasio.	55
Tabla 4.15 ANOVA para hidrocarburos lineales antes de agregar ferrato de potasio.	55
Tabla 4.16 Valores de hidrocarburos, después de agregar el ferrato.	56
Tabla 4.17 ANOVA para valores de hidrocarburos, antes de agregar ferrato de potasio.	56
Tabla 4.18. Resultado de la disminución de los parámetros medidos en las aguas congénitas.	58

Figuras.

Fig. 2.1 Degradación del ferrato de potasio, con respecto al pH.	18
Fig. 2.2 Diagrama de Pourbaix para el ferrato de potasio.	18
Fig. 2.3 Espectros de XRD de tres muestras diferentes de ferrato.	23
Fig. 2.4 Espectro visible del Fe(VI) en solución acuosa.	24
Fig. 2.5 Proyección de dos poliedros inequivalentes de MO_4 en la estructura de K_2MO_4 ($M = S, Cr, Se$) dentro del plano (001) ($z = \frac{1}{4}$).	25
Fig. 2.6 Variación de la turbidez al agregar ferrato de potasio, después de la sedimentación.	28
Fig. 2.7 Variación de la turbidez al agregar ferrato de potasio, después de la filtración.	28
Fig. 2.8 Variación de la concentración de hierro residual después de la filtración.	29
Fig. 2.9 Variación de la concentración de Manganeseo residual después de la filtración.	29
Fig. 2.10 Variación del color y de la DQO, con respecto a la dosificación del ferrato de potasio.	30
Fig. 2.11. Simulación del proceso de PTAR, y de los puntos obtenidos por prueba de jarras.	34
Fig. 3.1 Curva patrón usando biftalato de potasio para conocer la equivalencia de DQO.	41
Fig. 4.1 Terminal marítima de dos Bocas, Tabasco.	44
Fig. 4.2 Tanque en donde se separa las aguas congénitas del petróleo crudo.	44
Fig. 4.3 Toma de muestra de agua congénita.	45
Fig. 4.4 Agitación vigorosa de las aguas congénitas al aplicar ferrato de potasio.	46
Fig. 4.5 Color de las aguas congénitas al aplicar ferrato de potasio.	46
Fig. 4.6 proceso de floculación terminado, para las aguas congénitas tratadas con K_2FeO_4	47
Fig. 4.7 Color del agua al sedimentar los flóculos formados, después de aplicar el ferrato de potasio a las aguas congénitas.	47
Fig. 4.8 Diagrama de flujo para el experimento realizado con las aguas congénitas y el ferrato de potasio.	48
Fig. 4.9 Cromatógrafo de gases.	54
Fig. 4.10 Hidrocarburos aromáticos que desaparecieron después del tratamiento con ferrato de potasio.	56
Fig. 4.11 Hidrocarburos aromáticos que aparecieron después del tratamiento con ferrato de potasio.	57



Resumen.

En este trabajo, se presenta una nueva aplicación de la sal oxidante ferrato de potasio (K_2FeO_4), al ser usado en las aguas congénitas.

Esta sal, que es amigable al ambiente por no producir residuos tóxicos después de su aplicación, (Sharma, 2002) se ha hecho muy popular, el uso de este compuesto, tuvo mucho auge después de que se reportó una forma novedosa de la preparación del método húmedo, en la mitad del siglo XX (Thompson y Ockerman, 1951).

Las aguas congénitas son ya un problema, puesto que por su constitución, son muy difíciles de tratar, se requiere de varios procesos por la cantidad de materia que está asociada a dicha agua. Lo que hace a una sustancia peligrosa, no es en si el compuesto, es la cantidad de esta. En el agua congénita se cumple esta regla, pero tiene una serie de contaminantes, no sólo uno o dos. Está asociada a la producción de petróleo, lo que afecta la economía nacional, si no se trata de forma adecuada (PEMEX, 2007).

Se monitorearon algunos parámetros que sirven de referencia para saber la cantidad de materia contaminante, tales como la DQO (Demanda Química de Oxígeno), la turbidez, los hidrocarburos totales y la salinidad; los últimos dos parámetros, son los que marca la norma NOM-143-SEMARNAT-2003.

Se espera que sea de utilidad esta tesis, al tener una alternativa para el tratamiento de las aguas congénitas.



CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

Un grave problema en el ambiente, ha sido la contaminación del agua. El egoísmo en que cayó el género humano, al pensar que sus actividades no afectan el entorno, tiene al planeta en una situación de desequilibrio ecológico muy grave. El desarrollo tecnológico tuvo un crecimiento exponencial, desde que las grandes potencias comenzaron una carrera descomunal al “progreso y bienestar del ser humano”, volteó a la ciencia para apoyarse en ella, teniendo una mayor explotación de los recursos naturales y a un bajo costo.

Cuando se quisieron producir materiales más resistentes, tener procesos más eficientes, y mantener una vida cómoda, jamás se pensó que los residuos producidos tenían un efecto adverso al entorno. Aun la población tiene la idea de que los desechos no afectan al agua. Al ver un agua corriente, se deja que ésta se lleve los desechos, sin pensar de que manera éstos afectan la vida y la estabilidad ecológica. Algunos quedan como materiales suspendidos y otros llegan a disolverse. En el tratamiento de aguas residuales, se ha buscado remover la materia, ya sea disuelta o suspendida. Regularmente la materia suspendida se puede sedimentar, por procesos como la coagulación y floculación, o se busca oxidar la materia orgánica, para reducir el volumen de lodos producidos.

El petróleo crudo contiene sales y agua emulsionada, las cuales deben ser removidas antes de su refinación. En México, PEMEX-Extracción realiza la desalación y deshidratación del crudo mediante la separación del agua por campo eléctrico, que debilita la barrera interfacial agua-aceite. En este proceso se genera un efluente de agua residual llamado “*agua congénita*”. Su composición depende del tipo de petróleo que se extrae y procesa, crudo ligero o crudo Maya (pesado), así como de las técnicas de extracción: ascenso por bombeo o por inyección de gases, inundación con vapor, y deshidratación con el uso de polímeros. Generalmente, las aguas congénitas tienen sales inorgánicas en altas concentraciones e hidrocarburos. La disposición de este desecho es difícil por los peligros de salinización de los



cuerpos receptores (agua o suelo), así como por la presencia de compuestos tóxicos (Mijaylova, et. al. 2005).

La inyección de agua es el método más económico y, por lo tanto, el más utilizado en las plantas de extracción nacionales. El uso de agua congénita en los pozos de inyección ofrece una oportunidad para su aprovechamiento, sin la necesidad de remover la salinidad, ya que el agua se inyecta a grandes profundidades. Además, con el uso de las aguas congénitas en la recuperación de los yacimientos, se lograría una disminución del consumo de agua de primer uso. Algunos parámetros medidos, se plasman en la tabla 1.1. La inyección de agua congénita sin ningún tratamiento previo, más que una simple sedimentación, provoca problemas de colmatación en los pozos de inyección, así como taponamiento de las formaciones, que generalmente son areniscas de grado medio a fino (Mijaylova, et. al. 2005).

Tabla 1.1 Parámetros medidos de agua congénita. (Mijaylova, et. al. 2005).

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
pH	6.86	Sulfuros, mg/L	152
SST, mg/L	108	Alcalinidad, mg/L	1084
GyA, mg/L	75	N-NH ₄ , mg/L	54
DQO	2690	Sulfatos, mg/L	148
COT	140	Cloruros mg/L	24957
Dureza Total, mgCaCO ₃ /L	4490	Conductividad mg/L	61233
Dureza Ca, mgCaCO ₃ /L	2738	Carbón inorgánico mg/L	164
Ca, mg/L	1130	Si, mg/L	34
Mg, mg/L	288	P, mg/L	0.1
Fe, mg/L	0.73	Bromatos, mg/L	133
Mn, mg/L	0.29	B, mg/L	33.5
Na, mg/L	16100	Turbiedad, UNT	258
K, mg/L	830	Color, UC PtCo	385
Ba, mg/L	3.8	Temperatura, °C	36.6
Sr, mg/L	97	Cu, Li, mg/L	0.02

Después del descubrimiento del alto poder oxidante del ferrato de potasio, K₂FeO₄, se han hecho pruebas de su aplicación en el tratamiento de aguas (Wei, et. al. 2004).



Buscando la aplicación de la sal de hierro para el tratamiento de las aguas congénitas residuales en Tabasco, se ha recabado información en artículos referentes a los estudios hechos con el ferrato de potasio (Sharma, *et. al.*, 2003; Wei, *et. al.* 2004).

Se estudiará la aplicación basándose en lo descrito en los estudios de Wei, *et. al.* (2004), puesto que dicha planta no tiene una remoción eficiente de las grasas, y se tratará de aplicar ferrato de potasio como una preoxidación para la remoción de dichos contaminantes.

Ésta es una necesidad existente para el reemplazo de los oxidantes usados actualmente en el laboratorio, especialmente los derivados del cromato. El cromato y el cloro son de preocupación ambiental, y en oxidaciones del cromato, se forma Cr(III), que se sospecha que es un agente carcinógeno. También, con las reacciones del permanganato, se genera MnO_2 .

1.2 Problemática

En términos de las aguas residuales, en México se generan alrededor de 420 m^3 cada segundo, de éstas las municipales generan $250 \text{ m}^3/\text{s}$ y las no municipales generan el resto ($170 \text{ m}^3/\text{s}$). Los giros industriales que generan mayor cantidad en volumen son la acuicultura, la industria del azúcar, la industria del petróleo, la industria química y otros servicios, pero cuando se ve la cantidad de carga orgánica que aportan los giros industriales, la acuicultura prácticamente no aporta contaminación y entonces la industria del azúcar, petróleo y demás son las mayores aportadoras. O sea que no hay una correlación entre cantidad y calidad. Desde luego una degradación intensa en la calidad del agua, produce impactos ecológicos diversos, pérdida del uso natural y abatimiento en la disponibilidad; todo esto, debido por la afectación de la calidad (Castillo, 2007)

Siguiendo con la problemática asociada a las aguas residuales, se tiene una baja capacidad de tratamiento, si bien hay esfuerzos enormes por incrementar estos niveles de tratamiento (24% en los usos municipales, 13% en los no municipales, básicamente la industria), el marco legal y normativo tiene ciertas limitaciones, la información que se dispone en muchos



de estos casos es escasa porque la propia industria no quiere proporcionar los datos de sus actividades; el reúso es una de las cuestiones que está en bajo nivel y es una de las cosas que habrá que trabajar muchísimo, y las acciones de saneamiento son muchas veces frenadas por cuestiones económicas, políticas y sociales adversas a estos proyectos. Esto incide directamente en la degradación sobre la calidad, pérdida del uso consuntivo y el impacto ambiental que se tiene por este concepto (Castillo, 2007).

Según un informe de Naciones Unidas difundido el Martes, 17 de octubre de 2006, más de la mitad de las aguas residuales que llegan al Mediterráneo están sin tratar, mientras que en América Latina y el Caribe la cifra se acerca al 85% (ONU, 2006).

Hay una necesidad del desarrollo de oxidantes nuevos, seguros, baratos y "ambientalmente amistosos", especialmente para los usos del tratamiento de aguas. El tratamiento de los efluentes industriales y municipales que contienen compuestos orgánicos peligrosos es un esfuerzo importante de la investigación. Actualmente, existen varios métodos para la remoción de contaminantes, incluyendo la adsorción, la coagulación, la biodegradación, la degradación química, y la fotodegradación. La degradación química es a menudo la más económicamente factible así como el método más fácil para el tratamiento de aguas e implica generalmente el uso de cloro, hipoclorito o de ozono. Aunque son eficaces, estos oxidantes tienen a menudo efectos secundarios deletéreos. El cloro y el ozono son gases venenosos y altamente corrosivos (Johnson, 1996).

También, hay una necesidad vital de los nuevos métodos para el control de H_2S en sistemas de alcantarillados sanitarios municipales y plantas de tratamiento, y facilidades para el tratamiento de desechos industriales. Uno de los problemas principales en curso en el tratamiento de aguas residuales, es la corrosión severa de las estructuras de la instalación, por el contacto con el gas sulfuro de hidrógeno, H_2S , o sus productos de oxidación después del contacto con aire. Igualmente importantes son los riesgos de salud por la exposición al gas de H_2S , incluso por períodos cortos de tiempo; tal exposición se reporta que puede ser la causa principal de muerte, entre trabajadores en el saneamiento de alcantarillas (Johnson, 1996).



1.3 Agua congénita

Las aguas congénitas o de formación, son aguas saladas que se encuentran dentro de la roca, asociadas a la presencia de hidrocarburos. Contienen sales disueltas, como cloruros de calcio y sodio, carbonatos de sodio, cloruros de potasio, sulfatos de calcio o de bario, entre otros; puede incluso contener algunos metales. La concentración de estos componentes puede ocasionar impactos negativos al ambiente cuando su manejo y disposición, no son adecuados. Los riesgos ambientales que se presentan en el manejo y disposición de las aguas congénitas son: la eventual contaminación de acuíferos con el proceso de inyección a formaciones receptoras, la contaminación de aguas nacionales si no se cuenta con parámetros de limpieza, y la contaminación del suelo cuando se producen derrames accidentales en su transporte (UNESCO-WHO, 1998).

La norma oficial mexicana, NOM-143-SEMARNAT-2003, la que establece las especificaciones ambientales para el manejo de agua congénita asociada a hidrocarburos, define al agua congénita de la siguiente forma: *“Agua asociada al hidrocarburo en el yacimiento y que surge durante la extracción del mismo. Contiene sales y puede tener metales. Se considera un subproducto no aprovechable”* (NOM-143-SEMARNAT-2003).

Otra definición es dada por PEMEX: *“Agua congénita: es el agua que queda atrapada entre los intersticios de una roca sedimentaria durante su formación y que ha permanecido aislada de la atmósfera desde entonces”* (PEMEX, 2001).

La tendencia mundial coincide en que las opciones óptimas para la disposición de las aguas congénitas asociada a la producción de hidrocarburos es su inyección en formaciones receptoras subterráneas, o su disposición en el mar. En México, durante 2001, en la explotación de petróleo crudo y gas natural, se produjeron 12.28 millones de metros cúbicos de agua congénita, de los cuales se reinyectó 87.9 % y se dispuso en cuerpos receptores que so aguas nacionales el 12.1% restante (PEMEX, 2001).



1.3.1 Manejo de las aguas congénitas

Las aguas congénitas asociadas a los hidrocarburos deben ser dispuestas en cuerpos receptores que sean aguas nacionales, zonas marinas mexicanas o en formaciones receptoras en el subsuelo. Cuando se disponga en cuerpos receptores que sean aguas nacionales debe apegarse a lo establecido en la legislación vigente y en los convenios internacionales suscritos en la materia; cuando se disponga en formaciones receptoras o zonas marinas mexicanas, se hará conforme a las especificaciones ambientales que se establecen en la presente norma (NOM-143-SEMARNAT-2003).

En caso de presentarse derrames o infiltraciones al suelo durante el manejo de las aguas congénitas debe atenderse a lo dispuesto en la normatividad vigente en materia de restauración de suelos y saneamiento de acuíferos (NOM-143-SEMARNAT-2003).



Hipótesis

- La calidad del agua congénita de la planta de dos Bocas, podrá ser mejorada por el uso del ferrato de potasio

Objetivo general

- Evaluar la aplicación del ferrato de potasio en agua congénita de extracción de pozos de Dos Bocas, Tabasco a nivel laboratorio.

Objetivos específicos

- Pronosticar algunos parámetros permisibles considerando la legislación mexicana, presentes en las aguas congénitas que sean afectados por el ferrato de potasio con base en la revisión bibliográfica.
- Determinar los parámetros seleccionados en las aguas congénitas de Dos Bocas, Tabasco, utilizando técnicas analíticas instrumentales.
- Plantear el diseño del experimento considerando las pruebas con las aguas congénitas de Dos Bocas con diferentes dosis de ferrato de potasio a pH óptimo, monitoreando los parámetros seleccionados.
- Calcular las eficiencias de remoción de los parámetros seleccionados para las aguas congénitas de Dos Bocas, considerando los valores iniciales y finales.
- Formular las posibles reacciones de óxido-reducción tomando en cuenta los resultados obtenidos y la información presentada en la literatura.
- Justificar el uso del ferrato de potasio comprobando su aplicación en las aguas congénitas. (efluente de los tanques de almacenamiento de la terminal marítima de Dos bocas Tabasco).



Alcances

- Se experimentará con agua residual de la planta de CU como prueba presuntiva y con agua congénita de Dos Bocas, Tabasco. No se tratarán los lodos generados en el proceso.



CAPÍTULO 2

FERRATO DE POTASIO

2.1 Generalidades del hierro (VI)

Los últimos estudios realizados con el ión ferrato (FeO_4^{2-}), han mostrado sus propiedades como oxidante de la materia orgánica, como coagulante al reducirse a Fe(III) en el tratamiento de aguas (Wei y Young-Mei, 2004; Sharma, 2002).

En el ión ferrato, se encuentra el hierro en un elevado estado de oxidación Fe^{6+} , el cual es inestable, puesto que se oxida fácilmente al estar en contacto con varias sustancias, especialmente sustancias orgánicas y sustancias acuosas.

El ferrato también se ha propuesto como agente del tratamiento para la remoción de los radionúclidos (transuránicos) del agua residual. Hasta la fecha, el foco ha estado en la industria nuclear, donde el ferrato se utiliza para quitar los elementos de uranio y transuránicos del agua contaminada. Además, hay actualmente un interés al usar el ferrato en la remoción del plutonio y del americio del efluente del agua residual. (Deiningner, *et. al.*, 1990).

Deiningner (1990) divulgó un método para el elemento transuránico que pule las aguas residuales radiactivas usando FeO_4^{2-} que implica el ajuste del valor de pH de un elemento transuránico – contenido en una fuente de agua en una gama de 6.5-14.0. Supuestamente, la remoción ocurre por la coprecipitación de los transuránicos dentro de la matriz del hidróxido férrico similar a otros metales pesados. También, las cantidades pequeñas de producto químico se utilizan comparando a la tecnología común. De acuerdo con dosificaciones químicas, la generación del lodo radiactivo que usa este método es reducida por 3-20%, dependiendo del contenido de sólidos suspendidos en la alimentación de las aguas residuales.



2.2 Propiedades físicas y químicas del ferrato de potasio

Las siguientes propiedades físicas y químicas son tomadas de Wood(1958):

Estado físico: Sólido, es una sal color púrpura oscuro, casi negro.

Peso molecular: 198 g/gmol.

Punto de fusión: 400°C

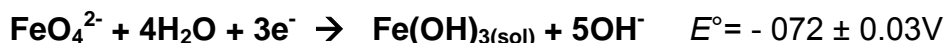
$\Delta H_f^\circ = -115 \pm 1$ kcal/mol

Entropía: 9 ± 4 e.u.

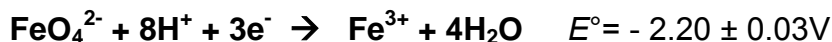
Energía libre de Formación: -77 ± 2 kcal/mol.

Potenciales de reducción:

Solución básica



Solución ácida



Contribución de peso molecular del hierro en la molécula: 28.2%

Contribución de peso molecular del oxígeno en la molécula: 32.315%

Contribución de peso molecular del potasio en la molécula: 39.485%

2.2.1. Factores que afectan la estabilidad de disoluciones acuosas del ferrato de potasio

En un estudio realizado en la mitad del siglo pasado, Schreyer y Ockerman (1951), midieron la estabilidad del ferrato de potasio, tomando en cuenta la temperatura, la alcalinidad, la concentración y la luz. En los artículos revisados, no se encontraron nuevos estudios sobre el tema. Los resultados fueron los siguientes:

- *Efecto de la temperatura* (Schreyer y Ockerman, 1951) La temperatura afecta en una forma determinante la estabilidad de las soluciones acuosas. El estudio se llevó a cabo a 5°C y a 2.5°C con una solución 0.01 M. A 25°C se encontró que la concentración del Ferrato de potasio decaía en un 10% en un periodo de 2 Horas; a los 0.5°C se encontró que en el mismo tiempo sólo fue de 2%. Es decir, a mayor temperatura, la descomposición de las disoluciones acuosas del ferrato es mayor.



- *Efecto de la alcalinidad* (Schreyer y Ockerman, 1951). Con la misma concentración para el efecto de la temperatura, se agregaron a un cierto volumen de dos disoluciones de Hidróxido de potasio, de 3 M y 6 M, durante dos horas. En la concentración de 6 M en ese intervalo de tiempo, solo se descompuso el 5%, pero en la concentración de 3 M fue casi el 90%.

- *Efecto de la concentración* (Schreyer y Ockerman, 1951). Los estudios han demostrado que a mayor concentración en las disoluciones del Ferrato de potasio, mayor es la inestabilidad de la solución. En un periodo de 2.5 horas, con una disolución de 0.010 tuvo un decremento del 79.5%; con una solución de 0.0019 sólo se descompuso el 37.4%

- *Efecto de la luz* (Schreyer y Ockerman, 1951). El efecto de la luz es despreciable en los experimentos llevados en los puntos anteriores.

Se puede concluir, al tener los datos anteriores, que el ferrato de potasio se ve afectado directamente por la temperatura, entre mayor es esta, existe mayor degradación, este mismo efecto, pasa con la concentración, entre mayor concentración, es mayor la inestabilidad de la sal. En el caso contrario, pasa con la alcalinidad, entre menor alcalinidad, menor estabilidad.

Se observó que el efecto de la luz fue despreciable en el experimento.

2.2.2. La estabilidad del ferrato de potasio en diferentes valores de pH

En general, el intervalo de la descomposición del ferrato de potasio, depende fuertemente de la concentración inicial de este. Pero también del valor del pH, como se muestra en la fig. 2.1, en la cual se ve que la mayor estabilidad se da en un valor de pH de 10. (Graham, *et. al.*, 2004). Estos valores de pH, son importantes para el experimento, puesto que se ocupara el valor de pH de 9.

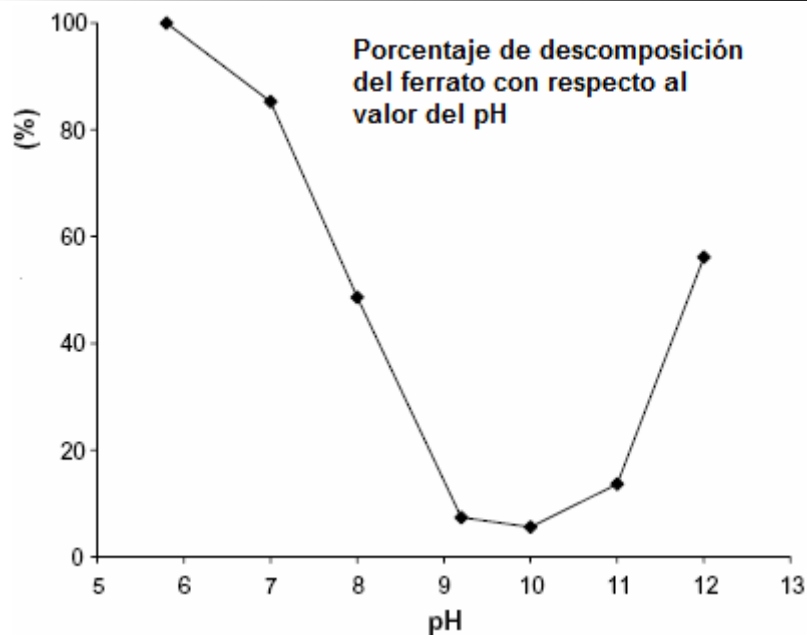


Figura 2.1 Degradación del ferrato de potasio, con respecto al pH. (Graham, et. al., 2004).

Los porcentajes de degradación, siguen el comportamiento del diagrama de Pourbaix, mostrado en la Fig. 2.2; el cual relaciona el valor del pH con el potencial de reducción.

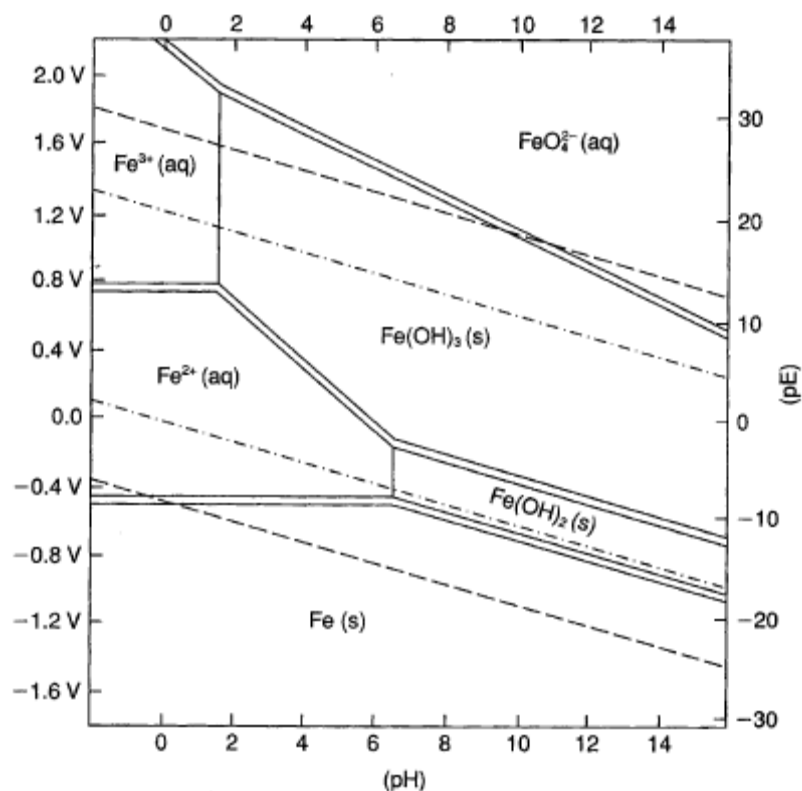


Figura 2.2 Diagrama de Pourbaix para el ferrato de potasio. (Graham, et. al., 2004).



2.3 Historia del ferrato de potasio

La historia del ferrato, muestra los procedimientos que se llevan a cabo hoy en día para su preparación.

Georg Stahl, químico y físico alemán, menciona a principios del año de 1702, la presencia de un compuesto inestable de color rojo-púrpura, cuando se detonaba una mezcla de salitre y limaduras de hierro; la masa fundida resultante de la detonación, estaba disuelta en agua (Rosell, 1985).

Cuando Eckerberg y Becquerel en 1834 (citados por Johnson 1996) calentaron una mezcla roja de potasa y varios minerales de hierro, observaron colores similares, ahora se puede diagnosticar que se trataba del dianión ferrato FeO_4^{2-} . Pero la asociación de estos colores a altas valencias de las especies del hierro se le atribuye a Fremy, quien en la década de 1840 sugirió la fórmula de un tipo de óxido el FeO_3 . A pesar de que nunca fue aislado el óxido de hierro FeO_3 , la presencia del hierro hexavalente en el ferrato de potasio y ferrato de bario, fue demostrado por varios métodos durante el período de pruebas, con estos resultados, Moecer en 1897, pudo escribir una revisión detallada de los ferratos y su química (Delaude y Laszlo, 1996).

Moecer describe tres tipos de preparación del ferrato de potasio, una vía seca, calentando varios minerales que contenga potasio y hierro; una vía electroquímica, haciendo pasar una corriente eléctrica a una solución de potasa con un ánodo de hierro; y en una vía húmeda, oxidando en una solución básica de hipoclorito o hipobromito una sal de hierro (III) (Delaude y Laszlo, 1996).

En 1925, Losana (citado por Johnson, 1996), describió la preparación de una variedad de sales del ferrato que incluye Ba^{2+} , Ag^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , y Cu^{2+} por la precipitación directa de la solución acuosa de sodio/ ferrato de potasio con las sales del ión contrario deseado, así como la preparación de sales impuras de Th^{4+} , de Fe^{2+} , de Fe^{3+} , y de Al^{3+} . En un estudio similar, Gump en 1952 describió la preparación de las sales del metal del grupo IA (Li^+ - Cs^+) y de los ferratos de La^{3+} (Delaude y Laszlo, 1996).



En el siglo XX se le dio el privilegio al último método de preparación, tanto en laboratorios como a nivel industrial; puesto que es el que requiere menor energía en su preparación y no es explosivo como cuando se calienta sales minerales en presencia de oxígeno.

2.4 Métodos de preparación

Existen tres métodos para la preparación del Ferrato (Delaude y Laszlo, 1996):

- i. *Método electroquímico.* se usa una aleación o una barra de hierro como el ánodo y los hidróxidos de potasio y sodio como electrolitos. El intervalo de producción es altamente dependiente de la temperatura del electrolito y la densidad de corriente;
- ii. *Método seco.* se usan varios minerales que contengan óxido de hierro; éstos se calientan o funden bajo condiciones altamente alcalinas y un flujo de oxígeno. Este proceso es muy peligroso y llevarlo a cabo es difícil, puesto que el proceso puede detonarse y explotar a temperaturas altas;
- iii. *Método húmedo.* En este método una sal de Hierro(III) es oxidada en condiciones alcalinas muy fuertes, se usa hipoclorito o cloro gaseoso como oxidantes. Este último es considerado el más práctico y fácil de hacer.

Existe un método relativamente nuevo, el cual fue encontrado en una patente (Johnson 1996):

En este experimento, se oxida el Fe^{3+} con el monoperoxosulfato (HSO_5^-). Específicamente, la invención del nuevo proceso, está dirigida a modificar algunos pasos del método húmedo para preparar el ferrato (FeO_4^{2-}), el cual que abarca los pasos de:

- (a) mezclar el sulfato férrico y una sal del potasio;
- (b) introducir la mezcla férrica de la sal del sulfato y del potasio en un baño de hielo;
- (c) agregar el hielo y el hidróxido de potasio a la mezcla con agitación vigorosa, en donde la mezcla cambia de color durante la agitación;
- (d) supervisar el cambio de color producido por la agitación;

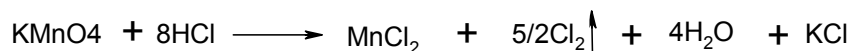


- (e) filtrar de la mezcla inmediatamente después de la terminación del cambio del color;
- (f) agregar una primera cantidad de hidróxido de potasio al líquido filtrado obtenido del paso de filtración;
- (g) enfriar la mezcla del hidróxido de potasio y del líquido filtrado;
- (h) adicionar una segunda cantidad de hidróxido de potasio a la mezcla enfriada del hidróxido de potasio y del líquido filtrado;
- (i) continuar el enfriamiento de la mezcla del hidróxido de potasio y del líquido filtrado;
- (j) filtrar la mezcla del hidróxido de potasio y del líquido filtrado para obtener un precipitado sólido;
- (k) lixiviar el precipitado sólido con el hidróxido de potasio;
- (l) filtrándose del lixiviado para obtener un producto sólido del ferrato; y
- (m) secar el ferrato sólido. En una sección de la invención, el paso que oxida se realiza en la presencia de una base.

2.4.1 Preparación método húmedo.

Reacciones que se llevan a cabo en el método húmedo (Delaude y Laszlo, 1996).

Reacción para la producción de Cloro gas



Reacción para producción de hipoclorito



Reacción de oxidación de la sal de Hierro (III)



2.5 Procedimiento experimental del método húmedo para la producción del ferrato de potasio.

Este proceso es una modificación hecha por Li, *et. al* (2005) al método hecho por Thompson, *et. al.* (1951).



La modificación estriba en el cambio de producción de hipoclorito de sodio, al burbujear una solución de hidróxido de potasio con gas cloro, por la producción del hipoclorito de potasio con una solución de hidróxido de potasio y el cloro en estado gaseoso.

El método se describe a continuación (Li, *et. al.* 2005):

Se hacen reaccionar lentamente 165 mililitros de ácido clorhídrico al 37% con KMnO_4 para producir cloro gas. El cloro se agrega a una solución preenfriada de KOH, esta solución es elaborada con 60 gramos de KOH y 100 mililitros de agua. Se hace burbujear el cloro con agitación de la solución por 2 horas. Después del tiempo de burbujeo del gas, una cantidad de 90 gramos de KOH se agrega poco a poco a la solución, formándose una suspensión, que se enfría, hasta que aparece un precipitado.

El precipitado de KCl se remueve de la suspensión por filtración usando papel filtro tipo GF/C, lixiviando una solución altamente alcalina y concentrada de hipoclorito de potasio.

Esta solución amarilla de hipoclorito de potasio se agita rápidamente mientras se agregan 37.5 gramos de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ pulverizado, se adiciona lentamente por casi 1 hora bajo condiciones frías ($<5^\circ\text{C}$). En estas condiciones el hierro(III) comienza a oxidarse a hierro(VI), y la solución se torna en un color púrpura oscuro. Una cantidad de 30 gramos de hidróxido de potasio se agrega en pequeñas porciones a la solución de hierro(VI) y la mezcla se agita durante 20 minutos. La solución resultante se mantiene por 40 minutos.

La mezcla púrpura oscura se filtra con un filtro de vidrio (P-0), después el filtrado se descarta, y el precipitado se lava seis veces con 25 mililitros de una solución de hidróxido de potasio 1 M previamente enfriada. El filtrado de los lavados se colecta y se adiciona a un matraz que contenga 300 mililitros de una solución saturada fría de hidróxido de potasio. La solución se deja reposar por diez minutos, y se filtra inicialmente con un filtro de vidrio (P-3) seguida por un doble filtrado con papel filtro Whatman GF/A. El precipitado se lava con n-hexano, cuatro veces con 25 mililitros, cuatro veces con n-pentano 25 mililitros, cuatro veces con 10 mililitros de metanol, (es importante secar el ferrato, puesto que reacciona muy fácilmente con los alcoholes si se encuentra en fase acuosa o húmedo) y éter etílico dos veces con 10 mililitros.



El producto final ferrato de potasio sólido (color negro), se colecta y se guarda en un desecador al vacío.

2.6 Espectros del ferrato de potasio

El K_2FeO_4 es isomorfo con el K_2SO_4 . El FeO_4^- tiene una estructura tetraédrica en su forma cristalina. Para determinar las características del ferrato de potasio, se prepararon tres muestras de ferrato con diferentes purzas, 75%, 90%, y 99% las cuales se analizaron con Difracción de Rayos X, y se muestran en la figura 2.1

Los picos de 002, 111, 211, y 013, corresponden al ferrato de potasio sólido. El pico principal (013) está a 30.1° (2θ). Las intensidades máximas en las muestras del ferrato son de 767, 912 y 1001, para las muestras de 75%, 90%, y 99, respectivamente. Se observa que el ferrato con mayor pureza tiene el pico más grande, y una fuerte respuesta al espectro XRD. Los resultados arrojan que tiene una estructura geométrica.

La concentración del ferrato de potasio en una solución acuosa, se determina por espectroscopia UV/visible y el espectro de absorción es el que se muestra en la figura 2.3.

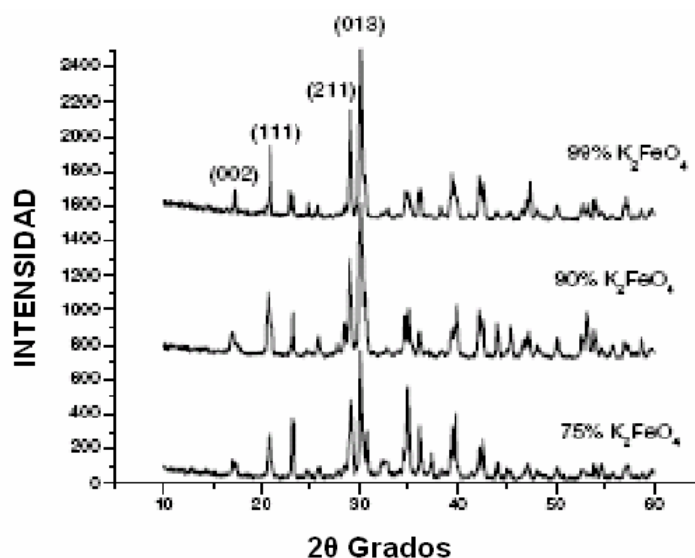


Figura 2.3 Espectros de XRD de tres muestras diferentes de ferrato (Bielski, 1987).

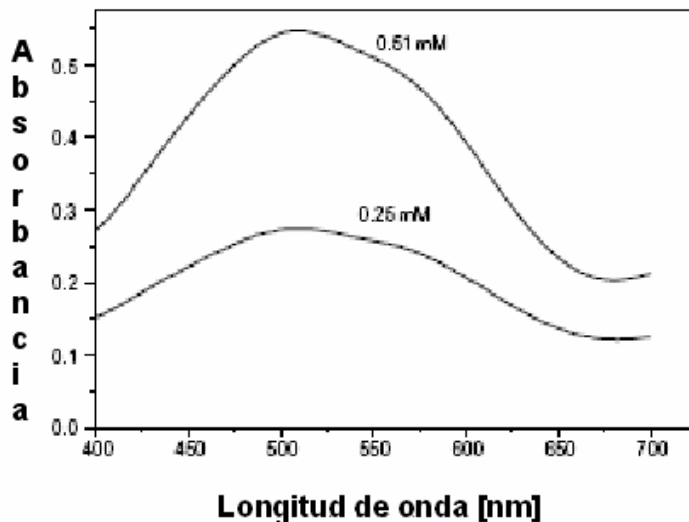


Figura 2.4 Espectro visible del Fe(VI) en solución acuosa (Bielski, 1987).

Las concentraciones fueron de 0.25 mM y 0.51 mM, el valor máximo de absorbancia se dio a 510 nm. La absorptividad molar a 510 nm a sido determinada previamente, y es de $1150 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Bielski y Thomas, 1987).

Se ha encontrado que en los estudios de Resonancia Electrónica Paramétrica, mostrados en la figura 2.5, los compuestos de sales de potasio K_2MO_4 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{S}, \text{Se}$) presentan la misma estructura, y los cambios que sufren con la temperatura pueden ser predichos para el Fe(VI) con estas sales

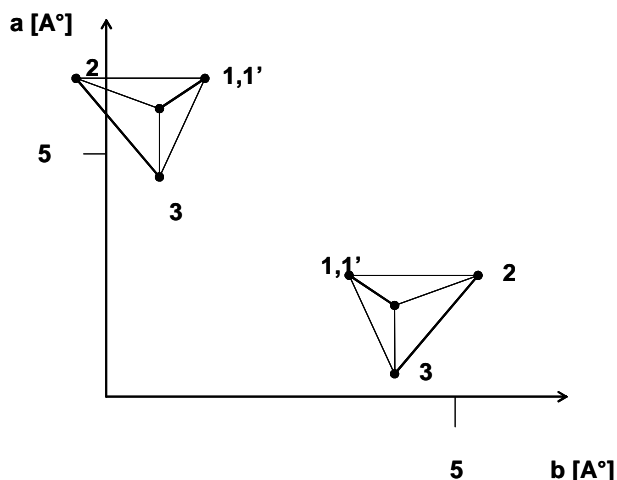
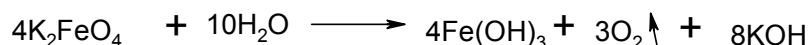


Figura 2.5 Proyección de dos poliedros inequivalentes de MO_4 en la estructura de K_2MO_4 ($M = S, Cr, Se$) dentro del plano (001) ($z = \frac{1}{4}$) (Wagner, *et. al.*, 1995).

2.7 Ferrato de potasio como un oxidante

En soluciones ácidas o neutras, el ion es rápidamente reducido a Fe(III) por el agua. El oxígeno se desprende y se forman compuestos complejos con el hierro (Delaude y Laszlo, 1996).

Reacciones del ferrato de potasio con agua



En una solución básica, el porcentaje de descomposición es variable. El pH y la temperatura son factores clave, pero la luz no afecta la estabilidad de las soluciones del ferrato. En estudios recientes (Graham, 2004) se descubrió que el menor intervalo de descomposición de reducción del ferrato ocurre entre valores de pH entre 9.4 y 9.7

El ferrato de potasio es insoluble en solventes orgánicos comunes. Puede ser suspendido en éter, cloroformo, benceno y otros solventes orgánicos que no se descompongan rápidamente, pero en alcoholes, no deben de contener más del 20% de agua. Por arriba de



estos límites, se lleva a cabo una descomposición muy rápida y se forman aldehídos y cetonas.

Los potenciales de reducción, para el par de ferrato Fe(VI)/Fe(III), han sido estimados en 2.20 V y 0.72 V (solución ácida y básica respectivamente); estos valores son significativamente más altos que los iones correspondientes de metales como el manganeso:

- **Mn(VII)/Mn(IV) $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1.679$ y 0.588 V en pH 1 y 14 respectivamente.**

O cromo:

- **Cr(VI)/Cr(III) $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33$ V en medio ácido,
 $E^\circ(\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3) = -0.12$ V en medio básico.**

Los ferratos tienen un mayor poder oxidante, que sus contrapartes manganeso y cromo.

Durante la década de 1960, se publicaron dos reportes, hicieron posible el uso del ferrato de potasio en las reacciones orgánicas, pero el primer estudio sistemático del problema fue llevado por Audette (citado en Delaude y Laszlo, 1996). Estos autores reportaron la oxidación de los alcoholes y aminas a sus correspondientes aldehídos o cetonas usando una solución de ferrato de potasio en agua o en mezclas de agua/Dimetil sulfóxido, -diglima, o dioxano.

Otro uso del ferrato fue el que le dieron Wei y Young-Mei. (2004), al usarlo en una preoxidación en el tratamiento de materia orgánica natural en aguas de lagos. El agua de los lagos, con una alta concentración de materia orgánica, tiene una alta capacidad a evitar la coagulación, puesto que afecta la estabilidad con partículas de materia inorgánica. Este estudio se basó en hacer una planta piloto para evaluar la efectividad del ferrato. Ellos encontraron una reducción sustancial en la turbidez después de la sedimentación y filtración, después de aplicar una dosificación baja (1 – 5 mg/L de K_2FeO_4), esto puede reducir palpablemente la cantidad del coagulante.

La mejora en la calidad del agua, se vio en la reducción del color, DQO, hierro, manganeso, bacterias totales, y se observó algo similar en la turbidez natural.



La formación de Fe^{3+} después de la reducción del Fe^{6+} , tiene un papel importante, en el mejoramiento de la coagulación. El ferrato puede emplearse en el tratamiento del agua para beber por una simple adición de una solución de éste, antes de la coagulación.

2.8 Aplicación del ferrato de potasio en la coagulación y floculación

La experimentación para el ferrato de potasio con la coagulación y floculación, se llevó a cabo en un sistema de seis unidades con agitación, cuyo comportamiento es gráficamente explicado en las figuras 2.6 a la figura 2.10 (Wei y Young-Mei 2004):

En las mezclas de agua a tratar, se calculó la cantidad de solución de ferrato de potasio que se iba a utilizar, y el tiempo de mezclado y residencia en los recipientes, antes de la adición del sulfato de aluminio.

A todas las muestras se le aplicó el proceso de coagulación con aluminio, al aplicar un volumen conocido de solución a 300 rpm por un minuto.

Enseguida, las muestras de agua se agitaron a 60 rpm por 10 min, y se dejaron reposar para su sedimentación por 30 minutos, entonces se determinaron los parámetros.

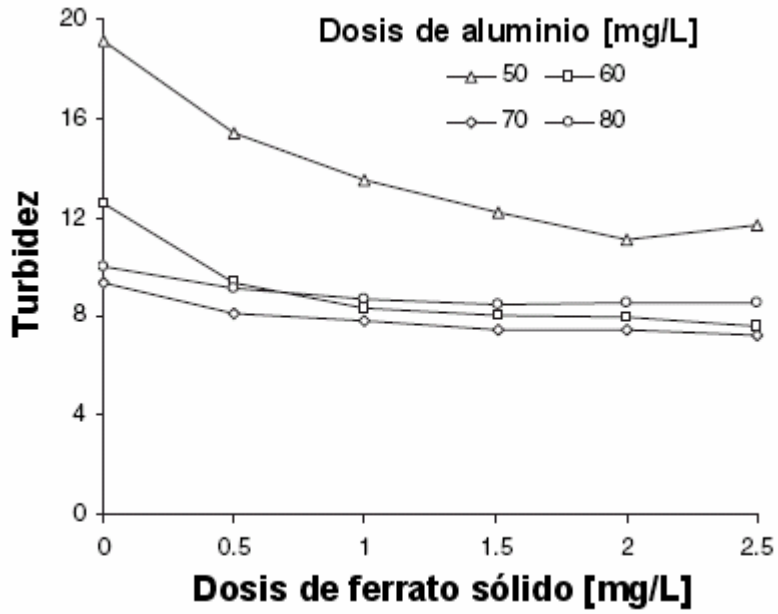


Figura 2.6 Variación de la turbidez al agregar ferrato de potasio, después de la sedimentación (Wei y Young-Mei, 2004).

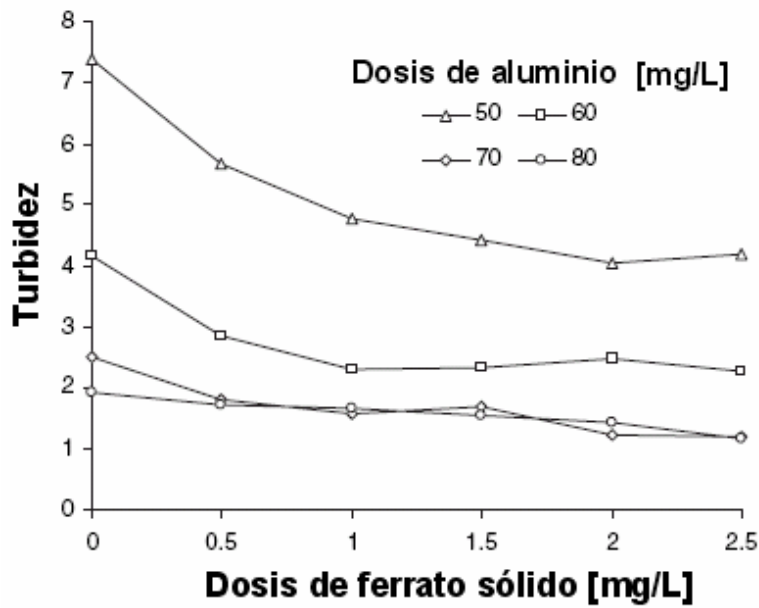


Figura 2.7 Variación de la turbidez al agregar ferrato de potasio, después de la filtración (Wei y Young-Mei, 2004).

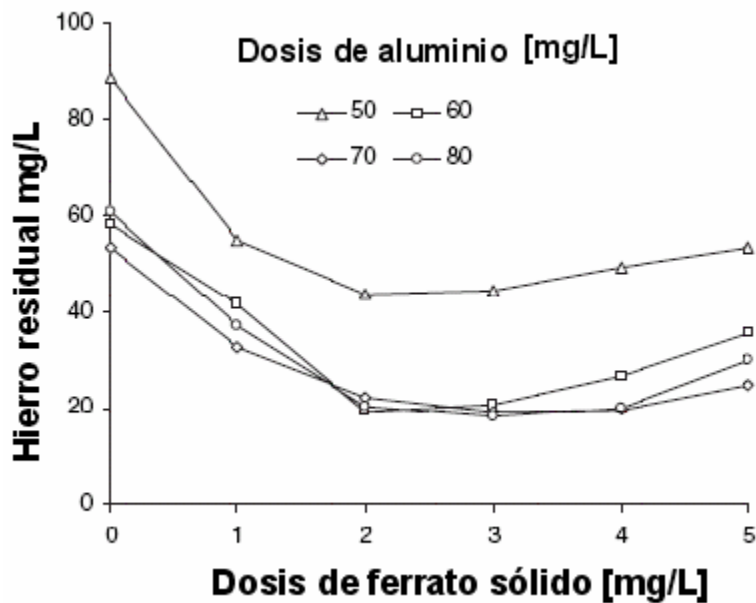


Figura 2.8 Variación de la concentración de hierro residual después de la filtración (Wei y Young-Mei, 2004).

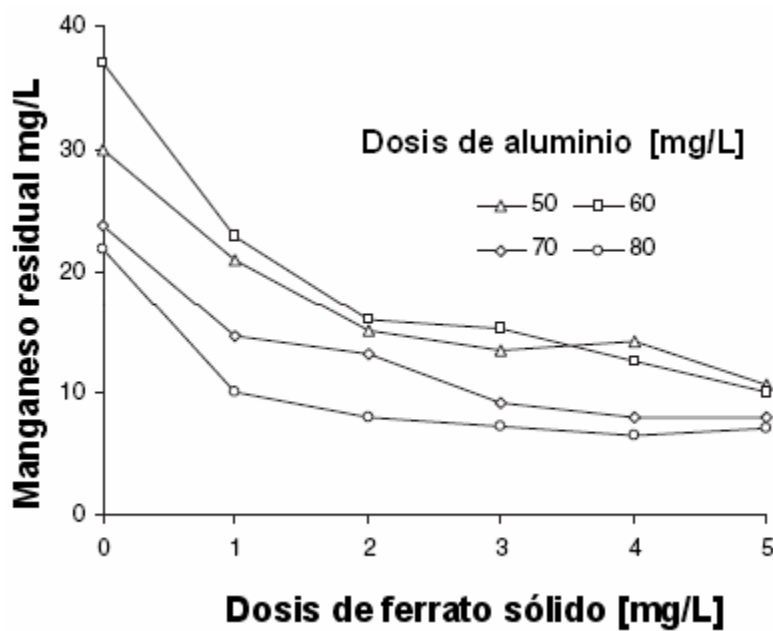


Figura 2.9 Variación de la concentración de Manganeso residual después de la filtración (Wei y Young-Mei, 2004).

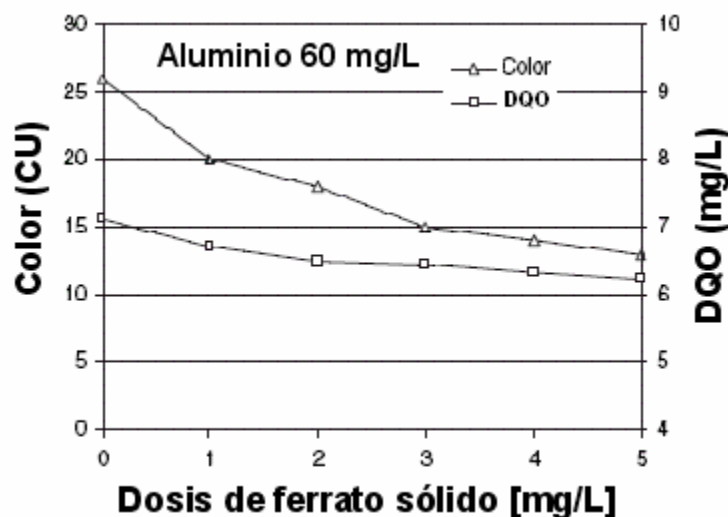
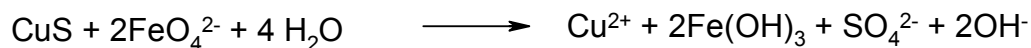
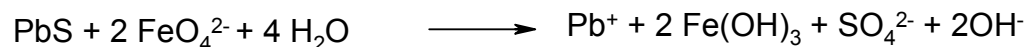
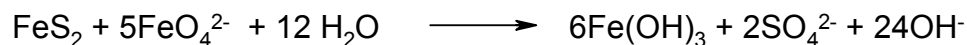


Figura 2.10 Variación del color y de la DQO, con respecto a la dosificación del ferrato de potasio (Wei y Young-Mei, 2004).

2.9 Aplicación del ferrato de potasio en la oxidación de los jales de azufre

Se ha investigado la química de los jales de azufre de las minas y se trataron con el ferrato de potasio (K_2FeO_4) en mezcla acuosa. El sistema de reacción se cree, pueda servir, para ser paralelo a una oxidación geoquímica en la cual el ion del ferrato substituya al oxígeno (Murshed, *et al*, 2003).

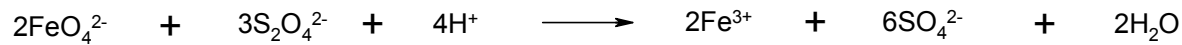
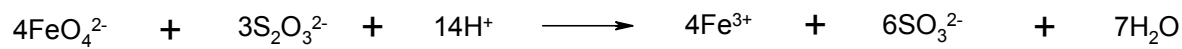
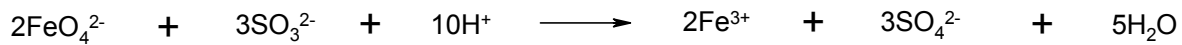
Debido a la matriz química compleja que existe en las colas de azufre naturales, y la complejidad de las muchas reacciones que ocurren entre el ferrato de potasio y los jales de azufre, es difícil para comprobar y para cuantificar completamente la química de las reacciones que fueron realizadas. Todavía, estos resultados sugieren una química constante con la oxidación ambiental de sulfuros. La oxidación de la piritita (FeS_2) puede ocurrir como sigue (Murshed, *et al*; 2003):





El esquema es constante con observaciones esto es:

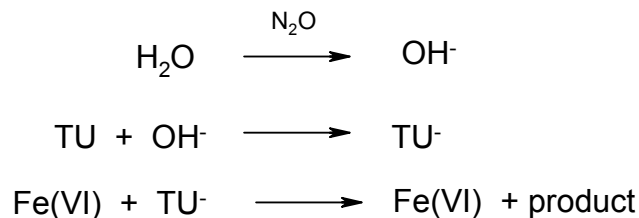
- (1) los metales se extrajeron en la fase acuosa;
- (2) el sulfato se encontró presente en la solución del extracto en el azufre, en niveles suficientemente altos (más allá de solubilidad) y da lugar a la precipitación del sulfato del hierro; y
- (3) el sulfuro (presuntamente sulfhídrico) y las composiciones del metal en los sólidos se redujeron significativamente (Murshed, *et al*, 2003):



2.10 Cinética de la oxidación de tiurea con ferrato de potasio

Se ha encontrado que al oxidar la tiurea ($\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$) se forman subproductos y dependen del pH y las condiciones de mezclado en la reacción. En la tabla 2.1 aparecen algunas constantes cinéticas, debidas a la reacción del ferrato con otros compuestos. (Sharma, 1999).

El esquema de la reacción del Fe(VI) con el radical tiurea (TU^\cdot):



La expresión para la reacción de la tiurea con el ferrato puede expresarse como:

$$\frac{-d[\text{Fe(VI)}]}{dt} = k[\text{Fe(VI)}]^m [\text{tiurea}]^n \quad \text{Ec. 2.1}$$

$[\text{Fe(VI)}]$ es la concentración del ferrato;



$[tiurea]$ es la concentración de la tiurea;
 m, n son los ordenes de la reacción
 k es la constante de reacción.

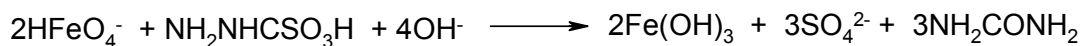
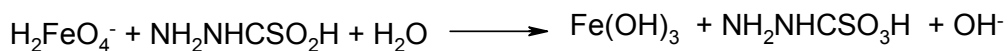
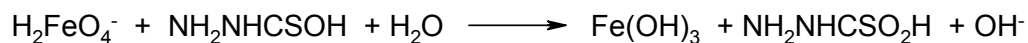
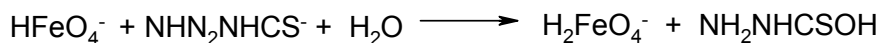
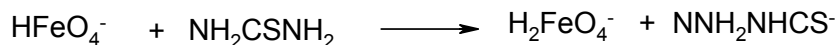
Los estudios cinéticos siguieron un comportamiento de pseudo primer orden, también fueron hechos con un exceso de tiurea, la ecuación anterior puede describirse como:

$$\frac{-d[Fe(VI)]}{dt} = k_1[Fe(VI)]^m \quad \text{Ec. 2.2}$$

$$\text{donde: } k_1 = [tiurea]^n$$

Las medidas de la cinética, llevaron a concluir que existe una oxidación en el azufre, de 2^- a 6^+ por el ferrato. Por el pH, se toma en cuenta que existe el ion $HFeO_4^-$ y éste es el que reacciona con la tiurea.

Los mecanismos para la reacciones son los siguientes (Sharma *et. al.*, 1999):



REACCIÓN NETA:

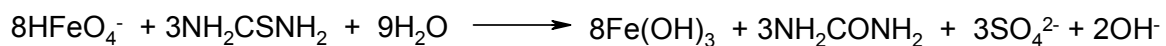




Tabla 2.1 Cinética del Fe(VI) de la oxidación de compuestos que contienen azufre (Sharma, 1999).

Compuesto (R)	Fórmula	$K(\text{HFeO}_4^- + \text{R})$ $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Referencia
Sulfuro de hidrógeno (a 15°C)	H_2S	1.2×10^7	Sharma (1998)
Tiosulfato	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	3.6×10^4	Johnson (1992)
Tiurea	NH_2CSNH_2	1.9×10^4	Sharma (1999)
Bencensulfonato	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2^-$	7.0×10^3	Johnson (1992)
Metionina	CH_2SMet	6.5×10^3	Johnson (1992)
Tioxano	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OS}$	2.9×10^3	Reed (1998)
Dimetil sulfóxido	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3$	1.1×10^2	Bartzatt (1986)

En la aplicación del ferrato de potasio, en la remoción de contaminantes de las aguas de un lago rico en materia orgánica natural (**MONs**, **NOMs** en inglés). (Las MON's tienen una influencia muy fuerte en la estabilidad de partículas inorgánicas, por medio de sus interacciones, esto hace que en el agua rica en MONs, se dificulte la coagulación). Al aplicar la sal oxidante de hierro, se ha visto un descenso en los parámetros de los contaminantes en esas aguas (Wei y Young-Mei, 2004).

En el estudio (Wei y Young-Mei, 2004), representado en la figura 2.11, se usó una prueba de jarras estándar y un estudio en planta piloto, que se llevaron a cabo para evaluar la efectividad del ferrato de potasio como una preoxidación y enseguida la coagulación de agua de lago, rica en MONs.

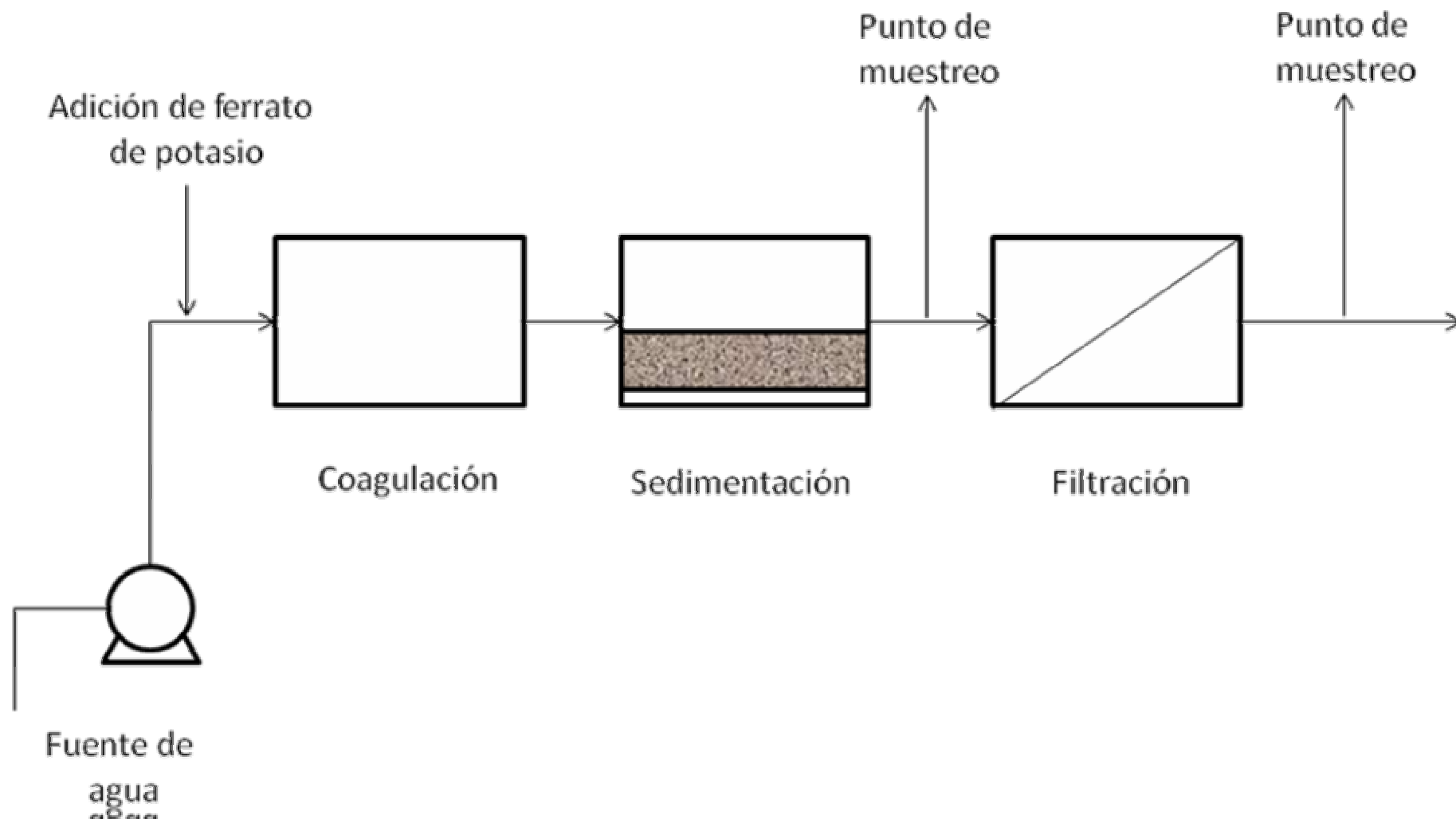


Figura 2.11. Simulación del proceso de PTAR, y de los puntos obtenidos por prueba de jarras.



También la turbidez, el hierro residual y el manganeso residual fueron los parámetros que mejoraron, los resultados obtenidos, se muestran en la tabla 2.2 (Wei y Young-Mei 2004).

Tabla 2.2 Parámetros comparados entre las sales de hierro y aluminio con el ferrato de potasio (Wei, 2004)

	Sulfato de aluminio	Sulfato de hierro	Con ferrato de potasio
pH	6.75 – 7.48	6.75 – 7.48	7
Dosis óptima como Al(III) o Fe(III) [mmol/L]	0.37	0.36	0.36
Remoción de turbidez (%)	80	86	94
Remoción de color (Vis₄₀₀-abs)	50	86	94
DQO total removida (%)	6	16	32

Teniendo en cuenta esos valores, el ferrato se aplicó en nuestro estudio en aguas residuales.

El desarrollo comparativo del ferrato de potasio, sulfato férrico y sulfato de aluminio para la remoción de la turbidez, demanda química de oxígeno (DQO), color (como AbsVis₄₀₀) y bacterias, se evaluó en el tratamiento de aguas. Para la coagulación y desinfección del agua residual el ferrato de potasio puede remover más contaminantes orgánicos, DQO y bacterias en comparación con otros coagulantes para la misma dosis usada, también el ferrato de potasio produjo menos volumen de lodos y remueve más contaminantes; esto puede hacer que cualquier tratamiento subsecuente, sea más fácil o sencillo. (Jiang, *et al.*; 2005)

2.11 Aplicación del ferrato en aguas del río Támesis

Las muestras utilizadas se colectaron de un influente de la planta de tratamiento de aguas del río Támesis, en Inglaterra. (Jiang, *et al.*; 2005)



Los parámetros estudiados del agua del río al aplicar ferrato de potasio, fueron similares a los que evaluaron Wei y Young-Mei en el 2004, los resultados se muestran en la tabla 2.3, y se comparan en la tabla 2.2.

Tabla 2.3 Comparación de datos entre las sales de ferrato y sales de aluminio-hierro. (Jiang 2005).

	SA	SF	FP
pH	6.75-7.48	6.75-7.48	7
Dosis óptima como Al(III) o Fe(III) [mmol/L]	0.37	0.36	0.36
Remoción de turbidez (%)	80	86	94
Remoción de color (abs-Vis₄₀₀) (%)	50	50	92
Remoción DQO total (%)	6	16	32
Remoción DQO disueltos (%)	4	7	14
Inactivación de bacterias En términos de log₁₀	1	1.05	>4

S.A.: Sulfato de aluminio

S.F.: Sulfato de hierro

F.P.: Ferrato de potasio



CAPÍTULO 3 DISEÑO DEL EXPERIMENTO

3.1. El valor de pH óptimo.

El agua a tratar es agua congénita, antes que nada, se tiene que caracterizar, con los datos ya mencionados en artículos anteriores (Wei y Young-Mei, 2004). Estos trabajos ya han reportado remoción en parámetros importantes como la disminución de turbidez, DQO, DBO, y microorganismos.

En este experimento, se tendrá que caracterizar el agua. En las pruebas de jarras estándar, uno de los parámetros a determinar es el pH. Este parámetro es importante, puesto que se debe de verificar el pH, en donde disminuye la turbiedad.

En este tratamiento, se puede usar un modelo Unifactorial siguiendo el método usado por Bravo(1996):

$$Y_{ijk} = \mu + \tau_i + \epsilon_{ijk} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde:

- Y_{ijk} : la j-ésima observación del tratamiento i
- μ : la media global, la cual es común a todos los tratamientos
- τ_i : parámetro único para el i-ésimo tratamiento llamado efecto del tratamiento i-ésimo
- ϵ_{ijk} : Componente aleatoria del error

Se debe seleccionar el pH óptimo en el cual se remueve una cantidad de turbidez mayor.

3.2 Experimento con ferrato de potasio.

Pero con el ferrato de potasio existe un problema, se ha reportado por Graham, (2004) que es más estable entre pH 9 y 10, en valores de pH ácidos se descomponen fácilmente por otro lado, con valores de pH básico es estable.



En este sentido, se tiene que revisar si en el pH óptimo encontrado para la muestra anterior al agregar una dosis conocida de ferrato de potasio, entra dentro del valor de pH en la cual el ferrato es estable o no, para remover un mayor número de contaminantes (en concentración o en parámetros previamente descritos.)

Los datos se clasificaran en corridas, y se fijará al inicio un pH óptimo

Tabla 3.1 Parámetros a monitorear.

Corrida	pH	Dosis de K_2FeO_4	Turbiedad	% Turbiedad removida	Promedio
1	Óptimo	Seleccionada			
2	Óptimo	Seleccionada			
3	Óptimo	Seleccionada			
4	Óptimo	Seleccionada			
5	Óptimo	Seleccionada			

Los datos se tratarán con un modelo bifactorial, descrito por el siguiente modelo estadístico lineal (Bravo, 1996).

$$Y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad \text{Ec. 3.2}$$

Donde

- Y_{ijk} : es la respuesta observada cuando el factor a se encuentra en el i-ésimo nivel
- μ : es el efecto medio general
- τ_i : es el efecto de i-ésimo nivel del factor A
- β_j : es el efecto del j-ésimo nivel del factor B
- $(\tau\beta)_{ij}$: es el efecto de la interacción entre τ_i y β_j
- ε_{ijk} : es el componente del error aleatorio



Se pide:

1. Identificar los elementos del problema planteado. Escribir el modelo matemático asociado y las condiciones del mismo.
2. Construir la tabla ANOVA.
3. Sacar conclusiones sobre los factores que influyen en la remoción de contaminantes.

Al existir un cambio por la característica del experimento, esto es, dado que hay dos factores con una sola réplica, es decir una observación con una sola celda, el modelo es: (Montgomery, 2005).

$$Y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + \epsilon_{ij}$$

El experimento se basa en la prueba de jarras estándar, ahorrando un paso al tener el valor del pH óptimo (pH = 9) y al encontrar un valor de solubilidad máximo para el ferrato.

$$Y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + \epsilon_{ij}$$

Donde

Y_{ijk} : es la respuesta observada cuando el factor A se encuentra en el i-ésimo nivel

μ : es el efecto medio general, depende del valor medido, ya sea DQO, Salinidad, Hidrocarburos totales, etc.

τ_i : es el efecto de i-ésimo nivel del factor A, este caso será el valor de cada prueba.

β_j : es el efecto del j-ésimo nivel del factor B, para el experimento será el número de corridas

ϵ_{ij} : es el componente del error aleatorio, el error asociado a cada corrida y a cada prueba (vaso).



3.3 Prueba de hipótesis

El diseño experimental, se basó en mostrar la disminución de los parámetros, al disminuir los valores de los contaminantes en el agua, DQO, salinidad, turbiedad e hidrocarburos totales, los cuales son afectados por la oxidación química. Esto es, que la media de cada uno de los valores tomados antes y después del experimento son diferentes.

$$H_0: \mu_1 \neq \mu_2$$

Si los valores de las medias son iguales, no son afectados por el ferrato de potasio, entonces se rechaza la hipótesis nula, y se toma en cuenta la hipótesis alternativa.

$$H_1: \mu_1 = \mu_2$$

3.4 Prueba presuntiva.

La prueba presuntiva se llevó a cabo con agua de la planta de tratamiento de CU. Se tomó agua de la salida del desarenador, antes de la entrada del tanque de los lodos activados.

El agua se puso en vasos de precipitados y estos, en el aparato de prueba de jarras, y se agregó a dos vasos 0.01g de K_2FeO_4 , a tres se les agregaron 0.05g de K_2FeO_4 , y se dejó un vaso como testigo.

Se dejó agitar a 100 rpm por cinco minutos, a 30 rpm por 10 minutos y se dejó sedimentar por 20 minutos.

Se usó la microtécnica para medir la DQO, usando biftalato de potasio para hacer la curva de calibración y para comparación del valor de la DQO. Las muestras se digirieron por dos horas a 150° en una parrilla Hach. Se tomó 2.5 mL del sobrenadante, se le agregaron 2.5 de solución de digestión, y 1 mL de solución catalizadora. Se midió la absorbancia para cada muestra.



3.3.1 Resultados

Los resultados son los siguientes:

Tabla 3.2 Resultados para la obtención de curva patrón, usando biftalato de potasio

Concentración biftalato [mg/L]	Absorbancia	DQO equivalente [mg/L]
0.5	0.019	50
1.0	0.030	100
2.5	0.112	250
5.0	0.305	500
7.0	0.339	700

En la primer columna se muestra la concentración usada de biftalato, en la segunda columna están los valores de absorbancia, y en la tercer columna son los valores de equivalencia de la concentración del biftalato.

La curva resultante es la que sigue:

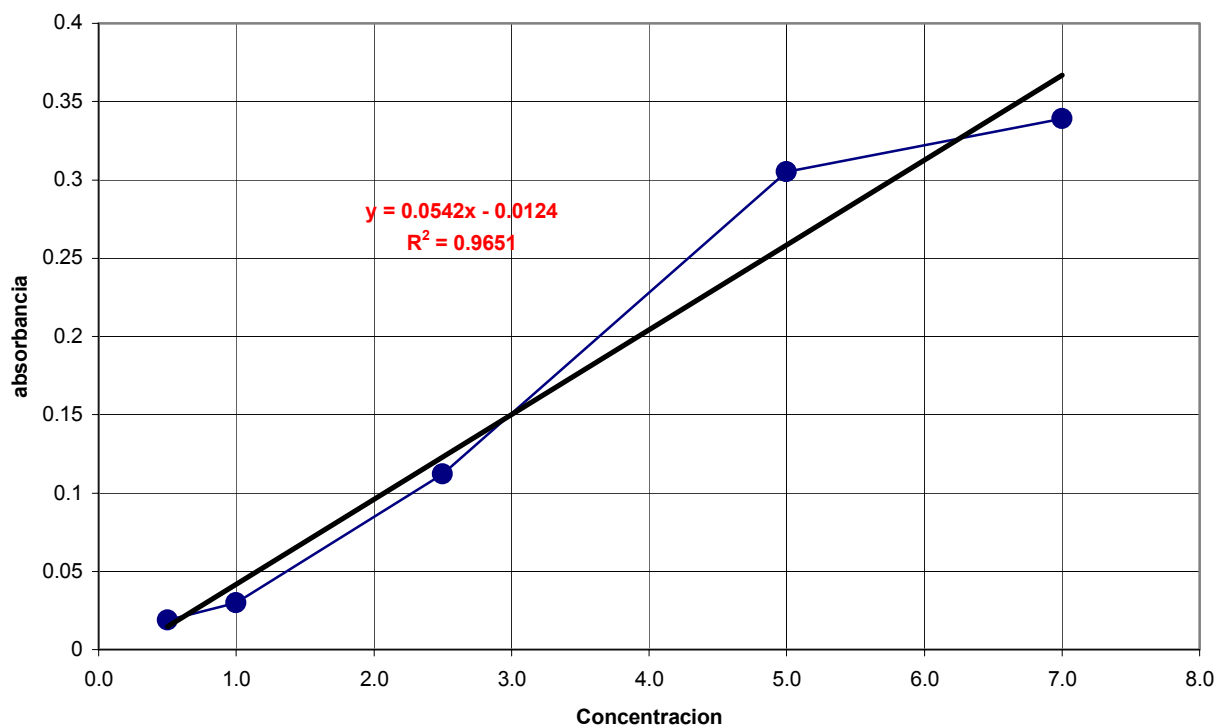


Figura 3.1 Curva patrón usando biftalato de potasio para conocer la equivalencia de DQO.



La ecuación de la recta de la regresión lineal es:

$$y = 0.0542x - 0.0124. \quad \text{Ec. 3.1}$$

Con esta recta se calcularon las concentraciones de DQO en la prueba:

Tabla 3.3 Resultados de la prueba con el agua residual.

Muestras	Absorbancia	Concentración calculada	Concentración de DQO real [mg/L]	
sin K ₂ FeO ₄ 1	0.360	6.871	687.1	
0.01 K ₂ FeO ₄ 2	0.250	4.841	484.1	Promedio 4.537
0.01 K ₂ FeO ₄ 3	0.217	4.232	423.2	
0.05 K ₂ FeO ₄ 4	0.217	4.232	423.2	Promedio 3.925
0.05 K ₂ FeO ₄ 5	0.210	4.103	410.3	
0.05 K ₂ FeO ₄ 6	0.174	3.439	343.9	

Despejando la variable x de la ecuación 3.1, y conociendo la absorbancia, se puede conocer la cantidad asociada de DQO en las muestras, y la remoción de ésta.

Tabla 3.4 Valores de DQO en el agua residual con y sin ferrato, y valor de remoción de DQO

	DQO mg/L	Remoción %
Agua cruda	687.1	----
Agua + .01 FeO4	453.7	33.969
Agua + .05 FeO4	392.5	42.875

3.4 Comentarios y conclusiones sobre el tratamiento del agua residual desarenada de la planta de CU.

El agua se tomó de la salida del desarenador de la planta de CU, este pretratamiento hace que se sedimenten las partículas más grandes, lo que deja mucha materia soluble y en suspensión. La acción del ferrato es en medio acuoso, lo que hace que actúe mejor en estas condiciones.



Al agregar el ferrato de potasio se observó el característico color púrpura, pero desapareció en menos de dos minutos.

No se buscó el valor de pH óptimo, puesto que se requería ver que sucedía en el valor del pH que trae en agua de forma natural, el cual fue de 8.1.

La remoción de la DQO no fue la adecuada para evitar un tratamiento biológico, pero sí ayuda para que entre en un nivel bajo. Por los resultados obtenidos, con una mayor cantidad de ferrato se podrá remover más materia oxidable.

Con las pruebas que se llevarán a cabo más adelante, se tendrá que buscar el valor de concentración óptimo.



CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y SU EVALUACIÓN

4.1. Caracterización del agua

La toma de la muestra fue en la Terminal marítima de dos Bocas, de PEMEX. La cual se muestra en la figura 4.1 y 4.2. La figura 4.3 muestra en que forma se tomó el agua.



Figura 4.1 Terminal marítima de dos Bocas, Tabasco. www.google.com

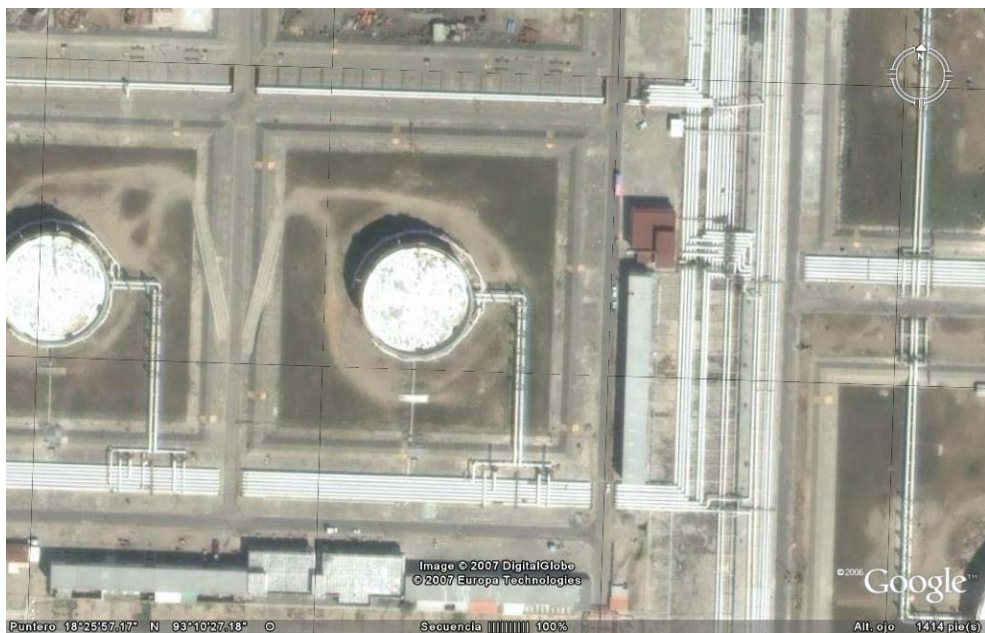


Figura 4.2 Tanque en donde se separa las aguas congénitas del petróleo crudo. www.google.com



Para la toma de muestra, se usó la técnica descrita en la NOM 014-SSA1-1993, para la toma de muestra de un grifo.

Tabla 4.1 Caracterización de las aguas congénitas

Parámetros	Resultado	Límites máximos permisibles	
pH	5.5 (<i>in situ</i>)	Sin normar	
Temperatura [°C]	43.5 (<i>in situ</i>)	Sin normar	
Conductividad [$\mu\text{S/cm}$]	164	Sin normar	
Turbiedad [NTU]	83	Sin normar	
Calcio [g/L]	29	Sin normar	
Magnesio [g/L]	2.042	Sin normar	
DQO [mg/L]	1600	Sin normar	
Salinidad	160	Sin normar	
Hidrocarburos totales [mg/L]	1.45	15 (zona costera)*	40 (zona marítima)*
Sólidos disueltos totales [mg/L]	206.32	500 (agua dulce)*	32,000 (aguas costeras, a 2 km mar adentro)*

* Estos valores son los únicos presentes en la norma NOM-143-SEMARNAT-2003.



Figura 4.3 Toma de muestra de agua congénita.

4.2 Descripción de la prueba al aplicar ferrato de potasio en las aguas congénitas.

Para llevar a cabo el experimento, se utilizó un aparato de prueba de jarras estándar, en donde se usó una dosis conocida de la sal oxidante, se usaron 500 mL de agua congénita.



Para la coagulación, se agitó vigorosamente a 100 revoluciones por minuto durante cinco minutos, esta operación se muestra en la figura 4.4 y 4.5, al aplicar el ferrato, apareció la coloración morada, típica del ferrato de potasio. Se tomó una muestra de cada vaso inicialmente, y después, al finalizar el experimento. Este método esta en trámite de registro de patente.



Figura 4.4 Mezcla rápida de las aguas congénitas al aplicar ferrato de potasio.

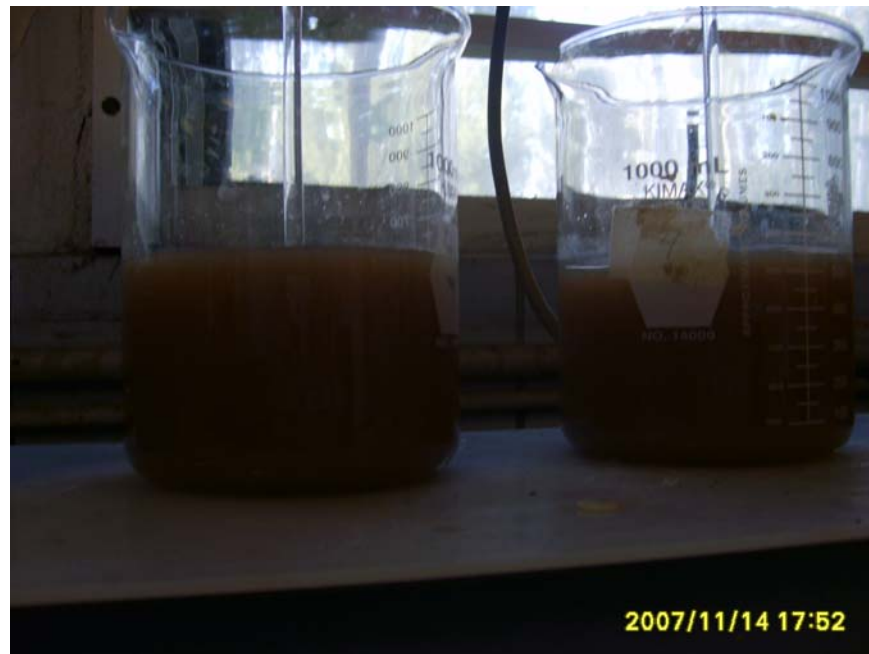


Figura 4.5 Color de las aguas congénitas al aplicar ferrato de potasio.



Para la floculación se dejó la agitación a 30 revoluciones por minuto, por 10 minutos y se dejó sedimentar por 20 minutos, la figura 4.6 y 4.7 muestran el proceso de floculación y sedimentación.

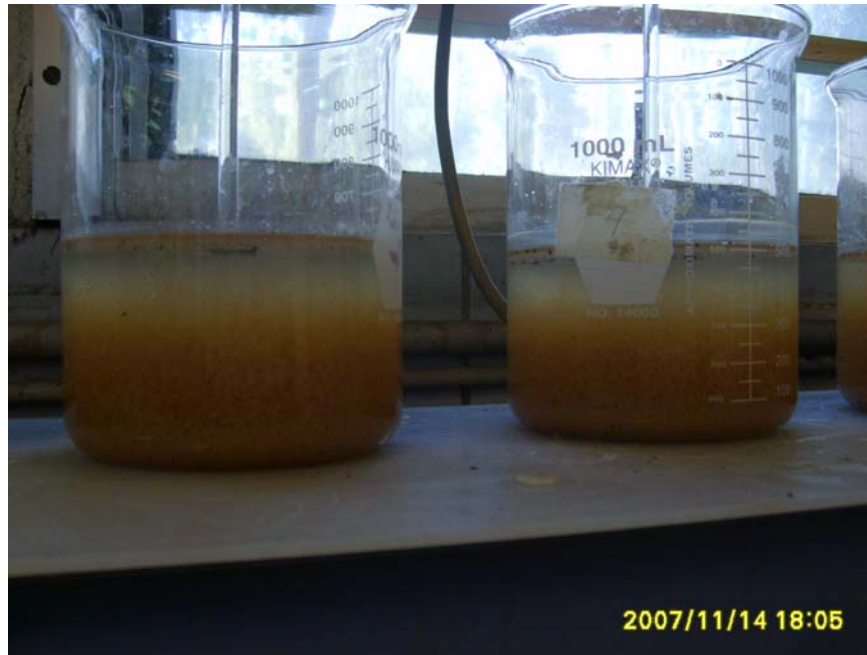


Figura 4.6 proceso de floculación terminado, para las aguas congénitas tratadas con K_2FeO_4 .



Figura 4.7 Color del agua al sedimentar los flóculos formados, después de aplicar el ferrato de potasio a las aguas congénitas.



4.3 Diagrama de flujo de la aplicación del ferrato de potasio

A continuación se presenta en la figura 4.5 el procedimiento que se llevó a cabo para aplicar el ferrato de potasio en una muestra de agua congénita.

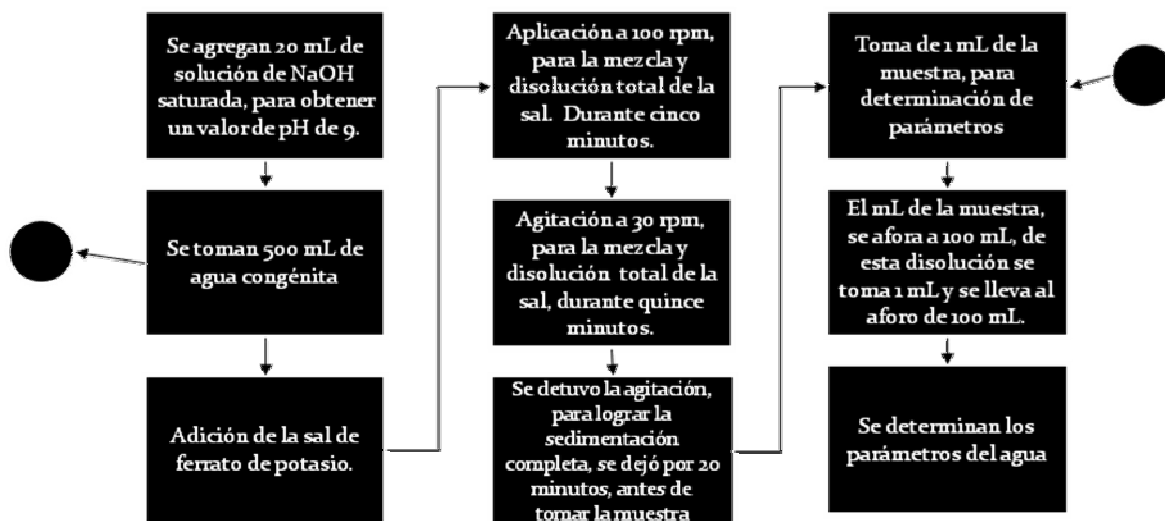


Figura 4.8 Diagrama de flujo para el experimento realizado con las aguas congénitas y el ferrato de potasio.

4.4 Resultados de la DQO.

Para llevar a cabo ésta prueba, se utilizó un aparato de prueba de jarras estándar, se tomó una muestra de cada vaso inicialmente, y después, al finalizar el experimento.

También se uso el método de reflujo cerrado, para medir la DQO, conocido como el método colorimétrico. (APHA, *et al.*, 1989).

Se obtuvieron los siguientes datos, los cuales se analizaron, tomando 1 mL, (antes y después del proceso de aplicación de la sal) y se diluyeron a 100 mL, tomando de esta última disolución, un mL y se llevó nuevamente a 100 mL. Los resultados de la DQO se presentan en las tablas 4.2 y 4.4. La prueba se hizo por triplicado.



Tabla 4.2 Valores de la DQO medida para las aguas congénitas, antes de la adición del ferrato al agua congénita. Los valores están dados en mg/L.

Prueba	V1	V2	V3	V4	V5	V6
DQO	1350.48	1672.03	1832.80	1864.95	3118.97	1993.57
	1107.14	2535.71	3071.43	1285.71	2357.14	2535.71
	2576.92	846.15	1423.08	2384.62	1615.38	2000.00

Se aplicó el diseño de experimentos descrito anteriormente, la ANOVA resultante está dada en la tabla 4.3:

Tabla 4.3 ANOVA para la DQO en las aguas congénitas antes de la adición del ferrato de potasio.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F ₀
Corrida	349232.59	2	174616.3	0.31
Prueba	1197085.23	5	239417.05	0.42
Residual	5721056.16	10	572105.62	
Totales	7267373.98	17	427492.59	

De acuerdo con el valor del F₀ de la fila de Prueba (0.4184), se acepta la ANOVA al ser menor F_{0.01,3,9} el cual tiene el valor de 6.99, por lo que se puede decir que el valor medio (μ_1) de la DQO fue de 1976.21 mg/L.

Al agua congénita del experimento, se le agregó en principio, una dosis de 1.0 g de ferrato de potasio por litro, se adicionó en forma de sal. Se siguieron los pasos del diagrama de flujo, expuesto anteriormente.

Los resultados fueron los siguientes, cabe mencionar que cada prueba se hizo por triplicado:

Tabla 4.4 Valores de la DQO, después de la adición del ferrato de potasio al agua congénita. Los valores están dados en mg/L.

Prueba	V1	V2	V3	V4	V5	V6
DQO	1118.97	797.43	1440.51	1376.21	1376.21	2778.14
	1089.29	571.43	571.43	5350.71	571.43	2785.71
	1230.77	1230.77	2192.31	846.15	2384.62	1230.77

Se aplicó el diseño de experimentos descrito anteriormente, la ANOVA resultante está dada por la tabla 4.4:



Tabla 4.5 ANOVA para la DQO en las aguas congénitas después de aplicar ferrato de potasio.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F ₀
Corrida	421893.97	2	210946.98	0.13
Prueba	6310882.42	5	1262176.48	0.76
Residual	16507416.60	10	1650741.66	
Totales	23240193.00	17	1367070.17	

Conforme al valor de la F₀ de prueba (0.7646) el cual es menor de F_{0.01,3,9} (6.99) el experimento es positivo y se acepta la ANOVA, teniendo como media (μ₂) el valor de 1607.93

Entonces se cumple la hipótesis nula Ho: μ₁ ≠ μ₂; H0: 1976.21 ≠ 1607.93.

Se calculó después de esto, la eficiencia de remoción:

$$\eta = \frac{1976.21 - 1607.93}{1976.21} * 100 = 18.64\%$$

4.5 Resultados de la salinidad

Al ser descargada el agua congénita en el mar (NOM-143-SEMARNAT-2003), la salinidad toma un valor importante. La salinidad del mar promedio, esta el valor de 34.6 hasta 34.8 UPS (unidad de salinidad práctica). el agua congénita, presenta una cantidad mucho mayor de este parámetro, y es una determinación indirecta de los sólidos disueltos en el agua. (Riley y Chester, 1989).

La determinación de la salinidad, se llevó a cabo por argentometría, como una medición directa de cloruros. La cuantificación de los cloruros, se logró al usar nitrato de plata como una solución titulante, usando una disolución indicadora de dicromato-cromato de potasio, el punto de equivalencia se da al obtener un color rojo ladrillo, desde un color amarillento. Esta determinación, es aplicable para agua de uso doméstico, industrial y residuales. (Bolaños, *et. al*, 2007)

Sin embargo, sólo mide la cantidad de halogenuros de plata, no la salinidad total. Por lo que se calculó con una modificación de la salinidad dada por los halogenuros, a un valor de salinidad total (Fofonoff, *et. al.*, 1983)



Los valores encontrados para la salinidad, antes y después de agregar el ferrato de potasio, son los que se presentan en la tabla 4.6 y 4.8, respectivamente, las pruebas se hicieron por triplicado.

Tabla 4.6 Valores de salinidad medida para las aguas congénitas, antes de la adición del ferrato de potasio.

Prueba	V1	V2	V3	V4	V5	V6
Salinidad	102.76	105.15	97.98	102.76	97.98	97.98
	102.48	128.10	85.40	153.71	119.56	145.17
	97.44	107.18	116.92	107.18	116.92	107.18

Se aplicó el diseño de experimentos descrito anteriormente, la ANOVA resultante está dada por la tabla 4.7:

Tabla 4.7 ANOVA para la salinidad en las aguas congénitas antes de la adición del ferrato de potasio.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F ₀
Corrida	1434.65	2	717.33	1.4
Prueba	1093.38	5	218.68	0.43
Residual	5060.08	10	506.01	
Totales	2532.05	17	148.94	

De acuerdo al valor de la prueba F₀ de Prueba (0.4321) el cual es menor al valor de F_{0.01,3,9} (6.99) el experimento de la aplicación del ferrato de potasio en el agua congénita, es positivo, y se obtuvo una media de 110.66.

De la misma manera que con la DQO, se tomó la muestra final, los datos resultantes se presentan en la tabla 4.8

Tabla 4.8 Resultados de la medición de la salinidad, después de la adición del ferrato de potasio al agua congénita.

Prueba	V1	V2	V3	V4	V5	V6
Salinidad	86.03	87.95	88.90	88.90	88.90	87.95
	102.48	111.02	102.48	85.40	102.48	111.02
	77.95	77.95	87.69	77.95	87.69	97.44

La ANOVA resultante se presenta en la tabla 4.9



Tabla 4.9 ANOVA para la salinidad en las aguas congénitas después de aplicar ferrato de potasio.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F ₀
Corrida	1090.16	2	545.08	13.68
Prueba	361.76	5	84.27	2.11
Residual	398.50	10	39.85	
Totales	1850.42	17	23.50	

Conforme al valor de la F₀ de Prueba (2.1148) el cual es menor de F_{0.01,3,9} (6.99) el experimento es positivo y se acepta la prueba, teniendo como media (μ₂) el valor de 91.68

Entonces se cumple la hipótesis nula Ho: μ₁ ≠ μ₂; H0: 110.66 ≠ 91.68.

Se calculó después de esto, la eficiencia de remoción:

$$\eta = \frac{110.66 - 91.68}{110.66} * 100 = 17.15\%$$

4.6 Resultados de la turbiedad

Los resultados de la turbiedad, se determinaron con un turbidímetro marca Hach.

Tabla 4.10 Resultados de la medición de la turbiedad, después de la adición del ferrato de potasio al agua congénita.

Prueba	V1	V2	V3	V4	V5	V6
Turbiedad	130	130	145	120	110	115
	102	125	85	110	120	110
	97	110	110	105	110	108

La ANOVA resultante se presenta en la tabla 4.9

Tabla 4.11 ANOVA para la turbiedad en las aguas congénitas antes de aplicar ferrato de potasio.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F ₀
Corrida	1209.25	2	604.626	3.64
Prueba	269.57	5	53.92	0.33
Residual	1658.93	10	165.89	
Totales	3137.76	17	427492.59	

De acuerdo con el valor del F₀ de la fila de Prueba (0.325), se acepta la ANOVA al ser menor F_{0.01,3,9} el cual tiene el valor de 6.99, por lo que se puede decir que el valor medio (μ₁) de la turbiedad es de 113.47 mg/L.



De la misma manera que con la DQO, se tomó la muestra final, los datos resultantes se presentan en la tabla 4.12

Tabla 4.12 Resultados de la medición de la turbiedad, después de la adición del ferrato de potasio al agua congénita.

Prueba	V1	V2	V3	V4	V5	V6
Turbiedad	35	25	28	22	16	21
	18	20	20	18	21	42
	22	25	18	22	20	22

La ANOVA resultante se presenta en la tabla 4.13

Tabla 4.13 ANOVA para la turbiedad en las aguas congénitas después de aplicar ferrato de potasio.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Fo
Corrida	27.11	2	13.56	0.27
Prueba	164.94	5	32.99	0.65
Residual	508.89	10	50.89	
Totales	700.94	17	1367070.17	

Conforme al valor de la F_0 de Prueba (0.648) el cual es menor de $F_{0.01,3,9}$ (6.99) el experimento es positivo y se acepta la prueba, teniendo como media (μ_2) el valor de 23.06

Entonces se cumple la hipótesis nula $H_0: \mu_1 \neq \mu_2$; $H_0: 113.47 \neq 23.06$.

Se calculó después de esto, la eficiencia de remoción:

$$\eta = \frac{113.47 - 23.06}{113.47} * 100 = 79.68\%$$

4.7 Resultados de hidrocarburos.

Los hidrocarburos, se midieron por el método de cromatografía de gases, con una extracción previa líquido-líquido, para preparar la muestra. Se usó una mezcla de solvente, los cuales fueron hexano y diclorometano, en una relación 1:1, como el adsorbente, para los hidrocarburos presentes en las aguas congénitas.



Figura 4.9 Cromatógrafo de gases (6890N).

Las condiciones del cromatográficas, fueron las siguientes:

Cromatógrafo de gases: 6890 Agilent Technologies

Detector: espectrómetro de masas 5973N, cuadrupolo de impacto electrónico.

Temperatura del inyector: 300°C

Temperatura de la fuente de iones: 245°C

Columna: HP-5MS de 30 m x 0.25 mm

Gas acarreador: Helio Grado BIP (INFRA)

Modo de monitoreo: Ión seleccionada (SIM, en inglés)

Rampa de temperaturas: 45°C-5min, Inc. 15°C/min, 250°C – 5 min.

A diferencia de la DQO y de la salinidad, aquí se tomaron 100 mL, de la muestra, para poder hacer la extracción. Estas alícuotas se tomaron antes y después de agregar el ferrato de potasio.

Los hidrocarburos, tanto aromáticos, como lineales, identificados en las aguas congénitas son los siguientes:



Hidrocarburos aromáticos		Hidrocarburos lineales	
Naftaleno		• n-decano	• n-heneicosano
2-metilnaftaleno		• n-dodecano	• n-docosano
1-metilnaftaleno	dibenzotiofeno	• n-tetradecano	• n-tricosano
bifenilo	fenantreno d10	• n-pentadecano	• n-tetracosano
2,6-dimetilnaftaleno	fenantreno	• n-hexadecano	• n-pentacosano
acenafteno	1-metilfenantreno	• n-heptadecano	• n-hexacosano
2,3,5-trimetilnaftaleno	2-metilfenantreno	• pristano	• n-heptacosano
fluoreno		• n-octadecano	• n-octacosano
1-metilfluoreno		• fitano	• n-nonacosano
		• n-nonadecano	• n-triacontano
		• n-eicosano	

En la extracción, se rompió el equilibrio que mantiene una emulsión, esta agua con el petróleo, siendo esta una mezcla agua/aceite, lo que hace muy complejo su tratamiento.

Para este estudio, se midieron como “hidrocarburos totales”, puesto que la norma toma el valor total de los compuestos del petróleo de manera completa, no los separa como aromáticos y lineales. En la tabla 4.14 se muestran los valores encontrados en las aguas congénitas de los hidrocarburos, y en la tabla 4.16 los valores cuando se aplica el ferrato de potasio.

Tabla 4.14 Valores de hidrocarburos totales, antes de agregar el ferrato de potasio al agua congénita.

Prueba	V1	V2	V3	V4	V5	V6
hidrocarburos totales	0.892	1.911	1.742	1.085	0.811	1.709
	2.784	1.714	2.177	1.942	1.576	1.919
	2.417	0.619	2.276	2.113	3.205	3.291

En la tabla siguiente (4.15), se muestra los resultados de la tabla ANOVA para las aguas congénitas.

Tabla 4.15 ANOVA para hidrocarburos totales en el agua congénita, antes de agregar ferrato de potasio.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Fo
Corrida	2.90	2	1.452	0.3772
Prueba	31.73	5	6.346	1.6489
Residual	38.49	10	3.849	
Totales	9.66	17	0.568	



De acuerdo con el valor del F_0 de la fila de Prueba (1.6489), se acepta la prueba al ser menor $F_{0.01,3,9}$ el cual tiene el valor de 6.99, por lo que se puede decir que el valor medio (μ_1) de los hidrocarburos totales es de 1.899 mg/L.

De la misma manera que las muestras anteriores, se tomaron las muestras finales, se procesaron, y los datos resultantes se presentan en la tabla 4.16.

Tabla 4.16 Valores de hidrocarburos totales, después de agregar el ferrato de potasio al agua congénita.

Prueba	V1	V2	V3	V4	V5	V6
hidrocarburos totales	0.002	0.070	0.122	0.000	0.115	0.082
	0.445	0.045	0.032	0.005	0.002	0.015
	0.100	0.056	0.083	0.037	0.055	0.035

La tabla ANOVA es:

Tabla 4.17 ANOVA para valores de hidrocarburos totales en el agua congénita, después de agregar ferrato de potasio.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Fo
Corrida	0.003	2	0.002	0.080
Prueba	0.022	5	0.004	0.228
Residual	0.191	10	0.019	
Totales	0.173	17	0.01	

Conforme al valor de la F_0 de los Prueba (0.2275) el cual es menor de $F_{0.01,3,9}$ (6.99) el experimento es positivo y se acepta la prueba, teniendo como media (μ_2) el valor de 0.072. Entonces se cumple la hipótesis nula $H_0: \mu_1 \neq \mu_2$; $H_0: 1.899 \neq 0.072$

Se calculó después de esto, la eficiencia de remoción:

$$\eta = \frac{1.899 - 0.072}{1.899} * 100 = 96.20\%$$

Cabe destacar, que al analizar por separado los hidrocarburos aromáticos, desaparecieron por completo el bifenilo, el acenafteno y el 2,3,5 trimetilacenafteno, de las aguas congénitas antes del tratamiento, así como aparecieron compuestos después de aplicar esta sal



oxidante, los cuales fueron benzo(a)pireno, benzo(e)pireno y benzo(a)antraceno. Estos compuestos se muestran en la figura 4.2 y 4.3.

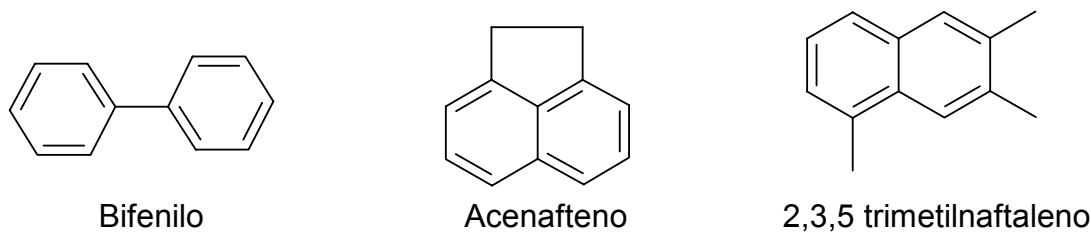


Figura 4.10 Hidrocarburos aromáticos que desaparecieron después del tratamiento con ferrato de potasio.

Son hidrocarburos aromáticos de bajo peso molecular, y al ver que aumenta algunos de peso molecular alto, la propuesta es que al pasar por la oxidación debida al ferrato de potasio, puedan romperse y agregarse a otros, para formar los segundos. Sin embargo se encontraron en un valor muy pequeño.

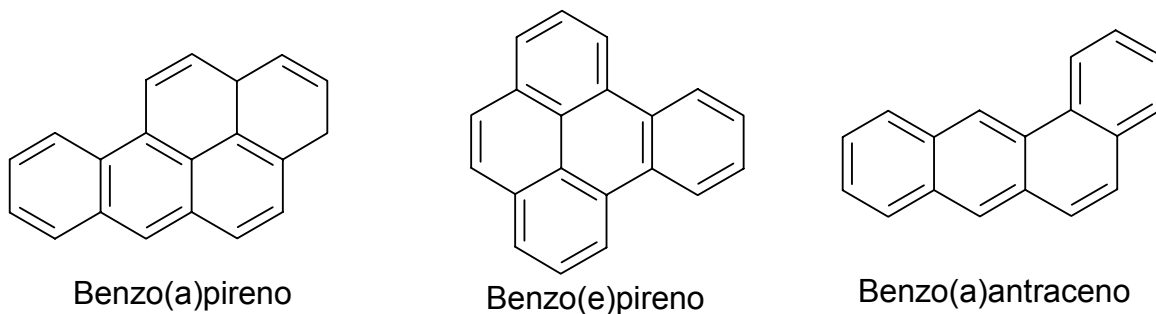


Figura 4.11 Hidrocarburos aromáticos que aparecieron después del tratamiento con ferrato de potasio

Por los resultados obtenidos, se tiene disminución en los parámetros medidos, DQO, salinidad, turbiedad e hidrocarburos totales. Se esperaba una disminución mayor en la DQO, al ser una sal oxidante, sin embargo, la disminución fue menor de lo esperado, del 18.64%.

La salinidad se eligió por ser estar relacionada directamente a los sólidos disueltos, la salinidad, como se mencionó anteriormente, se cuantificó por argentometría y se aplicó el método modificado por Fofonoff & Millard (1983). La remoción fue del 17.15%. La disminución es debida en parte, a la coagulación y floculación, debida a la reducción del



hierro (VI) a hierro (III), y por la acción del pH, se forma el $\text{Fe}(\text{OH})_3$, el cual precipita, arrastrando a su paso, los contaminantes por efecto de los flóculos.

Por el mismo barrido, y los fenómenos fisicoquímicos, la turbidez disminuyó, ésta si se redujo en una cantidad significativa, del 79.68%.

Con los hidrocarburos, la reducción fue de 96.20%, casi se removieron todos los hidrocarburos presentes del agua.

Los resultados se resumen en la tabla 4.18.

Tabla 4.18. Disminución de los parámetros medidos en las aguas congénitas.

Parámetro	Disminución [%]
DQO	18.64
Salinidad	17.15
Turbiedad	79.86
Hidrocarburos totales	96.20



CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

5.1 Conclusiones.

Se pronosticaron algunos parámetros permisibles como son la DQO, la salinidad, la turbiedad y los hidrocarburos totales. La salinidad se toma como una medición indirecta de los sólidos disueltos totales, considerando la legislación mexicana, específicamente la NOM-143-SEMARNAT-2003, que establece las especificaciones ambientales para el manejo de agua congénita asociada a hidrocarburos, se buscó que tales parámetros fueran afectados por el ferrato de potasio con base en la revisión bibliográfica.

Se determinaron los parámetros como son la DQO, la turbiedad, los hidrocarburos totales y la salinidad en las aguas congénitas de la planta de tratamiento de Dos Bocas, Tabasco, utilizando técnicas analíticas instrumentales, tales como método de reflujos cerrados, el medidor de turbiedad (turbidímetro Hach), cromatografía de gases y argentometría, encontrándose valores más altos que en una agua residual doméstica, en el caso de la salinidad es mucho más alta que el valor que presenta el agua de mar.

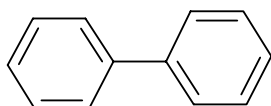
Se planteó un diseño del experimento basado en los valores medios de la salinidad y la DQO considerando las pruebas con el agua de planta de tratamiento de Dos Bocas con diferentes dosis de ferrato de potasio a pH óptimo, el cual fue definido en el valor de 9, puesto que es el segundo valor en donde se tiene la mayor estabilidad de la sal, con respecto al pH, no se llega al valor de pH de 10, puesto que empiezan a precipitar un mayor número de sales, y se lleva un mayor gasto de reactivo para obtener un pH básico; Las aguas congénitas usadas, tiene un valor de pH ácido. Basándose en el diseño del experimento, se monitorearon los parámetros seleccionados, encontrándose que hay diferencia significativa entre los valores medios, aceptándose la hipótesis nula.

Se calcularon las eficiencias de remoción de los parámetros seleccionados para el agua de la planta de tratamiento de Dos Bocas, considerando los valores iniciales y finales y se encontró una remoción baja para la DQO y para la salinidad, para la Turbiedad y para los hidrocarburos aromáticos es mayor.

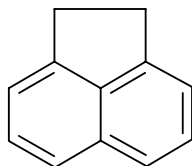


Se formularon las posibles reacciones de óxido-reducción tomando en cuenta los resultados obtenidos y la información presentada básicamente en la literatura.

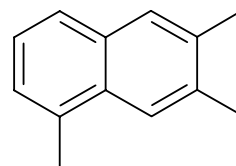
Para los hidrocarburos, los que desaparecieron, fueron los hidrocarburos aromáticos, de forma total, estos se presentan a continuación:



Bifenilo

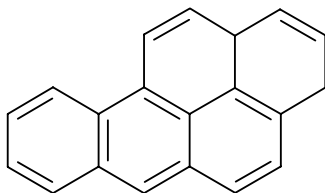


Acenafteno

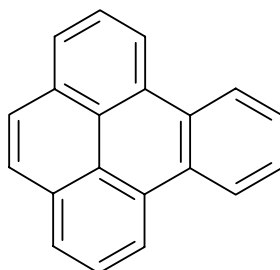


2,3,5 trimetilnaftaleno

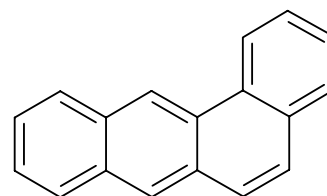
Los hidrocarburos encontrados son los siguientes:



Benzo(a)pireno



Benzo(e)pireno



Benzo(a)antraceno

Se justificó ampliamente el uso del ferrato de potasio comprobando su aplicación en las aguas congénitas (efluente de los tanques de almacenamiento de Dos bocas Tabasco) observándose que sí hubo remoción de contaminantes.

Finalmente se puede decir que se realizó una evaluación de la aplicación del ferrato de potasio en las aguas congénitas de la planta de Dos Bocas, Tabasco a nivel laboratorio empleando un diseño de experimento bifactorial de una celda aceptándose la hipótesis nula de trabajo, considerando los valores de la DQO, la salinidad, la turbiedad y los hidrocarburos totales.



5.2 Recomendaciones.

Se recomienda tener mucho cuidado en el manejo del agua congénita debido a que se volatiliza el ácido sulfhídrico disuelto, la cantidad de sal que contiene es muy alta, y la cantidad de hidrocarburos presentes, puede ser una fuente de contaminación, en los laboratorios.

Los análisis posteriores pueden tener interferencias debido a los contaminantes que presenta el agua congénita, se recomienda realizar un análisis muy detallado de las muestras de agua congénita así como una limpieza extrema del material utilizado.

De la misma manera se recomienda diluir las muestras, puesto que al hacer determinaciones, se salen de los valores de las curvas estandarizadas.

En el análisis de los sulfuros se recomienda hacer la técnica de destilación con ácido sulfúrico, para hacer su determinación.

La propuesta para el tratamiento de lodos, es que se pueden extraer los hidrocarburos antes de su disposición final, y se podrían recuperar metales pesados, las cantidades de calcio y magnesio son muy considerables, se podría hacer un tratamiento para obtenerlos de las aguas congénitas.



REFERENCIAS

- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Pollution Control Federation (WPCF). (1989) STANDARD METHODS For the examination of water and wastewater. APHA, Washington, DC.
- Bielski, B.H.J., Thomas, M. J., (1987) *Studies of hipervalente iron in aqueous solutions. 1. Radiation induced reduction of iron(VI) to iron(V) by CO₂⁻*. J. Am. Chem. Soc., 109, 7761-7764.
- Bolaños, A., Pérez, M., Garza, E., *Determinación de Cloruros por Argentometría*, <http://www.avantel.net/~arbolag/html/cloru.htm> 17 de septiembre de 2007.
- Bravo G. M. A., (1996), Tesis. *Tratamiento de las aguas residuales provenientes del destinte de papel periódico, usando coagulación floculación*. México D.F.
- Castillo E. I., Problemas de Calidad del Agua en México <http://www.ine.gov.mx/ueajei/publicaciones/estudios/397/castillo.html> 17/marzo/2007.
- Deiningner, J. Paul, Linda K. Chatfield and Duane R. Churchwell, (1990) "Developments in Transsuranic Element Polishing from Radioactive Wastewaters Using Ferrate (FeO₄⁻²) Chemical Technology", Symposium on Waste Management Tucson, AZ vol. 1, pp. 789-795.
- Delaude, L., Laszlo, P., (1996) *A novel Oxidizing reagent based on potassium ferrate*, J. Org. Chem., , 61, 6360-6370.
- Fofonoff, N. P. & Millard, R. C. (1983). *Algorithms for computation of fundamental properties of seawater*. J. Unesco Tech. Pap. mar. Sci. 44, 53 Unesco, Paris.
- Graham, N. Jiang, C., Li, X., Jiang, J., Ma, J., (2004) *The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate*. Chemosphere, 56, 949-956.
- Jiang, J.-Q., Panagouloupoulos, Al., Bauer, M., Pearce, P. (2006) *The application of potassium ferrate for sewage treatment*. J. Environ. Manage. 79, 215-220.
- Johnson, M. D. (1996) *Method for synthesizing ferrate and ferrate produced thereby* us patent # 5,746,994
- Li, C., Li, X.Z., Graham, N. (October 2005) *A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate* Chemosphere, 61, 537-543
- Mijaylova P., Sandoval L., Ramírez E. *Tratabilidad de las aguas residuales de desalación del petróleo, para su reúso en pozos de inyección al subsuelo*. Anuario IMTA, 2005
- Murshed, M., Rockstraw D. A., Hanson, A.T., Jonson, M., (2003), *Rapid oxidation of sulfide mine tailings by reaction with potassium ferrate*. Environ. Pollut., 125, 245-253.
- Montgomery, D. C. (2005) *Diseño y análisis de experimentos* Limusa Wiley México.
- Norma Oficial Mexicana NOM-143-SEMARNAT-2003, que establece las especificaciones ambientales para el manejo de agua congénita asociada a hidrocarburos.
- Norma Oficial Mexicana NOM 014-SSA1-1993 Procedimientos sanitarios para el muestreo de agua para uso y consumo humano en sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados
- ONU Comunicado PNUMA (*El problema de las aguas residuales es más serio de lo que parece*) http://www.adnmundo.com/contenidos/ambiente/aguas_residuales_ma_171006.html
Martes, 17 de Octubre de 2006



PEMEX, Desarrollo sustentable.

http://desarrollosustentable.pemex.com/files/content/informes_docs/informe01/dsi_01_11_descargas_agua.pdf
29 de agosto de 2007.

Riley, j. p., Chester, R. (1989) *Introducción a la química marina*. Ed. AGT México. 459 pág.

Rosell C. A., (1895) *J. Anal. Chem. Soc.*, pp. 760-69

Sharma, V. K., Rivera, W., Joshi, V. N., Millero, F. J., Oconnor, D. (1999) *Ferrate(VI)oxidation of Thiourea*. *Environ Sci Technol.* 33, 2645-2650.

Sharma, V. K. (2002) *Potassium ferrate (VI): an enviromental friendly oxidant*. *Adv. Environ. Res.* 6, 143 -156.

Schreyer, J. M. Ockerman, L. T., (1951) *Stability of the Ferrate(VI) ion in aqueous solution*, *Anal Chem* 23- 9, 1312-1314.

Thompson. G. W. Ockerman, (1951) L. T., Schreyer, J. M., *Preparation and purification of potassium ferrate*. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1379-1381.

UNESCO-WHO, (1998), *International Glossary of Hydrology Geneva* nº.12, 343 pp.

Wagner, B., Reinen, D., Brunold, Th. C., Güdel, H. U., (1995) *Iron (VI) in tetrahedral Oxo coordination: A single Crystal EPR Study*. *Inorg. Chem.*, 34, 1934-1942

Wei, L. Young-Mei. T, (2004)*Use of ferrate pre-oxidation in enhancing the treatment of NOM-rich lake waters*. *Water Sci. Technol.*, 4-4, 121-128.

Wood, Robert H. (1958), *The heat, free energy and entropy of ferrate(VI) ion*. *J. Am. Chem. Soc.* 80, 2038-2041