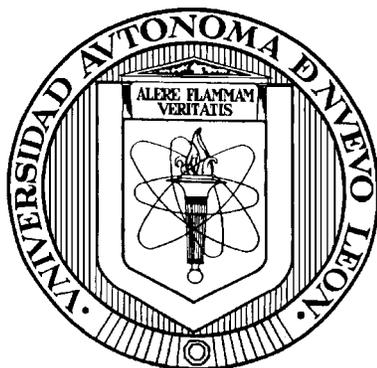


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



***EVALUACIÓN TECNO-ECONÓMICA DE LA OXIDACIÓN DE  
SULFITO A SULFATO DE SODIO***

**Por**

**RODOLFO CANTÚ PANG**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en  
Procesos Sustentables**

**Enero, 2006**

**EVALUACIÓN TECNO- ECONÓMICA DE LA OXIDACIÓN DE  
SULFITO A SULFATO DE SODIO**

**Aprobación de la Tesis:**

Dr. Cesar Alberto Sosa Blanco

---

Asesor de la Tesis

Dr. Eduardo Soto Regalado

Dra. Rosa de Carmen Miranda Guardiola

Dr. Juan Manuel Barbarin Castillo

---

Jefe de la División de Estudios de Postgrado o  
Secretario de Postgrado o  
Subdirector de Estudios de Postgrado

## **AGRADECIMIENTOS.**

A Dios por darme paciencia, sabiduría, salud y vida para llevar a cabo una meta más en mi camino.

A mi familia, en especial a: mis padres Rodolfo y Yolanda, por el apoyo y la orientación que siempre me han brindado, a mis hermanos Cynthia, Karla y Enrique, por sus chistes; a Ixchel por su comprensión y ayuda; y a todos los que de una forma u otra estuvieron presentes en la realización de este trabajo.

Al Dr. César Alberto Sosa Blanco asesor de mi tesis, al LQI. Alejandro Tijerina Guajardo, Gerente de ingeniería y nuevos productos de PYOSA planta 3 y al personal del laboratorio de investigación y desarrollo de la misma planta, por su apoyo durante la elaboración de esta investigación.

A mis compañeros Olga, Maraháí, Erik, Elizabeth, Ciro, Veronica, Fernando, Juan Jose, Armando, Diana, Rusbel, Patricia y demás compañeros y amigos dentro de la maestría por el apoyo y las ganas de seguir adelante aún después de todas las penurias y retos.

A la Facultad de Ciencias Químicas y a la Escuela de Graduados en Ciencias de la Universidad Autónoma de Nuevo León por el apoyo para la realización de mis estudios.

A mis amigos Bernardo, Ana Isabel, Alfredo, Janeth, Zoar, Patricia, Yessica, Juan David, Manuel Omar, Mario, Roberto y todos los demás por su afecto y apoyo incondicional.

Y a usted como lector.

GRACIAS.

# RESUMEN

**Rodolfo Cantú Pang**

**Fecha de Graduación: Enero, 2006**

**Universidad Autónoma de Nuevo León**

**Facultad de Ciencias Químicas**

**Título del Estudio: EVALUACIÓN TECNO-ECONÓMICA DE LA OXIDACIÓN DE SULFITO A SULFATO DE SODIO**

**Número de páginas: 91**

**Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con especialidad en Procesos Sustentables**

**Área de Estudio: Procesos Sustentables**

**Propósito y Método del Estudio:** La industria agroquímica de la región noreste aumentará la producción a nivel industrial de un herbicida del grupo de los piretroides de tercera generación ( $C_{23}H_{22}ClF_3O_2$ ) llamado por acuerdo de confidencialidad A 2080. Su fabricación genera una corriente de licores del proceso de lavado de gases, la cual debido a la presencia de sulfito de sodio a una concentración inicial de 1.4 M, debe ser tratada para disminuir su concentración en un 85 % del nivel inicial; y así disminuir su alta carga de DQO (demanda química de oxígeno) hasta un nivel menor de 30 mg/L como lo marca la NOM-003-SEMARNAT-1997; antes de ser enviada al sistema público de tratamiento de aguas industriales. El efluente líquido derivado de esta neutralización tendrá un flujo proyectado de 725.7 kg/h. Se estudió la oxidación de sulfito a sulfato de sodio por medio de métodos mecánicos de aireación, usando un catalizador metálico.

**Contribuciones y Conclusiones:** Con el estudio realizado se concluye que sí es factible económica, técnica y ambientalmente reducir la carga de DQO (demanda química de oxígeno) a niveles permisibles en las descargas de aguas mediante la oxidación del sulfito de sodio por métodos mecánicos de aeración. Además se detectó que los factores más importantes para lograr la oxidación de sulfito a sulfato son la concentración del catalizador a utilizar y el tipo de catalizador además del flujo adecuado de aire. A valores de pH bajos (3 – 4) los catalizadores metálicos en base a iones férricos funcionan adecuadamente; a valores de pH altos (8 – 10) las sales de cobalto presentan resultados aceptables. Los resultados demostraron que es posible oxidar el total de los sulfitos presentes en la solución residual que se obtendrá de cada lote del proceso, proveniente de la absorción y neutralización del efluente gaseoso en la torre lavadora de gases. Se propone el uso de 10 columnas de aireación conectadas en serie, de 24 in de diámetro y 10 m de alto para contener el volumen total proyectado por lote completo para realizar la oxidación; utilizando cloruro férrico como catalizador con una concentración de  $1 \times 10^{-4}$  M y un flujo de aire total de 272.5 ft<sup>3</sup>/min. El tiempo estimado de tratamiento es de 24 horas en concordancia con un día laboral, con un área de difusor de 2.78 ft<sup>2</sup>. El estimado de inversión es de \$ 38,300 USD, con un costo de operación de \$ 0.04 USD/kg de solución tratada.

**FIRMA DEL ASESOR:** \_\_\_\_\_

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 La industria agroquímica en México .....	1
1.2 Antecedentes.....	4
1.3 Descripción del proyecto.....	10
1.3.1 Relevancia del proyecto .....	10
1.3.2 Objetivo general .....	10
1.3.3 Objetivos particulares.....	10
1.3.4 Hipótesis.....	11
2. REVISIÓN LITERARIA GENERAL.....	12
2.1 Impacto al medioambiente.....	12
2.2 El sulfito de sodio.....	12
2.3 La reacción de oxidación de sulfito a sulfato de sodio.....	15
2.4 Estudios reportados.....	22
3. MATERIALES Y MÉTODOS .....	27
3.1 Descripción de equipos y reactivos .....	27
3.1.1 Metodología de trabajo.....	27
3.1.2 Reactivos.....	29
3.1.3 Equipos .....	30
3.2 Método Yodométrico.....	32
3.3 Preparación de soluciones a tratar. ....	33
3.4 Metodología de las pruebas.....	34
3.5 Metodología del análisis de resultados.....	36
3.5.1 Tratamiento estadístico. ....	37
3.5.2 Estudio cinético. ....	38
3.5.3 Equipo de oxidación. ....	39

4.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	44
4.1	Oxidación de sulfito a sulfato .....	44
4.1.1	Pruebas a nivel laboratorio .....	44
4.1.1.1	Diseño experimental. ....	45
4.1.1.2	Varios catalizadores.....	53
4.1.2	Pruebas a nivel piloto .....	58
4.1.3	Diagrama de proceso .....	65
4.1.4	Estimado de inversión .....	69
5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	72
	REFERENCIAS .....	75
	APÉNDICES.....	80
	APÉNDICE A.- MÉTODO YODOMÉTRICO.....	81

## LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1.	Producción y ventas nacionales anuales.....	3
2.	Características de composición y flujos máxicos proyectados.....	7
3.	Características experimentales de investigaciones reportadas en literatura.....	17
4.	Tabla resumen de literatura.....	24
5.	Lista de reactivos.....	29
6.	Lista de equipos.....	30
7.	Diseño experimental 2 <sup>3</sup> para las pruebas de laboratorio y resultados para cada tratamiento.....	46
8.	Tabla de análisis de varianza del diseño experimental.....	52
9.	Resultados de oxidación con catalizadores de iones metálicos.....	54
10.	Diseño experimental 2 <sup>3</sup> para las pruebas de planta piloto y resultados para cada tratamiento.....	59
11.	Tabla de análisis de varianza del diseño experimental de las pruebas en planta piloto.....	60
12.	Tabla resumen de estimado de inversión para el proceso de oxidación se sulfitos.....	69
13.	Tabla resumen de estimado de gasto de energía.....	70
14.	Tabla resumen de estimado de mano de obra.....	70

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
1.	Estructura simplificada de la cadena productiva de los agroquímicos.....	2
2.	Estructura química general de los Piretroides.....	5
3.	Esquema de la reacción de producción de A 2080.....	6
4.	Esquema del lavado de la corriente gaseosa del proceso.....	6
5.	Relación DQO vs Sulfitos.....	14
6.	Diagrama de equipo de laboratorio.....	30
7.	Esquema del equipo utilizado a nivel planta piloto.....	31
8.	Oxidación de sulfitos sin catalizador.....	44
9.	Gráfico de Daniels.....	51
10.	Gráfico de residuos contra valores predichos.....	52
11.	Oxidación de sulfitos con sulfato férrico como catalizador.....	55
12.	Oxidación de sulfitos con cloruro férrico como catalizador.....	56
13.	Gráfico de Daniels.....	60
14.	Gráfico de residuos contra valores predichos.....	61
15.	Oxidación de sulfitos con cloruro férrico como catalizador (966 mL/min aire) .....	62
16.	Cambio de concentración de sulfito vs Tiempo. Cloruro Férrico como catalizador.....	64
17.	Diagrama de proceso propuesto.....	66

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
18. Esquema de la columna de proceso.....	67

## NOMENCLATURA

OMS	Organización Mundial para la Salud
DDT	Dicloro difenil tricloroetano
EDTA	Ácido Etilen diamino tetra acético.
DQO	Demanda Química de Oxígeno
pH	Potencial de hidrógeno
P	Presión
T	Temperatura
P <sub>ATM</sub>	Presión atmosférica
P <sub>a</sub>	Presión absoluta
P <sub>L</sub>	Presión manométrica de la columna de líquido
V	Volumen
mL	Mililitros
L	Litros
mg	Miligramos
g	Gramos
kg	Kilogramos
lb	Libras
min	Minutos
h	Horas
A	Área
A <sub>b</sub>	Área de la base
in	Pulgadas

## NOMENCLATURA (continuación)

ft	Pies
Ø	Diámetro
ρ	Densidad
° F	Grados Fahrenheit
° C	Grados Celsius
π	Pi (3.141592)
SCFM	Pies cúbicos por minuto estándar
ACFM	Pies cúbicos por minuto actuales
FPM	Salida del gas en pies por minuto
M	Concentración molar
mol	Cantidad de materia
Et al	Y colaboradores
F, F <sub>0</sub>	Estadístico Fisher
ŷ	Valor simulado
µg	Microgramos
KW	Kilowatt
Ton	Tonelada
HP	Caballos de fuerza
USD	Dólares americanos
%	Porcentaje

# **CAPITULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

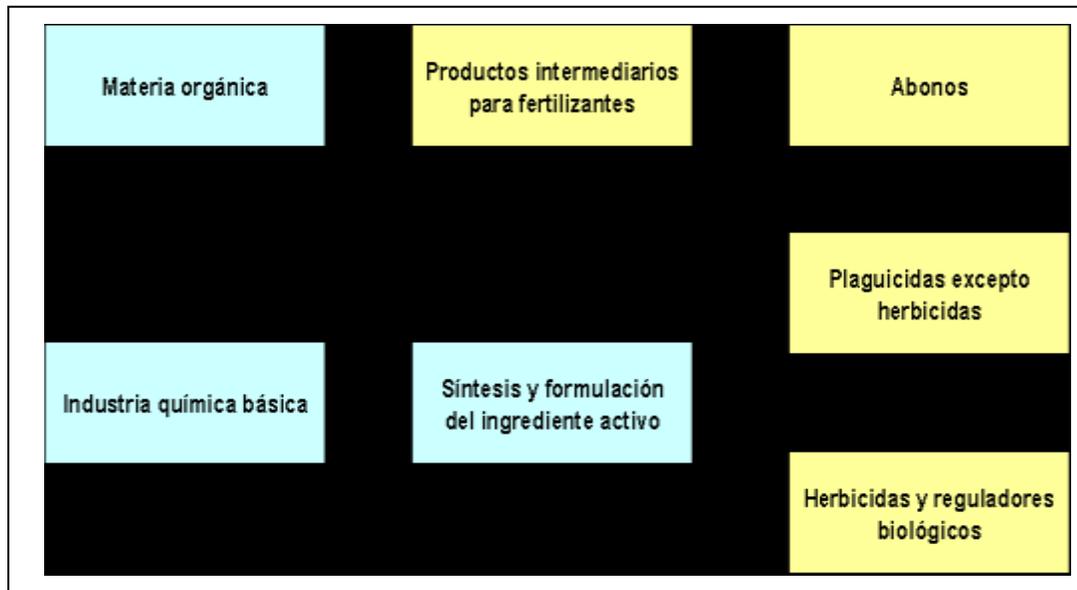
### **1.1 La industria agroquímica en México**

La industria de los agroquímicos es de particular importancia en la región norte del país al existir compañías dedicadas a la fabricación de diversos productos de aplicación; que son exportados a varios países del mundo.

La aplicación de un agroquímico tiene como objetivo controlar, prevenir o destruir cualquier plaga, incluyendo aquellos transmisores de enfermedades humanas. Se pueden clasificar de acuerdo a la plaga: si son insectos, insecticidas; si son hongos, funguicidas; si son aves, avicidas; ácaros, acaricidas; nematodos, nematicidas; lombrices, vermícidas; y plantas (malezas), herbicidas.

Existen varios tipos de plaguicidas en el mercado; algunos son extremadamente peligrosos, de acuerdo a la caracterización de la Organización Mundial para la Salud (OMS). Entre los más conocidos están: el Paration, el Dieldrin, el Metilazinfos, el Carbaril, el Piretroides, el Lindano (de la familia del DDT), y algunos otros compuestos más. Se estima que existen unos 1,500 principios activos de plaguicidas y alrededor de 60,000 preparados comerciales. Solo 10 empresas producen más del 70% de todo el volumen mundial.

La cadena productiva de los agroquímicos engloba cuatro actividades importantes: 1. La producción de productos intermedios para la producción de fertilizantes, 2. La de abonos y fertilizantes, 3. La elaboración de plaguicidas y 4. La elaboración de herbicidas y reguladores biológicos (ver Figura 1).



**Figura 1. Estructura simplificada de la cadena productiva de los agroquímicos.**

La fabricación de plaguicidas comprende dos tipos de categorías:

- Insecticidas y fungicidas. Este eslabón es el de mayor nivel de producción dentro de la cadena de agroquímicos con 5.4%.
- Herbicidas y reguladores biológicos. Utilizados especialmente en diferentes cultivos como algodón, arroz, caña de azúcar y sorgo. Tienen una participación del 24.5% dentro del total. Por este motivo es de gran importancia para la industria química dedicada a la producción agroquímicos.

Este tipo de agentes químicos son de gran importancia económica a nivel nacional (Ver TABLA 1). Existen varias empresas dedicadas a la manufactura de herbicidas y reguladores biológicos (Monsanto, Basf, DuPont, Bayer Corporation, Astra Zeneca, PYOSA, entre otras), los cuales son usados en cultivos muy especiales e importantes a nivel nacional y en varios países del mundo entero.

**TABLA 1. Producción y ventas nacionales anuales.**

<b>Año</b>	<b>Volumen ( Ton )</b>	<b>Valor ( Miles Pesos )</b>
<b>Insecticidas y plaguicidas</b>		
1994	8,935	\$ 66,913
1995	6,895	\$ 130,262
1996	5,249	\$ 123,014
1997	7,378	\$ 163,356
1998	5,592	\$ 136,305
1999	5,444	\$ 109,236
2000	2,840	\$ 75,210
<b>Herbicidas y defoliantes</b>		
1994	11,077	\$ 235,281
1995	10,724	\$ 450,308
1996	12,508	\$ 776,043
1997	12,321	\$ 1,403,371
1998	16,554	\$ 1,415,547
1999	17,002	\$ 1,550,037
2000	19,760	\$ 1,591,731
2001	19,906	\$ 1,596,202
2002	22,494	\$ 1,766,453
2003	22,432	\$ 1,793,293
2004	19,225	\$ 1,501,615
2005	27,041	\$ 1,773,266

**Fuente:** INEGI. Encuesta Industrial Mensual. Cifras preliminares.

El problema principal de la producción de agroquímicos radica en los residuos que genera, los cuales tienen distintos impactos a la salud y al medio ambiente. Algunos plaguicidas de exportación, han sido prohibidos o restringidos

en los países productores, por considerarlos peligrosos para los ecosistemas y la salud pública de sus ciudadanos.

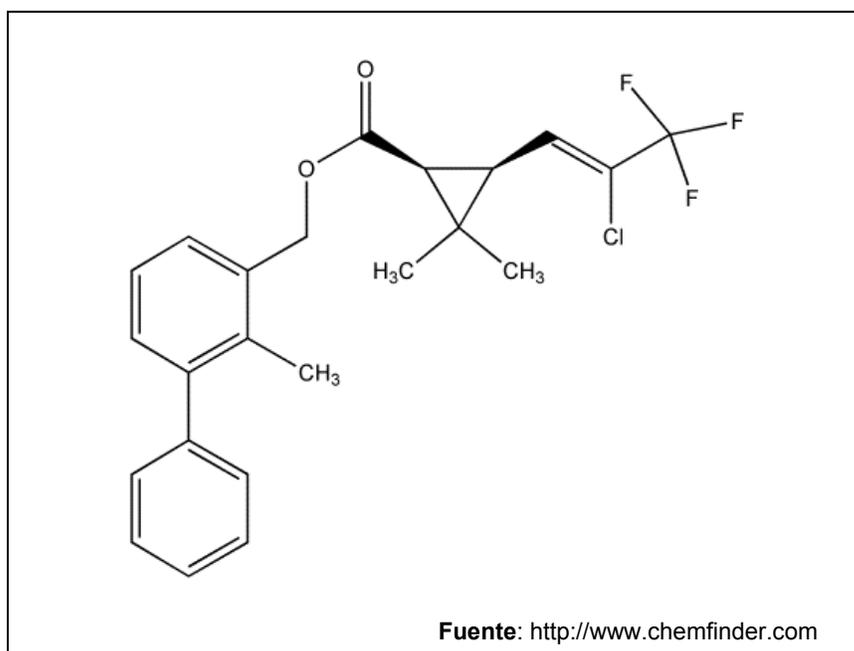
Hoy día en América Latina se generan aproximadamente 865 mil toneladas de residuos industriales diariamente, de los cuales 15,500 toneladas son peligrosas. Desgraciadamente, menos del 10% de los residuos peligrosos son tratados adecuadamente, es decir, el 90% restante se desalojan en arroyos, basureros municipales o simplemente en el drenaje, lo cual pone en grave riesgo la salud pública. [Ongley, 1997]

## **1.2 Antecedentes**

La industria química de la región Noreste dedicada a la fabricación de productos químicos, agroquímicos (herbicidas selectivos, insecticidas), y otros compuestos intermediarios aumentará la producción a nivel industrial de un herbicida del grupo de los piretroides de tercera generación ( $C_{23}H_{22}ClF_3O_2$ ).

El proceso involucra la reacción de un compuesto alquilo orgánico con cloruro de tiónilo; esta reacción emite un efluente gaseoso que contiene ácido clorhídrico (HCl) y dióxido de azufre ( $SO_2$ ) que son absorbidos y neutralizados por una solución de hidróxido de sodio en una torre lavadora de gases; y el herbicida en estado líquido.

El herbicida producido, llamado comercialmente A 2080 y por acuerdo de confidencialidad con la empresa que apoyó la investigación, no se proporcionan detalles de su composición química; es un plaguicida selectivo usado en formulación para el control de plagas específicas en cultivos de trigo, arroz y algodón, entre otros. Es una molécula muy activa, con gran poder residual, y posee una destacada foto-estabilidad. Además, tiene una acción de control muy importante, reemplazando a las piretrinas convencionales, a los fosforados y a los carbamatos, asimismo, posee muy baja toxicidad para el hombre. En la Figura 2 se muestra la estructura química general de este tipo de compuestos.



**Figura 2. Estructura química general de los Piretroides.**

La reacción que ocurre en el proceso de producción de este herbicida esta representada por la Figura 3:

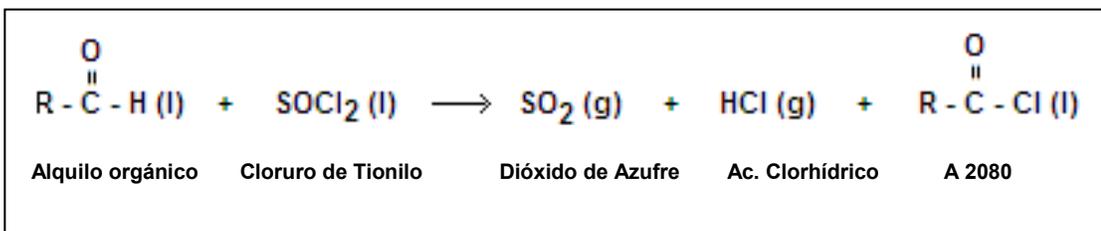


Figura 3. Esquema de la reacción de producción de A 2080.

A nivel de producción la corriente gaseosa de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y ácido clorhídrico (HCl) se pasa a través de una torre lavadora de gases con solución de hidróxido de sodio (NaOH), la cual neutraliza los efluentes gaseosos resultando en un licor de desecho conteniendo sulfito de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) y cloruro de sodio (NaCl) disueltos con una concentración de 1.4 M con respecto al sulfito, como se presenta en la Figura 4. Como se utiliza un exceso de hidróxido de sodio, este permanece en el licor después del lavado.

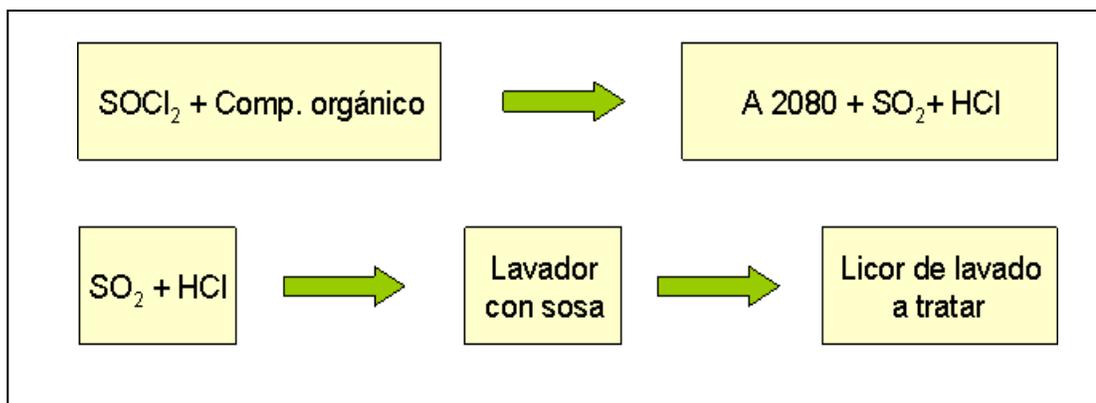


Figura 4. Esquema del lavado de la corriente gaseosa del proceso.

Actualmente la operación de lavado se encuentra dentro del proceso y el licor resultante se estabiliza en la planta tratadora de agua del complejo industrial debido a la baja cantidad de sulfito de sodio presente; la cual no afecta en el

tratamiento de las demás especies químicas dentro del efluente de aguas de desecho de la planta a esa concentración.

Sin embargo, al aumentar el proceso productivo donde se produce el A 2080, se deberá incrementar la capacidad del proceso de lavado a 467,778 kg/año, siendo este un proceso por lotes. La TABLA 2 muestra la proyección de los flujos que se manejarán y las características del licor de desecho que se tratarán en el lavador de la compañía regional donde se realizará el proyecto a nivel comercial.

**TABLA 2. Características de composición y flujos másicos proyectados.**

<b>Compuesto</b>	<b>Análisis Químico (% peso)</b>	<b>Licores de lavado (kg/h)</b>	<b>Licores de Lavado (kg/ año)</b>
Hidróxido de Sodio	3.24%	23.54	15,171.85
Cloruro de Sodio	7.18%	52.12	33,593.23
Sulfito de Sodio	15.47%	112.25	72,353.92
Agua	74.11%	537.79	346,658.69
<b>Total</b>	<b>100%</b>	<b>725.69</b>	<b>467,777.69</b>

Fuente: Compañía Química Regional.

Este incremento en el proceso ocasiona un aumento del gasto de producción, al cumplir la normatividad vigente; debido al volumen de licores de desecho a tratar y la carga de DQO (demanda química de oxígeno) alta como resultado de la concentración de sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) presente.

La NOM-003-SEMARNAT-1997 (Norma Oficial Mexicana) establece un límite máximo permisible de  $\text{DBO}_5$  (demanda bioquímica de oxígeno a los cinco días); en aguas residuales tratadas que se re-usen en el servicio público de 30 mg/L como promedio mensual. Este valor se puede relacionar con la carga de DQO (demanda química de oxígeno) en nuestra investigación.

De estudios realizados se sabe que relación entre el DQO (demanda química de oxígeno) y la concentración de sulfito de sodio en los licores a tratar es 2 a 1. El sulfito reacciona con el oxígeno presente en acuíferos y otros mantos de agua, impactando de manera importante la vida acuática del lugar afectado. Por este motivo es importante su eliminación y/o transformación a compuestos menos dañinos.

Este tipo de licores de desecho con alto contenido de sulfitos disueltos, se presentan como residuos en diversas industrias del país y del mundo entero. La industria textil, la industria del papel, la industria minero - metalúrgica, entre otras, son ejemplos claros en donde están presentes en los efluentes de salida de los procesos.

En otras industrias donde se utilizan combustibles fósiles con alto contenido de azufre, también se pueden presentar licores con alto contenido de sulfitos, al tratar las corrientes gaseosas provenientes de los quemadores con equipo lavador de gases dentro de los procesos productivos.

Los primeros estudios reportados sobre el problema de la presencia de sulfitos en los efluentes industriales fueron reportados a mediados de 1900. [Hurtwitz et. al., 1959]. Algunos estudios se realizaron para la industria metalúrgica y del papel en Alemania. La respuesta más viable para esos residuos en ese entonces fue utilizarlos en la obtención de fertilizantes para los campos de cultivo, ya que después de realizar diversos análisis para comprobar la composición de los licores se determinó que tenían un alto grado de celulosa y compuestos de los cuales se podría obtener cal. La celulosa contenida en estos licores era aportada por el mismo proceso de producción del papel desarrollado durante esa época. También se marcó el inicio de las pruebas con catalizadores en el estudio y diseño de equipos de transferencia de masa gas – líquido.

## **1.3 Descripción del proyecto**

### **1.3.1 Relevancia del proyecto**

La fabricación de A 2080 genera una corriente de licores del proceso de lavado de gases, la cual debido a la presencia de sulfito de sodio a una concentración inicial de 1.4 M, debe ser tratada para disminuir su concentración en un 85 % del nivel inicial; y así disminuir su alta carga de DQO (demanda química de oxígeno) hasta un nivel menor de 30 mg/L como lo marca la NOM-003-SEMARNAT-1997; antes de ser enviada al sistema público de tratamiento de aguas industriales.

### **1.3.2 Objetivo general**

Estudiar la oxidación de sulfito a sulfato de sodio por medio de métodos mecánicos de aireación, usando un catalizador metálico, aplicado en licores de desecho producidos en torres lavadoras de  $\text{SO}_2$  (dióxido de azufre) para reducir la carga de DQO (demanda química de oxígeno) a niveles permisibles. Con los resultados de la oxidación mecánica, hacer una evaluación económica del proceso.

### **1.3.3 Objetivos particulares**

► Realizar un estudio bibliográfico, para determinar los parámetros de la reacción de oxidación, estudiar los procesos ya aplicados para la oxidación de

soluciones similares a nuestro problema y definir un diseño de experimentos preliminar.

- ▶ Experimentar con los métodos mecánicos de aireación reportados en la literatura.

- ▶ Analizar y comparar los resultados haciendo énfasis en la determinación de parámetros para el diseño.

- ▶ Calcular el equipo principal con una sobrecapacidad del 30% a la capacidad proyectada.

- ▶ Realizar una evaluación económica con una tolerancia de  $\pm 30\%$  de los procesos investigados.

#### **1.3.4 Hipótesis**

El proceso de oxidación de sulfito a sulfato de sodio en licores de desecho de torres lavadores de  $\text{SO}_2$  (dióxido de azufre), mediante aireación por medios mecánicos, utilizando un catalizador metálico es posible técnica, económica y ambientalmente a nivel industrial.

## **CAPITULO 2**

### **REVISIÓN LITERARIA GENERAL**

#### **2.1 Impacto al medioambiente**

La presencia de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) en el ambiente, que proviene de emisiones gaseosas, ocasiona lo que conocemos como "lluvia ácida". Ésta se produce cuando el agua de lluvia se combina con óxidos de azufre generando ácido sulfúrico que ataca edificios, obras de arte y todo tipo de construcciones en general.

La fuente de compuestos de azufre de las aguas residuales se encuentra, por lo general; en licores de desecho de refinerías, incineradores y otras industrias químicas que tienen salidas de corrientes gaseosas de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y ácido clorhídrico (HCl). Es común que estas corrientes sean absorbidas y neutralizadas por soluciones acuosas de hidróxido de sodio (NaOH). Es por este motivo que los licores de desecho contienen azufre en forma de sulfito de sodio. [Tosun-Bayraktar, 2003]

#### **2.2 El sulfito de sodio**

El sulfito de sodio tiene las siguientes características:

- Su fórmula química es:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

- Es un compuesto soluble en agua, se descompone con el calentamiento.
- Es un agente reductor fuerte y reacciona con oxidantes.
- Tiene un peso molecular de 126.04 g/mol.
- Reacciona con el oxígeno para formar el sulfato de sodio soluble de acuerdo a la siguiente ecuación:



La reacción con el oxígeno tiene lugar en medio acuoso y aire a temperatura ambiente, con cinéticas lentas y se puede demorar hasta 150 horas en lograr una disminución del 85% de la cantidad inicial de sulfito en el medio [Wilkinson, 1993].

A elevadas temperaturas ( $600 \pm 30^\circ \text{C}$ ) se inicia la descomposición según la reacción [Rigola Lapeña, 1989]:



El sulfito de sodio, por su característica de agente reductor fuerte; no solo es dañino para microorganismos mayores, si no que se sabe que inhibe los procesos de tratamiento biológico de los licores industriales de desecho [Tosun-Bayraktar, 2003]; de igual manera causa impactos importantes al medio ambiente al reaccionar con el oxígeno presente en acuíferos y otros mantos de agua, provocando la disminución de la vida acuática en el lugar impactado.

Kim y colaboradores [Kim et. al., 2000] representan la relación entre la concentración de sulfito y la cantidad de DQO (demanda química de oxígeno) con la ecuación lineal en la Figura 5.

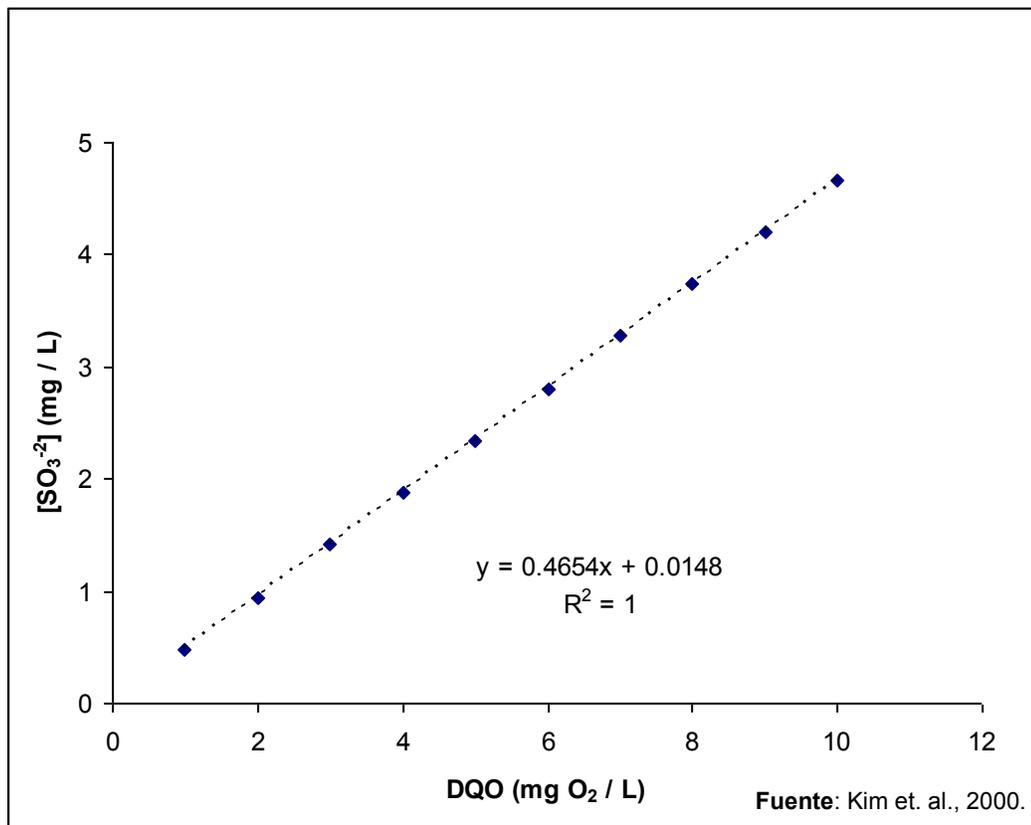


Figura 5. Relación DQO vs Sulfitos.

La presencia de sulfitos en los licores de desecho se refleja en la alta demanda química de oxígeno (DQO) que presentan. Se entiende por demanda química de oxígeno (DQO), la cantidad de oxígeno consumido en la oxidación de las sustancias reductoras presentes en un agua contaminada mediante la utilización de oxidantes químicos, y sin la intervención de organismos vivos. Con base en este parámetro se pueden estimar las materias oxidables del agua, ya sean de origen orgánico a mineral (hierro ferroso, nitritos, amoniaco, sulfuros, cloruros).

### **2.3 La reacción de oxidación de sulfito a sulfato de sodio**

En la literatura se reportan 3 métodos principales para llevar a cabo la reacción de oxidación de los iones sulfito a sulfato, los cuales se clasifican de la siguiente manera:

#### **1. Métodos Mecánicos:**

Métodos que consisten en el uso de equipos de agitación y de mezclado para la transferencia de masa gas-líquido utilizando aire u oxígeno como agentes oxidantes, y catalizadores de iones metálicos para aumentar la velocidad de reacción. [Linek & Vacek, 1981].

## 2. Métodos Químicos:

Métodos que se basan en el uso de sustancias químicas oxidantes y equipos de mezclado adecuados. Los agentes oxidantes más comúnmente utilizados son el ozono y el peróxido de hidrógeno, además de otros compuestos oxidantes fuertes. [Harrison & Larson, 1982].

## 3. Métodos Biotecnológicos:

Métodos que utilizan microorganismos especializados en la oxidación de sulfitos o compuestos de azufre, como la *Thiobacillus Ferrooxidans*, en conjunto con tecnología adecuada. Hoy día aún se investiga sobre la adaptación de los microorganismos a los procesos industriales [Jefferey, et. al., 2001].

De los métodos reportados en literatura se optó por estudiar un método mecánico de aireación tomando en cuenta las ventajas que presenta frente a otros métodos. Los métodos químicos implican un costo de materia prima alto debido a la adquisición de grandes volúmenes de sustancias oxidantes fuertes; teniendo como inconveniente adicional el manejo y almacenamiento de las mismas. En los métodos biotecnológicos, el uso de microorganismos vivos implica el control permanente de variables muy específicas en el proceso para mantener las condiciones ideales de crecimiento y acción metabólica; además los altos tiempos de residencia implican reactores grandes. Un método mecánico de aireación implica el uso de un gas oxidante inyectado a la solución ya sea por

un difusor poroso de aire o por lanzas de inyección; y/o el adecuado uso de sistemas de agitación, estas características hacen que el costo de inversión y operación sea menor al de los otros métodos reportados.

La TABLA 3 resume algunos estudios realizados; en ella se enumeran características relevantes que se manejaron durante el desarrollo de dichas investigaciones.

**TABLA 3. Características experimentales de investigaciones reportadas en literatura.**

<b>Equipo</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Oxidante</b>	<b>Resultados</b>	<b>Referencia</b>
Reactor tipo Batch de 500 cm <sup>3</sup> , con agitador magnético.	Sulfato de cobalto	Oxígeno	La velocidad de reacción es cero con respecto al oxígeno, <sup>3</sup> / <sub>2</sub> con respecto al sulfito.	S. Bengtsson & I. Bjerle (1975)
Reactor de vidrio con 3 bocas.	Sales metálicas de cromo, cádmio, vanadio.	Aire	Primer orden en la oxidación catalítica con Cr (VI), el Cd(II) no mostró efecto, el Cr(III) y V(V) efectos inhibitorios.	Jailson B. de Andrade et. al. (1999)
Sistema eyector compuesto de cámara de succión, boquilla y tubo de contacto.	Sulfato de cobalto.	Aire	Se obtuvieron valores óptimos para la reacción estudiada. Con el equipo estudiado se puede lograr bajar la DQO a cero.	A. Tosun-Bayraktar et al. (2003)
Reactores tubulares en secuencia.	Manganeso (Mn <sup>2+</sup> )	Oxígeno	El manganeso afecta la velocidad de oxidación pero aún no se comprende como.	Atsushi Tatani et al. (2004)

**TABLA 3. (Continúa)**

<b>Equipo</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Oxidante</b>	<b>Resultados</b>	<b>Referencia</b>
Reactor de cuarzo agitado y bureta con conexiones de vidrio.	Negativo: Alcoholes.  Positivo: Sulfato de cobre.	Oxígeno	La reacción presenta características de ser una reacción en cadena. La velocidad de reacción depende de la concentración del ion cúprico.	E. C. Fuller & R. H. Crist, (1941)
Columna cilíndrica vertical rellena de pellets porosos.	Sulfato de cobre, ferroso, cobalto, manganeso y níquel.  Carbón activado.	Aire	El carbón activado puede funcionar como catalizador para la reacción de oxidación de sulfito a sulfato.	Irwin A. Pearl & Henry K. Benson. (1942)
Columna empacada con conexiones de vidrio. Sistema Mixco y Yeomans.	Cloruro de cobalto, sulfato de cobre.	Oxígeno y Aire	Las sales disueltas retardan la oxidación. Hay compuestos que inhiben naturalmente la reacción de oxidación.	Emanuel Hurwitz et al. (1959)
Tanques de acero inoxidable, mezclador rápido, tubo de plexiglás.	Sulfato de cobre.	Oxígeno	El ion cúprico incrementa la velocidad de la reacción, el ion cuproso retarda la oxidación.	Charles H. Barron & H. A. O'Hern (1966)
Reactor de película descendente.	Sulfato de cobalto.	Oxígeno	La reacción es de 1° orden con respecto al cobalto y de 2° orden con respecto al oxígeno.	T. Reith & W. J. Beek, (1973)

**TABLA 3. (Continúa)**

<b>Equipo</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Oxidante</b>	<b>Resultados</b>	<b>Referencia</b>
Reactor de vidrio, agitado.	Sin catalizador	Oxígeno y Aire	La velocidad de reacción es proporcional a presión parcial de oxígeno. La reacción depende de la concentración de bisulfitos presentes de acuerdo al mecanismo de reacción.	Peter M. Wilkinson et al. (1993)
Tanque con cuello largo.	Sin catalizador	Dióxido de Nitrógeno y Oxígeno	Las moléculas de sulfito pueden ser oxidadas por el NO <sub>2</sub> . Propuso un mecanismo de reacción basado en radicales libres.	David Littlejohn et al. (1993)
Columna de burbujeo de gas.	Sulfato de cobalto.	Oxígeno	Los ordenes de la reacción de oxidación con respecto al sulfito se reportó como orden pseudo-cero, con respecto al catalizador 1er. orden y oxígeno 1er. orden.	Abdullah A. Shaikh et al. (1998)
Reactor de vidrio con termostato.	Sin Catalizador	Solución de yodo	Desarrollan un modelo matemático que describe el comportamiento de la reacción en base a un mecanismo propuesto.	Tung Siu & Charles Q. Jia. (1999)

En literatura se describe el estudio de la reacción de oxidación de sulfito a sulfato de sodio como reacción patrón en el cálculo de equipos de transferencia de masa gas-líquido [Linek & Vacek, 1981], ya que es posible variar la velocidad de la reacción en función de la concentración y el tipo de catalizador que se aplique. De la reacción no catalizada existen muy pocos estudios dedicados a su investigación, son unos cuantos los que han estudiado el fenómeno que presenta esta reacción con la presencia de oxígeno y aire. [Wilkinson et al., 1993].

Durante las décadas de 1940 – 1950 se estudió como reacción patrón para el diseño de equipos de transferencia de masa gas – líquido; se empezaron a realizar pruebas con distintos catalizadores observando su efecto en la velocidad de la reacción de oxidación. De estos estudios se descubrió que la presencia de diferentes catalizadores no solo presenta efectos positivos en la reacción, si no que también ciertas sustancias, como los alcoholes; presentan un efecto negativo en la velocidad de la reacción. [Fuller & Crist, 1942].

En años posteriores se propuso un mecanismo de reacción adecuado para la reacción catalizada, en base a los resultados obtenidos con anterioridad.

Backström y colaboradores [Ermakov et. al., 1997] propusieron un mecanismo de reacción que involucra la presencia de varios radicales intermediarios, por medio de los cuales se lleva a cabo la reacción de oxidación.

Se basa en la formación de radicales  $\text{SO}_3^-$  y  $\text{SO}_5^-$  los cuales están presentes en la propagación y terminación del mecanismo de reacción. La presencia de estos radicales tiene incidencia sobre la velocidad de la reacción.

Con base en esta reacción se han probado diversos equipos de transferencia de masa gas-líquido, desde reactores agitados, columnas empacadas, reactores de película ascendente, y más recientemente eyectores y reactores tubulares en secuencia [Hurwitz et al. 1959, Tosun – Bayraktar 2003, Tatani 2004], utilizando diversos agentes oxidantes (aire, oxígeno, ozono, peróxido de hidrogeno).

La mayoría de los autores describen la reacción de oxidación con un modelo lineal en base al cambio en la concentración de sulfito a sulfato dentro de cada tratamiento.

Otros autores describen la reacción de oxidación de sulfito a sulfato de sodio con un modelo que toma como base los radicales que se forman dentro de la secuencia de reacciones que se presentan en todo el tratamiento de oxidación.

El mecanismo de reacción así como la cinética de oxidación de soluciones de sulfito de sodio en presencia de catalizadores metálicos es un tema que aún esta bajo investigación. [Connick, 1995]

Se conoce que varias sustancias orgánicas inhiben o retardan la oxidación como son los alcoholes orgánicos como el fenol o el manitol. Además las impurezas y sales metálicas presentan un aumento en la velocidad de oxidación. Este aumento depende tanto de la concentración utilizada como del valor de pH de la solución en la que actúe. Sales metálicas de Fe, Mn, Zn, Cu presentan mejores resultados a valores de pH por abajo de 6, en cambio las sales de Co presentan una mejor acción catalítica a valores de pH mayores a 6.

## **2.4 Estudios reportados**

Se han desarrollado diversos estudios en torno a la reacción de oxidación del sulfito, en los cuales han sido realizados a nivel laboratorio y a nivel planta piloto para lograr la oxidación del sulfito presente en los diversos efluentes estudiados.

La cinética de la reacción de oxidación de sulfito a sulfato de sodio no está claramente descrita en la literatura revisada debido a los cambios que presenta la velocidad de reacción al tener contacto con impurezas metálicas o con algún catalizador metálico específico.

Se ha reportado el uso de catalizadores de sales metálicas de distintos tipos.

Los más utilizados han sido:

- Cloruro y sulfato férrico
- Sales de vanadio
- Cloruro y sulfato ferroso
- Cloruro y sulfato de manganeso
- Cloruro y sulfato de cobalto
- Sulfato de níquel
- Sulfato de cobre
- Sales de cromo y cadmio

Se tomaron como base algunas investigaciones para adecuar los experimentos a las características del efluente a tratar dentro del trabajo de investigación. La TABLA 4 presenta un breve resumen de dichos estudios, teniendo en cuenta variables importantes dentro de cada experimento reportado en la literatura.

**TABLA 4. Tabla resumen de literatura.**

Referencia	Parámetros del experimento						
	pH	Catalizador	[Catalizador]	Oxidante	Flujo de oxidante	[Sulfito] <sub>0</sub>	% Conv.
Tosun – Bayraktar (2003)	8 - 9	Sulfato de cobalto	$1.2 \times 10^{-3}$ M	Aire	65000 L/h	0.8 M	96% (120 min)
Korosh Noujoumi (2002)	4 - 6	Mn(II), Fe(II) y Fe(III)	$1 \times 10^{-4}$ M	Solución con oxígeno disuelto	$3 \times 10^{-3}$ – 0.09 M	0.015 M	85 - 93% (según catalizador)
Abdullah A. Shaikh (1998)	10	Sulfato de Cobalto	$2 \times 10^{-4}$ M	Aire	9 L/h	0.08 – 0.8 M	NR
Grgic, et al. (1990)	3-5, 3-6, 7-10, 4-6,3-8	Fe(III), Mn(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II)	0.4 - 0.1 µg / mL	Solución con oxígeno disuelto , Aire, Oxígeno	45 – 50 L/h	$6 \times 10^{-5}$ M	80 - 95% (según catalizador)
Wilkinson et. al. (1993)	6.3 - 9	No catalizada	No catalizada	Aire u oxígeno puro presaturado con vapor de agua.	Presión atmosférica	0.4 - 0.8 M	85% (150 h)
Sawicki & Barron (1973)	10	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, [(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> CoCl]Cl <sub>2</sub> , [(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> CoCl]SO <sub>4</sub>	$1 \times 10^{-5}$ M	Solución con oxígeno disuelto	$2 \times 10^{-4}$ - $2 \times 10^{-3}$ M	0.03 M	NR
Chen & Barron (1972)	9.0 - 9.7	CoSO <sub>4</sub>	$1 \times 10^{-7}$ – $3 \times 10^{-6}$ M	Solución con oxígeno disuelto	$4 \times 10^{-4}$ – $1 \times 10^{-4}$ M	0.005 – 0.03 M	NR

NR : No reportado

Fuente : Elaboración Propia.

Es típico en las investigaciones reportadas en literatura el uso de sales de cobalto, manganeso, además de sales férricas [Grgic 1991, Linek & Vacek 1981, Shaikh 1998, Tosun-Bayraktar 2003] siendo el cloruro de cobalto ( $\text{CoCl}_2$ ) el de mayor aplicación; debido a que la tasa de oxidación disminuye a valores de pH altos (alcalinos) por la formación de especies complejas de los catalizadores con  $\text{OH}^-$  y  $\text{NH}_3$ , los otros iones catalizadores no se pueden utilizar, pero sí el ion cobalto como catalizador [Noujomi, 2002].

Las sales férricas junto con las sales de cobalto presentan velocidades altas de oxidación (1 a 2 horas); además de altos porcentajes de conversión (95% y más) a valores de pH adecuados (sales férricas a valores de 3 a 4; sales de cobalto a valores de 8 a 10). El agente oxidante más utilizado es el aire, siendo la forma de contacto la que más varía. El uso de eyectores, columnas de burbujeo, difusores, entre otros equipos, han sido los métodos de mayor aplicación.

De acuerdo a los resultados de las investigaciones sobre el efecto de la concentración de catalizador metálico agregado en el sistema, se sabe que el uso de cantidades pequeñas afectan de manera importante la reacción, por este motivo la mayoría de los investigadores han optado por utilizar concentraciones bajas del catalizador a estudiar ( $10^{-4}$  M) debido al efecto observado en la velocidad la reacción; la cual aumenta de manera importante al agregar algún catalizador o con la presencia de alguna impureza metálica.

Se llevaron a cabo una serie de pruebas para obtener datos necesarios en el diseño de un proceso sustentable considerando como variables importantes el catalizador a utilizar, la concentración del mismo, temperatura y pH.

## **CAPITULO 3**

### **MATERIALES Y MÉTODOS**

#### **3.1 Descripción de equipos y reactivos**

##### **3.1.1 Metodología de trabajo**

En la realización de este proyecto se programaron las siguientes actividades a realizar:

1. Búsqueda bibliográfica sobre los métodos de oxidación de sulfito de sodio en solución.
2. Adquisición y lectura de artículos derivados de la revisión bibliográfica.
3. Búsqueda y adquisición de estándares para el muestreo del tipo particular de licores de desecho y análisis químico de sulfitos disueltos en la muestra.
4. Adquisición de reactivos para el análisis de las muestras en la experimentación.
5. Obtención de muestras, análisis y caracterización de los licores de desecho que se tratarán.
6. Planeación y diseño de experimentos.
7. Adquisición del difusor o difusores necesarios para las pruebas en laboratorio.

8. Adquisición de equipos para pruebas en laboratorio.
9. Realización de pruebas y análisis de los resultados.
10. Recopilación de información de las pruebas realizadas.
11. Validación de resultados.
12. Propuesta de diagramas de proceso factibles para el método estudiado.
13. Cálculo de los equipos que se pudieran utilizar dentro del diseño propuesto.
14. Realización de una evaluación económica para el diseño propuesto.
15. Elaboración del reporte final por escrito con conclusiones.

Para la realización del análisis y pruebas experimentales se contó con el apoyo de una empresa de la región dedicada a la producción de agroquímicos especializados.

### 3.1.2 Reactivos

En la TABLA 5 se muestran los reactivos utilizados en los experimentos realizados durante la investigación.

**TABLA 5. Lista de reactivos.**

<b>FORMULA</b>	<b>NOMBRE</b>	<b>MARCA</b>
$\text{Na}_2\text{SO}_3$	Sulfito de sodio	Basf
$\text{NaOH}$	Hidróxido de sodio	Productos Químicos Monterrey
$\text{NaCl}$	Cloruro de sodio	Productos Químicos Monterrey
$\text{KIO}_3$	Yodato de potasio	Productos Químicos Monterrey
$\text{KI}$	Yoduro de potasio	Productos Químicos Monterrey
$\text{NaHCO}_3$	Bicarbonato de sodio	Productos Químicos Monterrey
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Ácido sulfúrico	Productos Químicos Monterrey
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	EDTA	Merck
$\text{H}_2\text{O}$	Agua desionizada y bidestilada	
	Indicador de almidón	Productos Químicos Monterrey
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Sulfato férrico	Productos Químicos Monterrey
$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Cloruro férrico Hexahidratato	Productos Químicos Monterrey
$\text{MnCl}_2$	Cloruro de manganeso (II)	Productos Químicos Monterrey
$\text{CoCl}_2$	Cloruro de cobalto	Productos Químicos Monterrey
$\text{MnSO}_4$	Sulfato de manganeso (II)	Productos Químicos Monterrey

### 3.1.3 Equipos

La TABLA 6 contiene una lista de los equipos utilizados en los experimentos realizados en laboratorio y a nivel piloto.

**TABLA 6. Lista de equipos.**

<b>NOMBRE</b>	<b>MARCA</b>
Reactor de vidrio (2 litros)	Pirex
Termómetro	Brannan
Agitador magnético	Corning
Potenciómetro electrónico digital	Fisher Scientific
Difusor de aire de vidrio	Pirex
Difusor de aire de acero inoxidable	Propio
Difusor de aire de arena sílica	Propio
Compresor de aire libre de aceite	ITSA
Columna de aireación de vidrio	Propio
Rotámetro de vidrio No. 2	Gilmont



**Figura 6. Diagrama de equipo de laboratorio.**

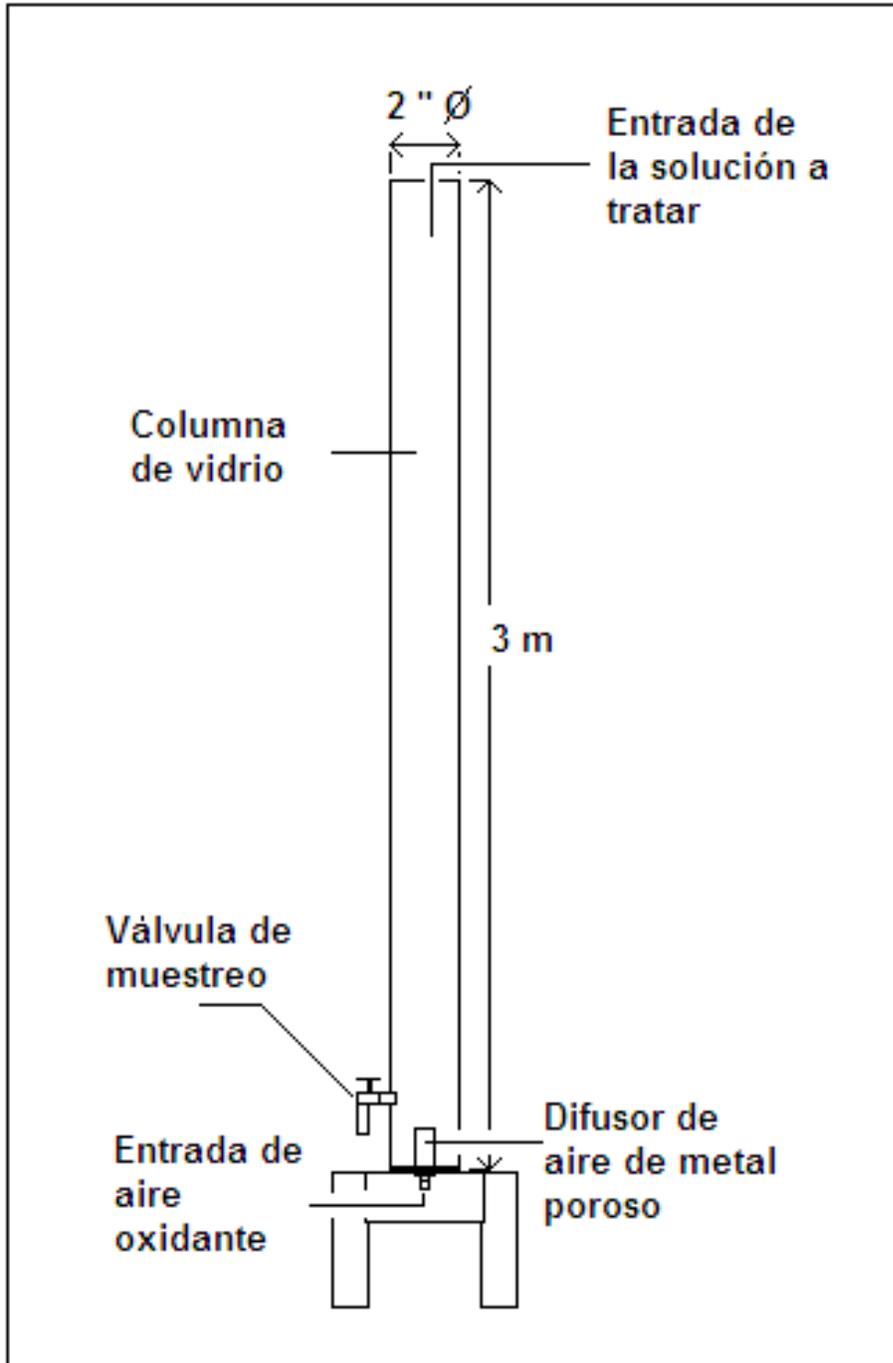


Figura 7. Esquema del equipo utilizado a nivel planta piloto.

### 3.2 Método Yodométrico

El método analítico para la cuantificación de iones sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) en un efluente, conforme a lo reportado por la mayoría de los investigadores es el método yodométrico.

Se aplica en la detección de iones sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) presentes en el agua de calderas (agua tratada con sulfitos, utilizada en la alimentación a calderas para el control de oxígeno disuelto disminuyendo así la corrosión dentro de las mismas), en agua natural o en aguas de desecho que resultan de la contaminación industrial.

El método se adecuó a las características de las muestras obtenidas durante las pruebas durante la investigación, debido a que los resultados de cada análisis de muestreo no mostraron repetitibilidad en los resultados al momento de corroborar los valores (Ver APENDICE A).

Este método se utilizó para cuantificar todas las muestras provenientes de los experimentos, tanto a nivel laboratorio como a nivel planta piloto; con materiales del laboratorio de análisis cualitativos y cuantitativos de la planta que apoyo la investigación.

### 3.3 Preparación de soluciones a tratar.

Para la realización de las pruebas experimentales se prepararon soluciones sintéticas en base a la composición reportada en la TABLA 2; mediante el siguiente procedimiento:

- **A nivel laboratorio:**

En una balanza analítica se pesaron 11.5 g de hidróxido de sodio (NaOH), 26.9 g de cloruro de sodio (NaCl), 57.7 g de sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), se disuelven en 403.9 g de agua destilada para obtener una solución 1.08 M en sulfito de sodio. La densidad obtenida fue de 1.2 g/mL.

- **A nivel planta piloto:**

Se pesaron en una balanza analítica 77.6 g de hidróxido de sodio (NaOH), 171.6 g de cloruro de sodio (NaCl), 370.5 g de sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), disolviendo en 1772.6 g de agua destilada para obtener una solución 1.42 M en sulfito de sodio. La densidad obtenida fue de 1.23 g/mL.

Los catalizadores utilizados en las pruebas a nivel laboratorio y a nivel planta piloto se pesaron en una balanza analítica. El peso de cada catalizador metálico utilizado dependió de la concentración molar a la cual se utilizó en cada prueba.

El pH de las soluciones a tratar se ajustó con ácido sulfúrico concentrado hasta tener el valor necesario para las pruebas. La experimentación se realizó a temperatura ambiente (27° C aprox.) sin regulación externa de temperatura en las soluciones utilizadas.

### **3.4 Metodología de las pruebas.**

- Las pruebas a nivel laboratorio se realizaron de la siguiente manera:

La solución preparada en concordancia el procedimiento arriba mencionado se vierte dentro del reactor de vidrio. Se introduce el agitador magnético con cubierta de teflón al interior del reactor. El reactor se coloca sobre la placa de agitación magnética, la cual esta dentro de una campana de extracción de vapores. Se enciende la placa para mantener la solución agitada.

Se pone en contacto con la solución un termómetro para verificar la temperatura de la misma y se introduce el sensor del medidor de pH con la solución para verificar el cambio en el pH de la solución tratada durante toda la prueba.

El difusor de aire se conectó al rotámetro, el cual estaba conectado a la línea de aire por medio de una manguera de teflón; y se sumergió en la solución poniendo en contacto toda el área del difusor con la solución a tratar. Se reguló

el flujo de aire en el rotámetro con la ayuda de una válvula de aguja regulando la cantidad de aire de salida del difusor de aire.

Se disuelve el catalizador en la solución dentro del reactor (en las pruebas con catalizador) dejando que actúe. Se registraron los cambios en las variables de las pruebas (flujo de aire, temperatura, pH y concentración de los iones sulfito presente) en la solución durante el tratamiento.

Las pruebas tuvieron una duración específica de horas en base a un diseño experimental.

- Las pruebas a nivel planta piloto se llevaron a cabo de la siguiente manera:

La solución se preparó siguiendo los pasos antes mencionados. Durante las pruebas a nivel piloto se utilizaron los catalizadores que mostraron mejor desempeño en las pruebas de laboratorio. El catalizador ya pesado se disolvió en la solución antes de comenzar cada una de las pruebas. Se vierte la solución a la columna por la parte superior de la misma si derramar la solución fuera de la columna.

El difusor se instaló en el fondo de la columna de aireación conectado a un rotámetro mediante manguera de teflón. El flujo de aire se reguló por medio de una válvula de aguja conectada a la línea de aire donde se colocó el rotámetro.

El muestreo de la solución se hizo por la parte superior de la columna, registrando los cambios en las variables de las pruebas (flujo de aire, temperatura, pH y concentración de los iones sulfito presente) en la solución durante el tratamiento.

Las pruebas en planta piloto tuvieron una duración de 24 horas y se realizaron en concordancia con un diseño experimental

### **3.5 Metodología del análisis de resultados.**

Con base en lo reportado en literatura se desarrolla un diseño experimental para las pruebas en laboratorio, los resultados obtenidos se analizaron tanto estadísticamente como cinéticamente para investigar el efecto de las distintas variables del diseño, como son el tipo y concentración del catalizador, y el flujo de aire oxidante.

De acuerdo con los resultados obtenidos de las pruebas en laboratorio se plantean las pruebas a nivel planta piloto de acuerdo a un diseño experimental y así obtener datos para los equipos que se necesitarán en el proceso a nivel industrial.

### **3.5.1 Tratamiento estadístico.**

Para las pruebas realizadas durante la investigación, se desarrolló un diseño factorial experimental en base a variables importantes de acuerdo con la literatura revisada. Los diseños factoriales permiten estudiar los efectos de un factor en diversos niveles de los otros factores, produciendo conclusiones que son validas sobre toda la extensión de las condiciones experimentales.

Con los datos obtenidos se realizó un análisis estadístico de varianza para identificar si existe un efecto significativo de alguno de los factores en el sistema y así tener una visión mucho más clara del comportamiento de la oxidación que ocurre al momento de realizar cada tratamiento.

Los resultados de las pruebas a nivel planta piloto se analizaron de manera semejante, verificando el efecto de las variables dentro de cada tratamiento del sistema que estaba en estudio, para obtener los mejores parámetros del tratamiento. Se realizó una comparación entre los catalizadores metálicos utilizados en el desarrollo de estas pruebas comparando los niveles de conversión dentro de la oxidación del sulfito presente en los licores a tratar.

Todos los datos obtenidos como resultado de las pruebas se analizaron con un software estadístico comercial para el análisis de varianza siguiendo la metodología de diseño experimental clásico descrito por Montgomery et al (1991).

### 3.5.2 Estudio cinético.

En este estudio se graficó el porcentaje de conversión del sulfito presente en la solución con respecto al tiempo del tratamiento. Con esto se obtuvo una curva que representa los datos obtenidos para cada prueba.

Graficando el cambio de concentración vs tiempo y considerando que la velocidad de reacción nos da una curva lineal, podemos considerar que el número de moles oxidadas de sulfito de sodio por hora estará representado por la siguiente ecuación [Tosun-Bayraktar, 2003]:

$$Y = \frac{[Na_2SO_3]_0}{t} V_s \quad (4)$$

Donde:

Y : es el número total de moles de sulfito de sodio que se oxidan por hora (mol/h),

$[Na_2SO_3]_0$  : es la concentración inicial de sulfito de sodio en el licor a tratar (M),

t : es el tiempo total de oxidación (h),

$V_s$  : es el volumen total de la solución en el reactor o la columna (L).

### **3.5.3 Equipo de oxidación.**

En el cálculo del número de columnas de oxidación a utilizar para el tratamiento del total del efluente se usaron los resultados obtenidos de las pruebas a nivel planta piloto, basándonos en la cantidad de aire necesario para lograr la oxidación del sulfito a sulfato de sodio dentro de los licores en el tratamiento.

Las columnas de oxidación tendrán cabida a todo el efluente a tratar proyectado en la TABLA 2 más un 30% de sobrecapacidad y operarán de manera continua por 24 horas. Estas contarán con difusores de aire de metal poroso para lograr la transferencia de masa entre el aire oxidante y el licor a tratar.

Para la obtención de una transferencia de masa más eficiente entre el aire oxidante y el licor a oxidar es necesario tener una mayor área superficial, para esto se necesita tener burbujas más finas. El tamaño de las burbujas lo da la porosidad del difusor de aire de metal poroso.

El tamaño del difusor de aire se basa en la relación de aire oxidante que entra al sistema y se calcula en base a los pasos reportados por el proveedor.

[Mott Corp., 2001]

Para la obtención de los datos requeridos en la selección del difusor se llevan a cabo los siguientes pasos:

1. Se fija el flujo de aire a utilizar, en L/min
2. El flujo de aire se multiplica por el tiempo (h) necesario para llevar a cabo la oxidación, obteniendo el volumen (L) de aire total requerido.
3. Con la densidad (kg/L) del aire se obtiene la masa total (kg).
4. El oxígeno total necesario se obtiene de multiplicar la fracción de oxígeno del aire por la masa total (kg).
5. Se calcula el número de moles de oxígeno con la masa total obtenida.
6. De la composición esperada de la solución a tratar se calcula el número de moles de sulfito de sodio a convertir.
7. Obtenemos la relación molar de oxígeno / sulfito de sodio.
8. Se fijan las dimensiones del equipo, en base a los resultados de las pruebas de oxidación; obteniendo el número de equipos relacionando el volumen total con el esperado por cada equipo de oxidación.
9. Se divide la masa total de aire (kg) entre el número de equipos, resultando la masa de aire (kg) total a utilizar en cada uno.
10. Con las dimensiones del equipo se deduce el área de la base del mismo bajo la siguiente ecuación:

$$A_E = \pi \times r^2 \quad (5)$$

Donde

r : es el radio (in)

A<sub>E</sub> : Área de la base (in<sup>2</sup>)

11. De la capacidad volumétrica del equipo (L) y la densidad (kg/L) de la solución a tratar, se calcula la presión absoluta de la columna de líquido siguiendo la siguiente ecuación:

$$P_a = \frac{V \times \rho}{A_b} + P_{ATM} \quad (6a)$$

$$P_L = \frac{V \times \rho}{A_b} \quad (6b)$$

Donde

V : Volumen del equipo (ft<sup>3</sup>)

ρ : Densidad de la solución (lb/ft<sup>3</sup>)

A<sub>b</sub> : Área de la base (in<sup>2</sup>)

P<sub>a</sub> : Presión absoluta de la columna de líquido (lb/in<sup>2</sup>)

P<sub>ATM</sub> : Presión atmosférica (lb/in<sup>2</sup>)

P<sub>L</sub> : Presión manométrica de la columna de líquido (lb/in<sup>2</sup>)

12. Los datos de flujo de aire en L/min, se convierten a unidades de ft<sup>3</sup>/min, dividiendo por la densidad del aire en las unidades requeridas. Esto nos resulta en el flujo de aire en unidades de ft<sup>3</sup>/min (SCFM) a condiciones estándar de T y P.

13. Con la temperatura de operación de los equipos en ° C, se convierte a ° F con la ecuación:

$$^{\circ}F = 1.8 \times ^{\circ}C + 32 \quad (7)$$

14. Con los datos antes obtenidos se deduce el flujo de aire a las condiciones actuales de operación de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$ACFM = SCFM \times \frac{14.7}{(14.7 + P)} \times \frac{460 + T}{520} \quad (8)$$

Donde

ACFM : Flujo de aire a las condiciones actuales de operación (ft<sup>3</sup>/min)

SCFM : Flujo de aire a condiciones estándar (ft<sup>3</sup>/min)

P : Presión de la columna del líquido (lb/in<sup>2</sup>)

T : Temperatura (° F)

14.7 : Presión atmosférica (lb/in<sup>2</sup>)

460 : Valor de conversión a Rankine

520 : Valor de temperatura estándar en Rankine

15. Se selecciona la velocidad de salida del gas de acuerdo a la tabla reportada por el proveedor, en ft/min (FPM) [Mott Corp.]

16. El área requerida del difusor se calcula con la siguiente ecuación:

$$A = \frac{ACFM}{FPM} \quad (9)$$

Donde

ACFM : Flujo de aire a las condiciones actuales de operación (ft<sup>3</sup>/min)

FPM : Salida del gas (ft/min)

A : Área del difusor (ft<sup>2</sup>)

Con el área calculada y los datos del proceso obtenidos se selecciona el conjunto de difusores y accesorios necesarios para llevar a cabo el proceso de la oxidación en base al equipo existente en el mercado, de acuerdo con la guía proporcionada por el proveedor.

Dependiendo del número de unidades de oxidación que consideramos para poder lograr el tratamiento se contempló el uso de equipo adicional necesario para poder realizar el tratamiento de los licores a oxidar.

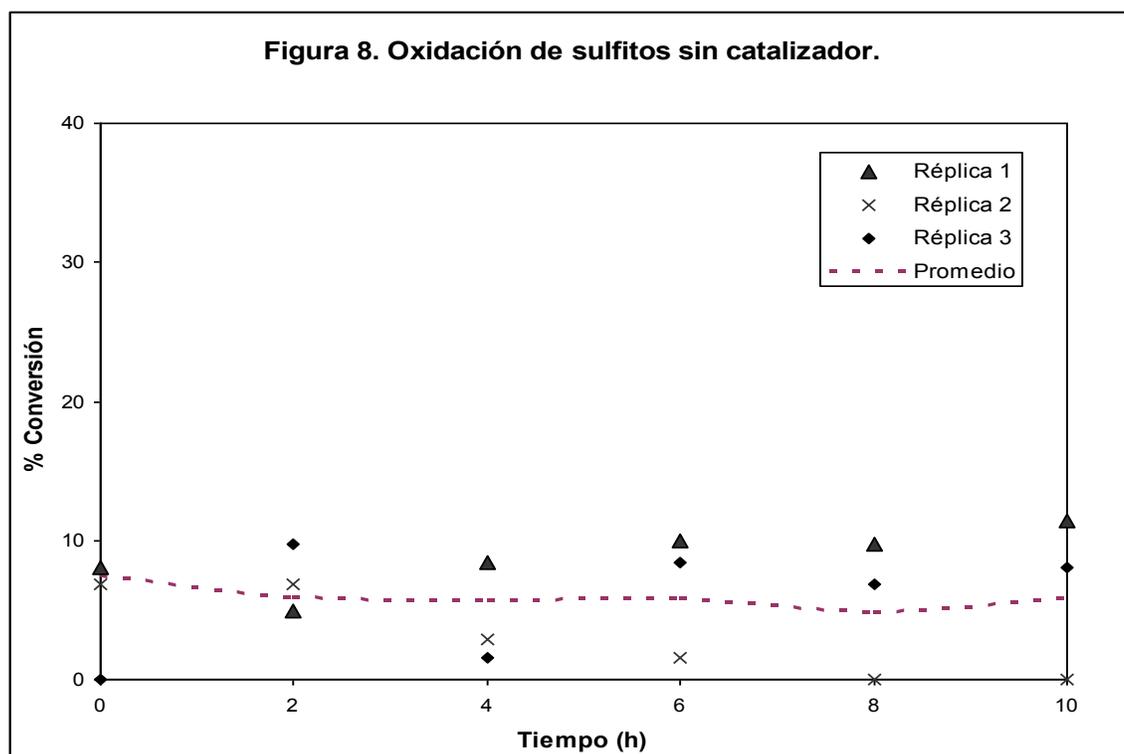
## CAPITULO 4

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### 4.1 Oxidación de sulfito a sulfato

##### 4.1.1 Pruebas a nivel laboratorio

Se realizaron pruebas preliminares para observar el comportamiento de la reacción de oxidación sin usar ningún tipo de catalizador. El tiempo de tratamiento fue de 10 horas para verificar algún cambio en la concentración de sulfito inicial burbujeando aire con un flujo de 1.25 L / min. La Figura 8 muestra los resultados del resultado de estas pruebas (3 réplicas).



Ésta curva resulta del promedio de 3 réplicas con una desviación estándar de 3.8663. Los resultados indicaron que no hubo disminución en la concentración de sulfitos durante las pruebas. Esto concuerda con lo reportado en la literatura [Wilkinson et. al. 1993], donde la reacción de oxidación no catalizada de sulfitos depende de la concentración de iones bisulfito ( $\text{HSO}_3^-$ ) presentes en la solución a tratar. Este ion desencadena la oxidación lenta de la solución a sulfato. Para que esta especie sea predominante se necesitan valores de pH de alrededor de 6 a 3.

Wilkinson y colaboradores utilizaron ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) durante su investigación para estabilizar el valor de pH de las soluciones. Los iones bisulfito ( $\text{HSO}_3^-$ ) surgen de la reacción de los iones sulfito con los iones hidronio presentes. Al llegar a valores de entre 5.7 y 5.9 de pH, la presencia de los iones bisulfito propicia su conversión a sulfato.

#### **4.1.1.1 Diseño experimental.**

Se implementó un diseño factorial experimental que involucra 2 niveles y 3 factores. Por diseño factorial se entiende aquel en el que se investigan todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores en cada réplica del experimento.

El efecto de un factor esta definido como el cambio en la respuesta producida por un cambio en el nivel del factor, por lo general; se le conoce como efecto

principal, pues se refiere a los factores de interés dentro del experimento [Montgomery et. al., 1991].

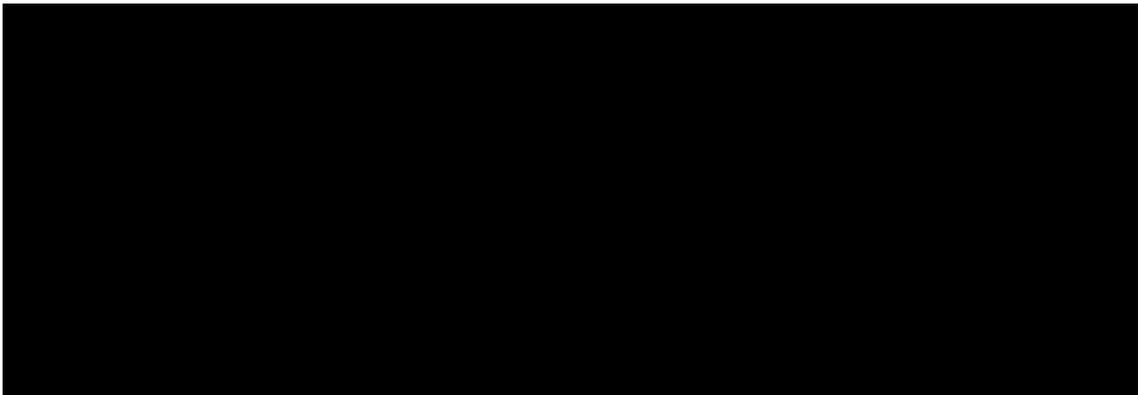
El diseño se realizó tomando en cuenta los datos obtenidos de la literatura consultada; las variables asignadas fueron (ver TABLA 7):

A = Flujo de aire,

B = Concentración del catalizador,

C = Valor de pH de la solución de la prueba.

**TABLA 7. Diseño experimental  $2^3$  para las pruebas de laboratorio y resultados para cada tratamiento.**



Las pruebas mencionadas en la TABLA 7 se realizaron de manera aleatoria con la combinación de tratamientos A, B, y C; y los resultados se presentan en porcentaje de conversión (% de Conversión) de la reacción de oxidación.

Para la realización de estas pruebas se utilizó como catalizador una sal de cobalto (cloruro de cobalto,  $\text{CoCl}_2$ ), ya que fue la de mayor aplicación en las investigaciones reportadas en la literatura consultada.

La presencia del catalizador muestra un efecto positivo en la velocidad de oxidación de los sulfitos presentes en el licor a tratar. Se observó un cambio en la coloración del licor durante el tratamiento, lo que es resultado de la oxidación.

Una observación importante durante las pruebas fue que aún a niveles bajos de flujo de aire se presenta la pérdida de un poco de la muestra original. Esta pérdida se puede corroborar por la formación de una pequeña brisa en la parte superior del reactor. El efecto que presenta esta brisa sobre el licor a tratar es que este se va concentrando después de pasar un tiempo considerable (más de 24 horas), esta pérdida pueden ocasionar errores durante la medición de la concentración de los sulfitos en el licor restante.

Otro punto importante que se notó durante las pruebas es que el valor del pH del licor en tratamiento fue descendiendo conforme el paso del tiempo, esto es un indicio claro de que la oxidación de los sulfitos esta llevándose a cabo durante el tratamiento. La disminución del pH se da por la conversión de los sulfitos a bisulfitos siendo esta especie la que da la disminución del valor de pH, y a partir de estos se llega a la conversión hasta sulfatos.

Con los resultados obtenidos se calculó el análisis de varianza siguiendo las ecuaciones reportadas en literatura.

Para calcular las sumas de cuadrados de los efectos principales se utilizan las siguientes ecuaciones [Montgomery et. al., 1991]:

La suma total de cuadrados se calcula, mediante

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \sum_{l=1}^n y_{ijkl}^2 - \frac{y^2 \dots}{abcn} \quad (10)$$

$$y \dots = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \sum_{l=1}^n y_{ijkl} \quad (11)$$

Donde :

$a$  = Efecto de aire

$b$  = Efecto de concentración del catalizador

$c$  = Efecto de valor de pH

$n$  = Replica

$y$  = Respuesta de cada tratamiento

Las sumas de cuadrados de los efectos principales se calculan usando los totales para cada uno de los factores utilizando las ecuaciones que se muestran a continuación:

$$SS_A = \sum_{i=1}^a \frac{y_{i\dots}^2}{bcn} - \frac{y^2 \dots}{abcn} \quad (12)$$

$$SS_B = \sum_{j=1}^b \frac{y_{.j.}^2}{acn} - \frac{y_{....}^2}{abcn} \quad (13)$$

$$SS_C = \sum_{k=1}^c \frac{y_{.k.}^2}{abn} - \frac{y_{....}^2}{abcn} \quad (14)$$

Para calcular las sumas de cuadrados de las interacciones de dos factores se requieren los totales de las celdas A x B, A x C y B x C. Las sumas de cuadrados se encuentran mediante las ecuaciones:

$$SS_{AB} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{y_{ij.}^2}{cn} - \frac{y_{....}^2}{abcn} - SS_A - SS_B \quad (15)$$

$$SS_{AC} = \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^c \frac{y_{i.k.}^2}{bn} - \frac{y_{....}^2}{abcn} - SS_A - SS_C \quad (16)$$

$$SS_{BC} = \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \frac{y_{.jk.}^2}{an} - \frac{y_{....}^2}{abcn} - SS_B - SS_A \quad (17)$$

La suma de cuadrados de la interacción de los tres factores se determina usando los totales de las celdas en tres sentidos y aplicando la ecuación:

$$SS_{ABC} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \frac{y_{ijk}^2}{n} - \frac{y_{\dots}^2}{abcn} - SS_A - SS_B - SS_C - SS_{AB} - SS_{AC} - SS_{BC}$$

( 18a )

$$SS_{Subtotal(ABC)} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \frac{y_{ijk}^2}{n} - \frac{y_{\dots}^2}{abcn}$$

( 18b )

La suma de cuadrados del error se calcula restando la suma de cuadrados de cada efecto principal e interacción a la suma total de cuadrados, o mediante la ecuación:

$$SS_E = SS_T - SS_{Subtotal(ABC)}$$

( 19 )

Existen siete grados de libertad entre las ocho combinaciones de tratamientos en el diseño  $2^3$ . Tres de esos grados de libertad se asocian con los principales efectos de A, B y C. Cuatro se asocian con interacciones (AB, AC, BC y ABC), uno para cada una.

Los efectos se calculan con:

$$Efecto \ x = \frac{\text{Contraste}}{2^{k-1}}$$

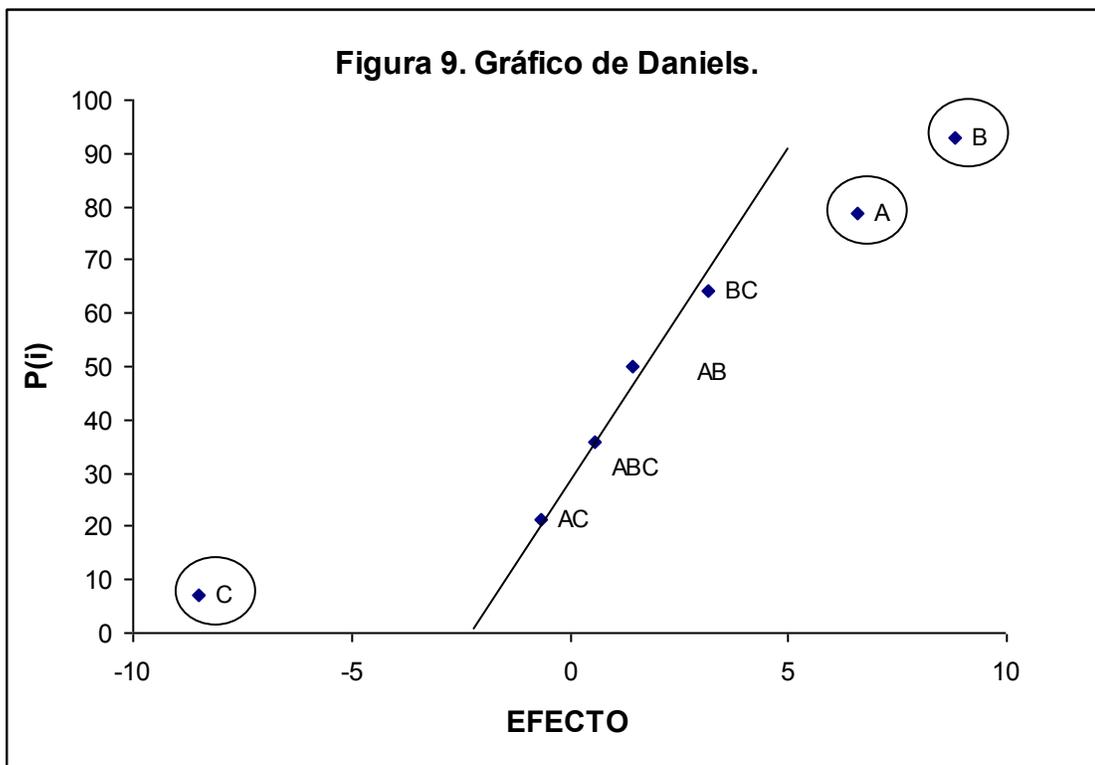
( 20 )

Donde

Contraste : Suma del producto de signos por % conversión (Tabla 7)

x : Factores A, B, C, AB, AC, BC, ABC  
k : Numero de factores

El análisis de resultados se realizó en base a las ecuaciones antes mencionadas. Con los resultados de los efectos de las pruebas se realizó el gráfico de Daniels (ver Figura 9).



Del gráfico de Daniels se observa que los efectos A, B y C son los más significativos. De acuerdo a esto podemos agregar las interacciones al error y realizar el análisis de varianza para los datos de las pruebas (Ver TABLA 8).

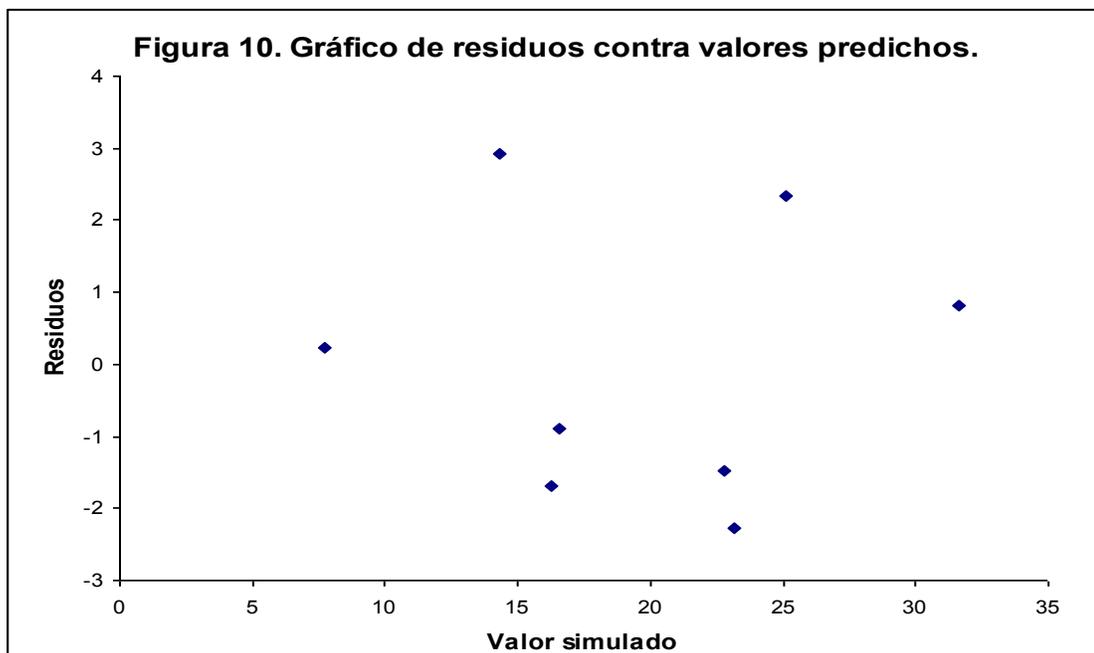
**TABLA 8. Tabla de análisis de varianza del diseño experimental.**

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F <sub>0</sub>
A	86.40	1	86.40	13.42
B	155.67	1	155.67	24.18
C	144.93	1	144.93	22.51
Error	25.75	4	6.44	
<b>Total</b>	<b>412.74</b>	<b>7</b>		

El modelo de regresión lineal para predecir el porcentaje de oxidación ( $\hat{y}$ ) en base a los niveles (A =  $x_1$ , B =  $x_2$  y C =  $x_3$ ) de los factores es:

$$\hat{y} = 19.69 + 3.29x_1 + 4.41x_2 - 4.26x_3 \quad (21)$$

La Figura 10 muestra el gráfico de residuos contra valores predichos que se obtuvieron del modelo de la ecuación (21), lo cual una dispersión de los puntos demuestra que el experimento tiene una varianza constante.



Del análisis de varianza se determinó la significancia estadística de cada factor sobre el porcentaje de conversión de la reacción. Del valor calculado para el estadístico de Fisher ( $F_0$ ) del análisis de varianza y comparando con datos de tablas para un nivel de significancia del 95 % ( $F_{0.05,1,4} = 7.71$ ) los tres efectos son significativos.

Con los resultados recabados durante las pruebas se decidió evaluar el comportamiento de otros catalizadores metálicos para decidir cual utilizar en el resto de las pruebas.

#### **4.1.1.2 Varios catalizadores.**

Para las siguientes pruebas se utilizaron varios catalizadores, los cuales fueron:

- Sulfato férrico.
- Cloruro férrico.
- Sulfato de manganeso.
- Cloruro de manganeso.

Estos catalizadores fueron recopilados de la literatura consultada y se probaron bajo las mismas condiciones.

Las pruebas se realizaron en el mismo equipo que se utilizó para realizar las anteriores. Se fijaron las tres variables más importantes, las cuales fueron:

- Flujo de aire oxidante.
- Concentración del catalizador.
- Valor de pH del licor a tratar.

El tiempo de duración de cada prueba fue de 5 horas y se hicieron por duplicado. En todas las pruebas se observó que la coloración del licor a tratar fue cambiando paulatinamente desde el momento de añadir el catalizador para cada prueba hasta el final.

Con los datos recabados de las pruebas con diferentes catalizadores se observa que la acción catalítica de varios de los iones metálicos usados depende en gran medida del valor de pH de la solución. [Linek & Vacek 1981, Grgic 1991, Ermakov 1995, Noujoumi 2002, Tosun-Bayraktar 2002].

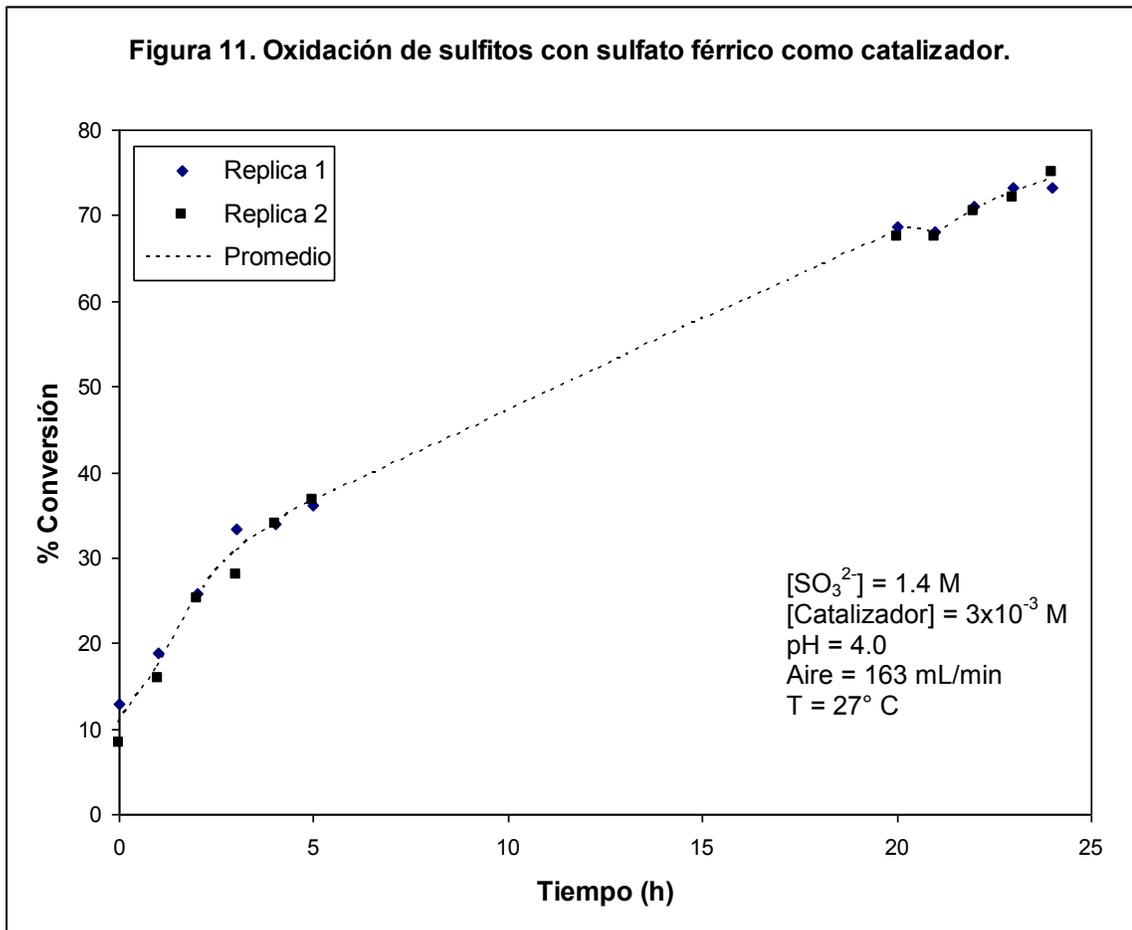
La TABLA 9 resume los resultados obtenidos en porcentaje de conversión para cada grupo de pruebas.

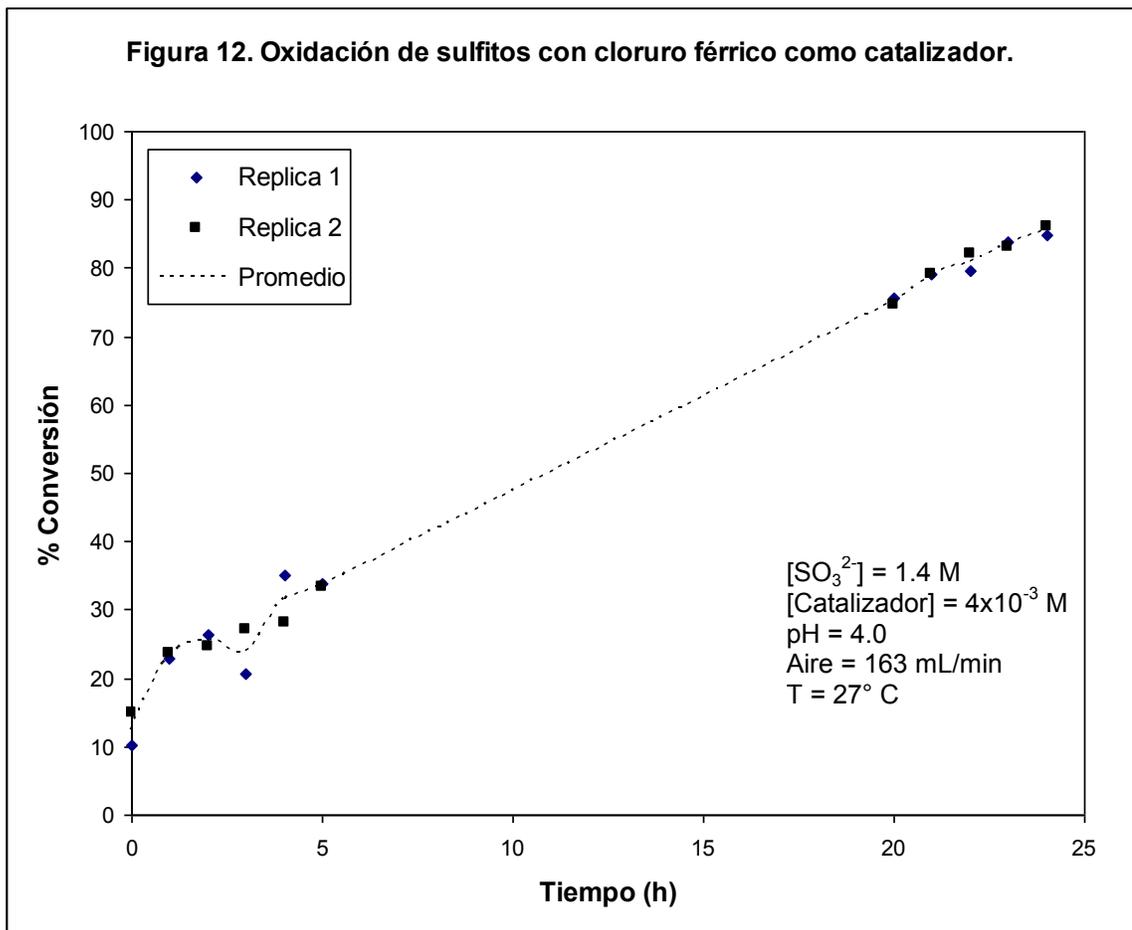
**TABLA 9. Resultados de oxidación con catalizadores de iones metálicos.**

Cloruro de cobalto	$5 \times 10^{-3}$ M	13.0 – 6.0	25.40 – 30.82*
Cloruro férrico	$4 \times 10^{-3}$ M	4.0	33.60
Sulfato férrico	$3 \times 10^{-3}$ M	4.0	36.42
Cloruro de manganeso anhidro	$1 \times 10^{-2}$ M	4.0	21.63
Sulfato manganoso	$8 \times 10^{-3}$ M	4.0	20.62

Durante estas pruebas el cloruro férrico y sulfato férrico presentaron mayores porcentajes de conversión de sulfitos a sulfatos durante la oxidación.

Se realizaron una serie de pruebas de mayor duración (24 horas) adicionando cloruro férrico y sulfato férrico como catalizadores. Los resultados gráficos de porcentaje de conversión vs tiempo se presentan en las Figuras 11 y 12. Se utilizó mayor tiempo para poder comparar los resultados de los tres mejores catalizadores y así tener curvas de igual duración.





Por motivos operacionales y de seguridad en la empresa donde se realizó la experimentación hubo un lapso de tiempo en el que no se realizó muestreo de la oxidación.

Como podemos observar en las figuras 11 y 12, las curvas de oxidación muestran resultados aceptables. Las pruebas con cloruro férrico como catalizador resultaron con un porcentaje de conversión del 85.51 % en comparación al 74.18 % que se obtuvo con sulfato férrico, esto puede ser

explicado debido a la interacción que el ion cloruro tiene con los iones presentes durante la oxidación debido a la fuerza iónica que presenta el ion  $\text{Cl}^-$  sobre los demás iones presentes durante la secuencia de oxidación al momento de agregar el catalizador en la solución lo que también fue observado por Huie y Neta (1987).

Con base en los resultados preliminares la combinación de cloruro férrico como catalizador a una concentración de  $4 \times 10^{-3}$  M y un pH 4.0 tiene como resultado el mayor porcentaje de conversión.

Los puntos que salen de la tendencia de la curva se deben a la presencia de impurezas en el licor a tratar.

El pH del licor en tratamiento durante estas pruebas juega un papel muy importante pues en el rango de pH de 3.0 – 5.0 se favorece la reacción de oxidación al aumentar la cantidad de iones libres del catalizador ( $\text{Fe}^{3+}$ ) que interaccionan con los iones sulfito del licor a oxidar. Esto concuerda con lo reportado por Grgic et. Al. (1991), que menciona la capacidad catalítica de los iones de Fe(III) en un rango de pH de 3.0 – 5.0. Este paso es el detonador para la reacción de oxidación de los sulfitos presentes en el licor.

Comparando los resultados obtenidos con el resto de los catalizadores se decidió llevar a cabo las pruebas a nivel planta piloto utilizando estos dos catalizadores.

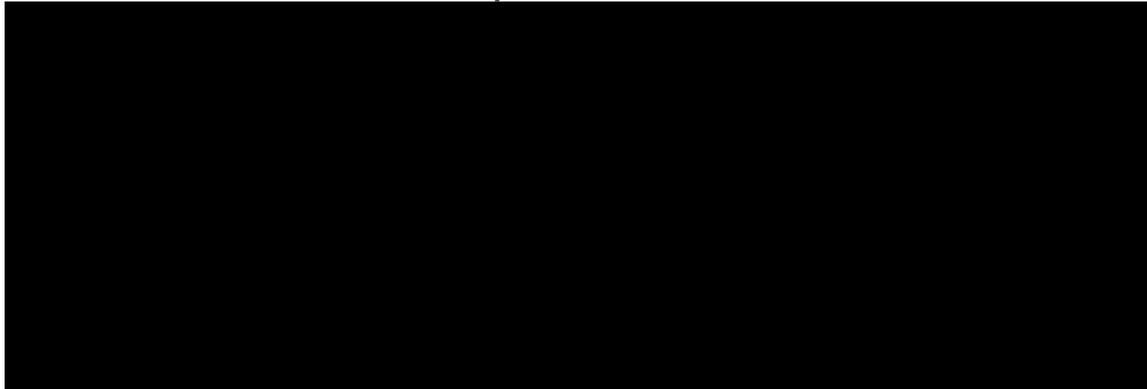
#### **4.1.2 Pruebas a nivel piloto**

Las pruebas a nivel planta piloto se realizaron en una columna de aireación de vidrio de 2 in de diámetro y un difusor de aire de metal poroso, para incrementar el tiempo de residencia del gas y aumentar el contacto de las burbujas con el licor a tratar. De esta manera aumenta la transferencia del oxígeno entre la solución y el gas oxidante.

La concentración del catalizador se manejó a 0.01 M y 0.0001 M, con un flujo de aire de 120 mL/min y 240 mL/min. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente sin estabilizar la temperatura de las soluciones, el valor de pH se ajustó a 4.00 con ácido sulfúrico concentrado y se utilizó la misma concentración de sulfito de sodio para todas las pruebas (1.4 M).

La TABLA 10 presenta el diseño experimental utilizado y los resultados de conversión obtenidos para cada uno de los tratamientos.

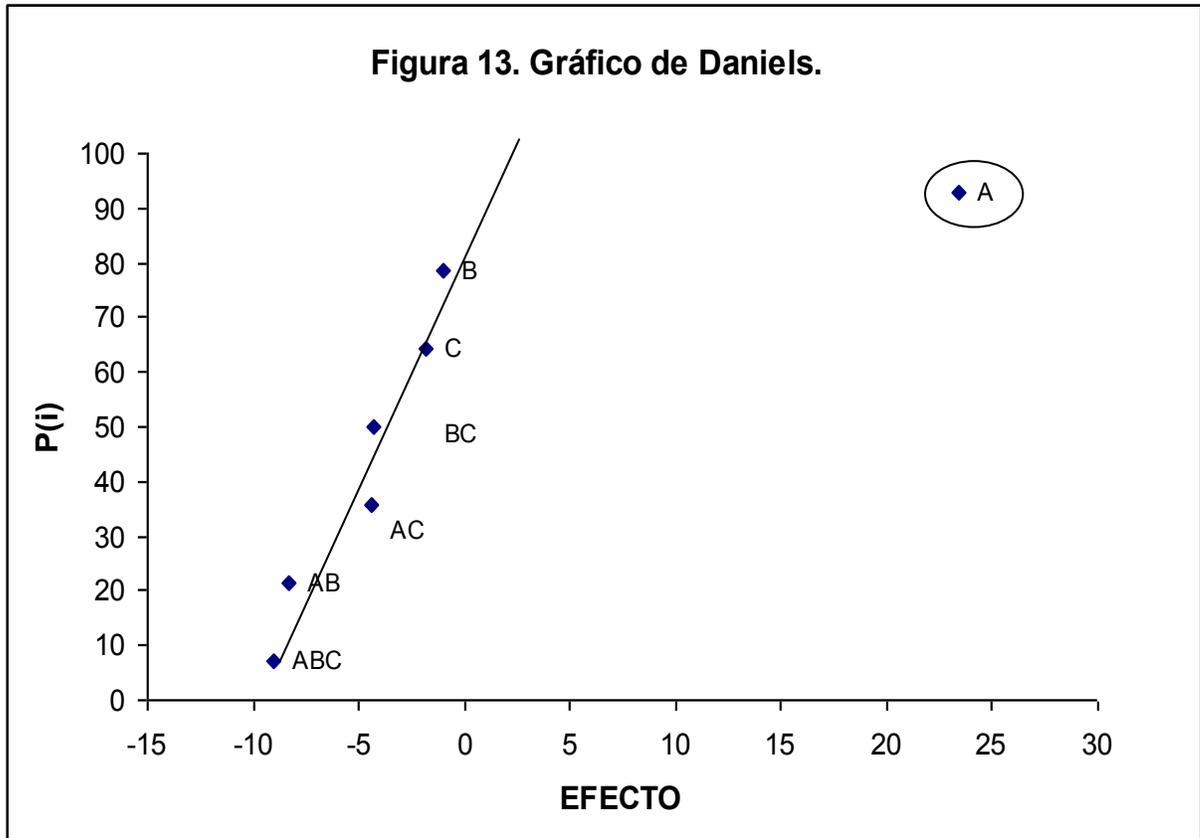
**TABLA 10. Diseño experimental 2<sup>3</sup> para las pruebas de planta piloto y resultados para cada tratamiento.**



Durante las pruebas se observó la formación de un cristal en la parte adyacente al difusor de aire los cuales no fueron caracterizados, pero el sulfato de sodio es un producto de la oxidación cristalizado a las condiciones en las que se observaron los cristales, además; estos mismos se presentan en el fondo de la columna con otras sales.

En la TABLA 10 se observa una mejoría importante en el momento de realizar las pruebas en la columna, esto en base a los valores de conversión obtenidos que van de 28 a 64.45 % de conversión.

El análisis de resultados se realizó en base a las ecuaciones (10 – 20). Los resultados de los efectos de las pruebas se presentan en el gráfico de Daniels correspondiente (ver Figura 13).



Del gráfico de Daniels se observa que el efecto A es el más significativo. Con base en esto se agregan las interacciones y los demás efectos al error y se realiza el análisis de varianza para los datos de las pruebas (Ver TABLA 11).

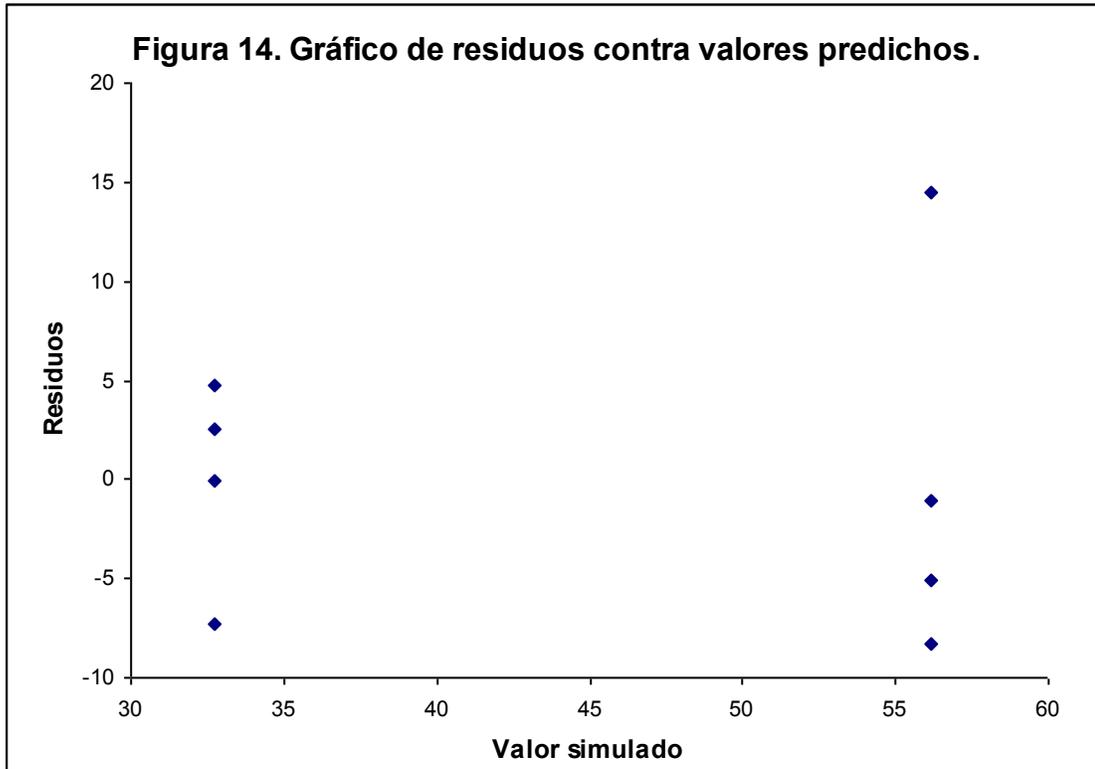
**TABLA 11. Tabla de análisis de varianza del diseño experimental de las pruebas en planta piloto.**

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	$F_0$
A	1099.34	1	1099.34	17.45
Error	377.98	6	63.00	
Total	1477.32	7		

El modelo de regresión lineal para predecir el porcentaje de oxidación en base a las características de las pruebas realizadas a nivel planta piloto es:

$$\hat{y} = 44.44 + 11.72x_1 \quad (22)$$

Donde la variable codificada  $x_1$  representa el efecto A. La Figura 14 muestra el gráfico de residuos contra valores predichos obtenido del modelo de la ecuación (22) donde se observa varianza constante.



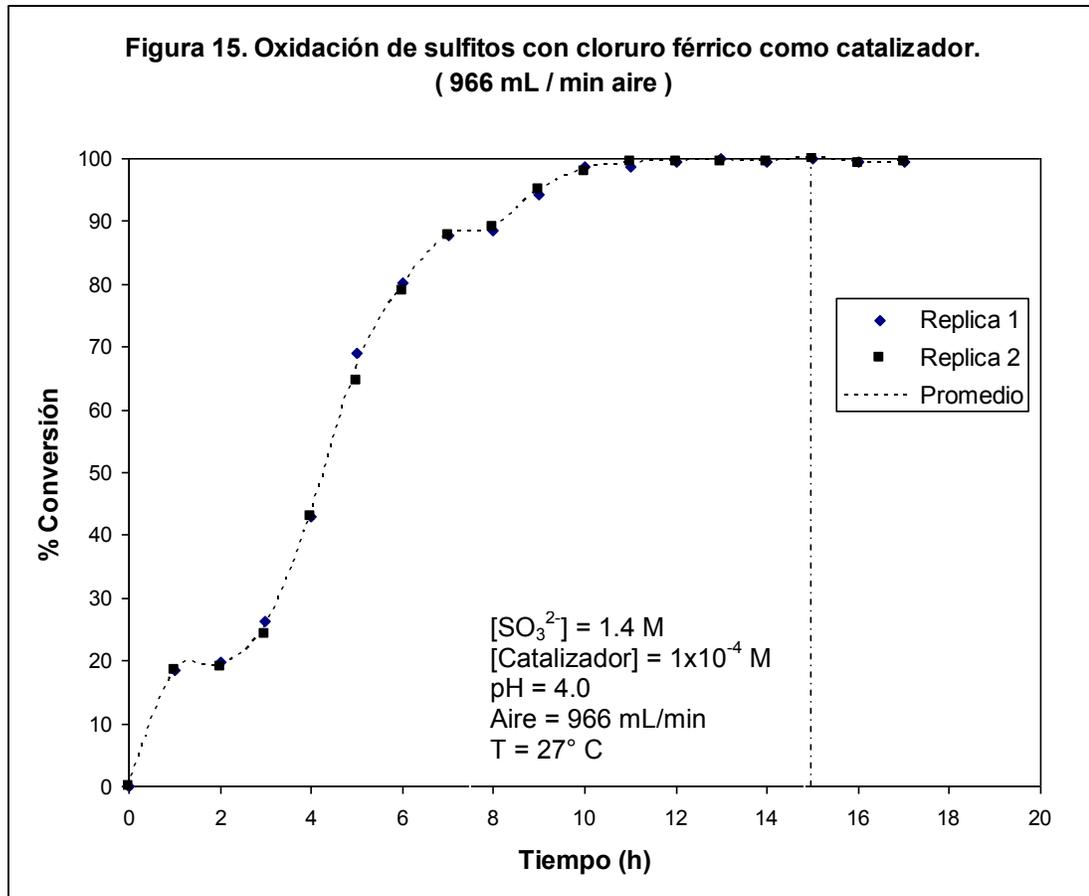
Realizando el análisis de varianza se evaluó la significancia estadística del factor sobre el porcentaje de conversión de la reacción. Con el valor calculado para el estadístico de Fisher ( $F_0$ ) dentro del análisis de varianza y comparándolo

con datos de tablas para un nivel de significancia del 95 % ( $F_{0.05,1,6} = 5.99$ ) sólo el efecto A es significativo.

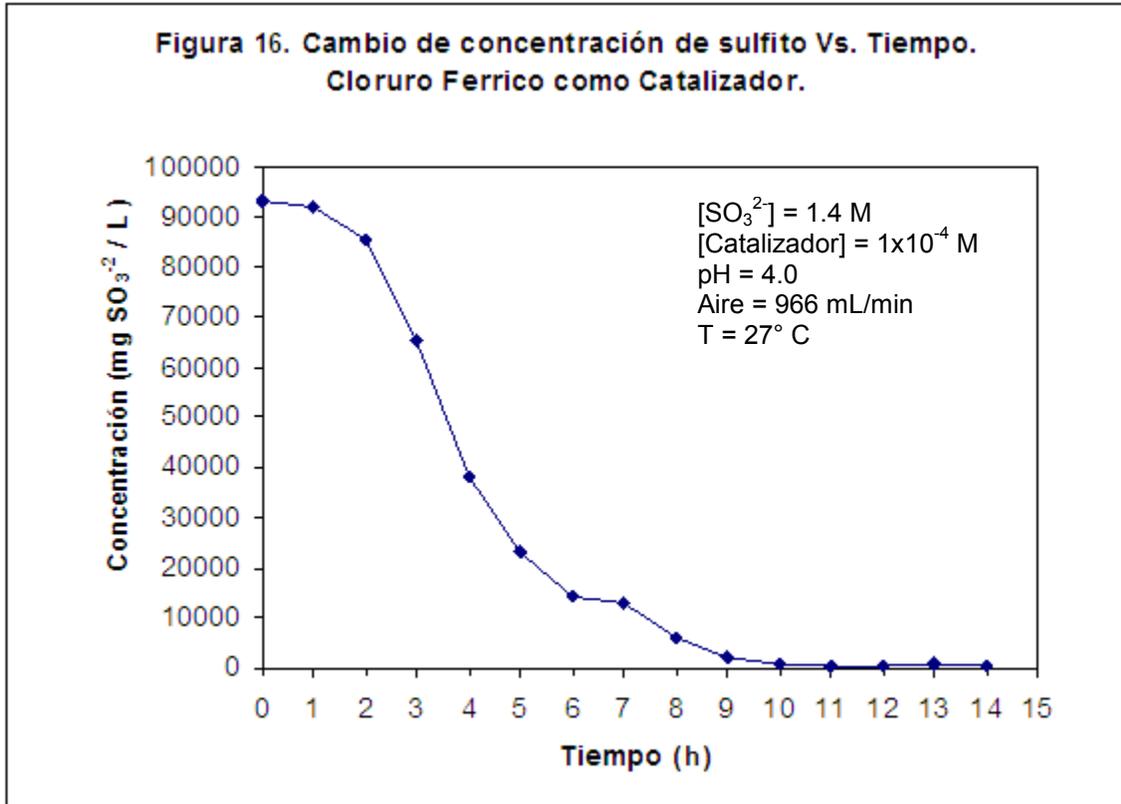
La variable correspondiente al flujo de aire (Efecto A) mostraba una fuerte incidencia en la reacción de oxidación. Esto se constató al realizar pruebas con un flujo mayor de aire. El resultado de estas pruebas arrojó un aumento en la velocidad de oxidación.

Debido a que la solución tiene una mejor agitación y homogeneización al tener mayor flujo de aire la solución presenta una disminución importante en las sales sedimentadas en el fondo de la columna de prueba.

Para demostrar este efecto se realizaron una serie de pruebas en la columna a un flujo mayor de aire (2 réplicas). Se estableció un flujo de aire de 966 mL/min, una concentración de catalizador de  $1 \times 10^{-4}$  M, utilizando cloruro férrico como catalizador. Estas pruebas presentaron resultados donde se logró obtener hasta un 99.5% de conversión del total de sulfitos presentes en el licor durante el tratamiento. Durante las pruebas se observó que 15 horas de tratamiento bastaron para obtener el máximo valor de oxidación (Ver Figura 15).



La curva de oxidación presentada en la Figura 16 corresponde a lo esperado para la reacción de oxidación de los sulfitos contenidos en el licor de tratamiento. Se puede observar que la reacción de oxidación se efectúa desde el mismo inicio de la prueba y se va estabilizando la conversión de sulfito conforme se tiene una concentración menor.



Los resultados recabados durante todo el conjunto de pruebas demuestran que la reacción de oxidación de sulfito a sulfato se puede realizar en base al método de estudio. Las variables a considerar para poder lograr un buen desempeño del proceso de oxidación son: la concentración del catalizador, el valor de pH del licor a tratar y el flujo del gas oxidante. Para el equipo se debe de tomar en cuenta el tipo de inyección del gas oxidante.

Se logró obtener una conversión de 0.31 mol de  $\text{SO}_3^{2-}/\text{h}$ , este valor se ve afectado por la agitación del licor en tratamiento.

También se probó a nivel piloto un conjunto de difusores de aire de materiales distintos al metal poroso. Estos difusores fueron de arena compacta de sílice; al utilizarlos durante las pruebas a nivel piloto se observó que la solución en tratamiento afectaba las características físicas del difusor haciendo que el mismo se hiciera más frágil y propenso a romperse. Debido a esto se concluyó que no eran adecuados para usarlos en el tratamiento de estos licores.

#### **4.1.3 Diagrama de proceso**

Tomando como base el volumen total de licor a tratar proyectado en la TABLA 2, y considerando las características intrínsecas del proceso generador de dichos licores se propone el uso de columnas para la realización del proceso de oxidación representado en la Figura 17.

El acomodo de las columnas de oxidación se basó en el número de columnas y del tamaño de las mismas. La oxidación se requiere realizar en un día operacional, por lo que se tienen 24 horas para realizar el tratamiento del total del efluente proveniente del proceso.

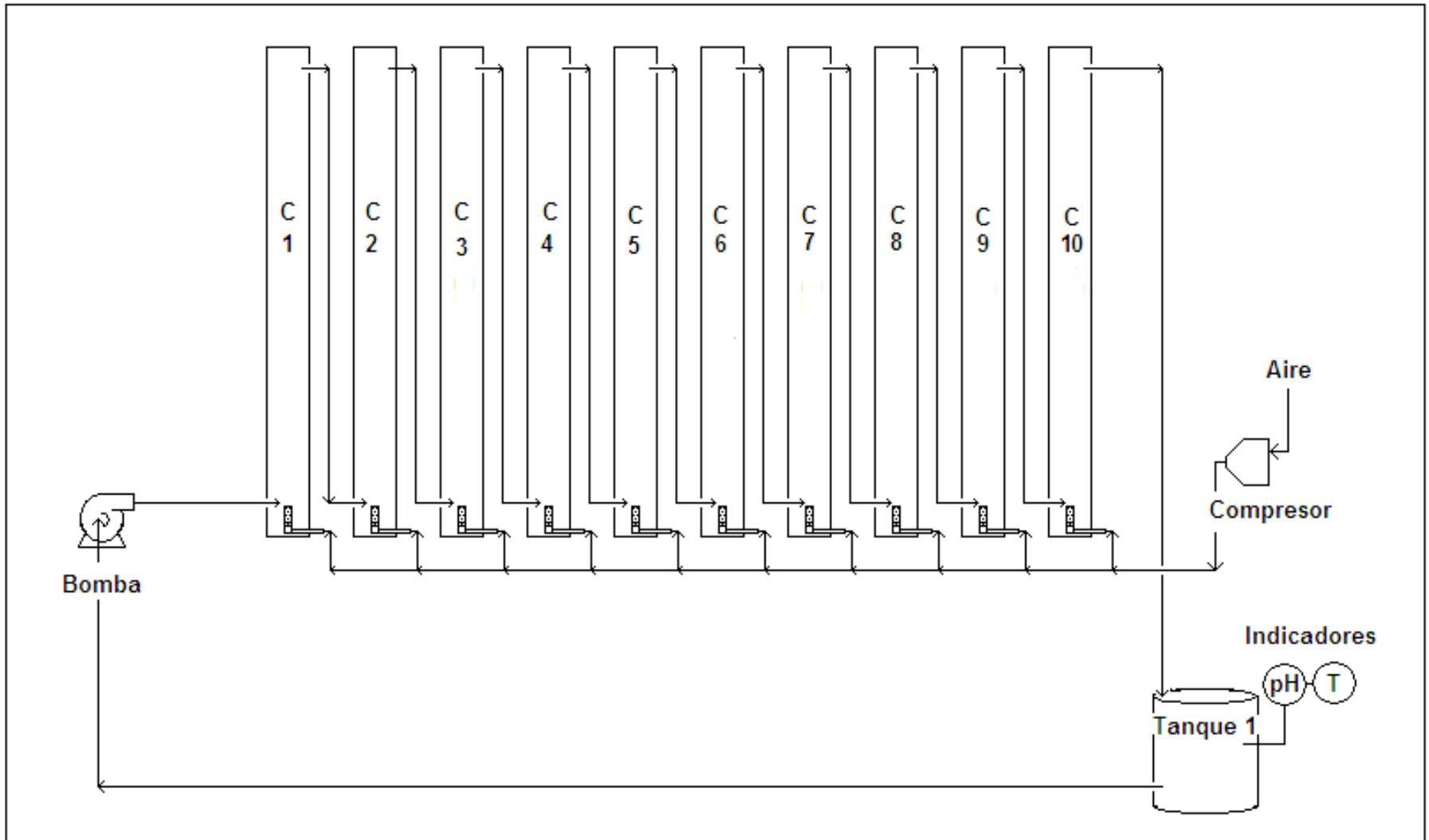
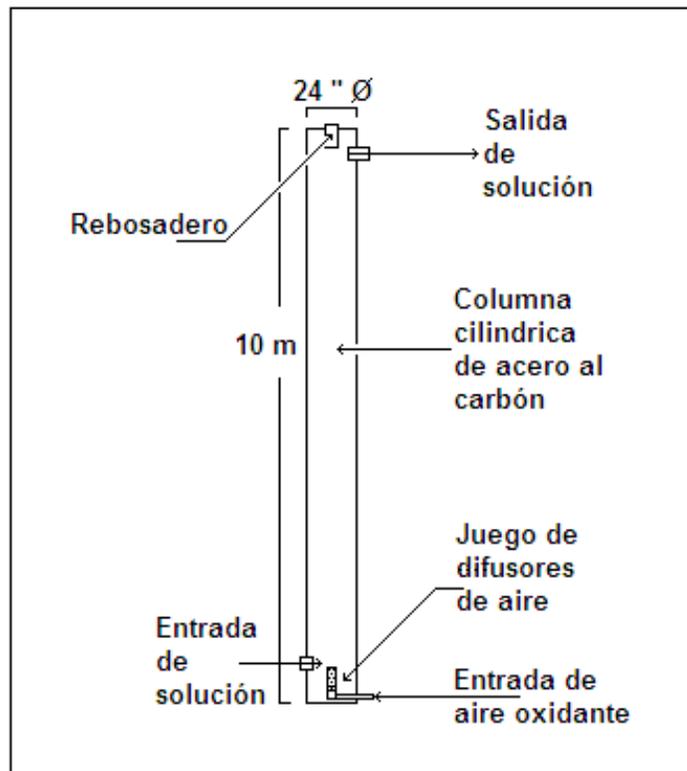


Figura 17. Diagrama de proceso propuesto.

Con los datos proporcionados por la empresa que apoyó esta investigación se contempló el uso de columnas de oxidación con las siguientes características:

- Altura : 10 m
- Diámetro : 24 in
- Material de construcción : Acero al carbón



**Figura 18. Esquema de la columna de proceso.**

Se seleccionó acero al carbón para ayudar en la velocidad de oxidación al tener contacto con los iones férricos de las paredes de cada columna de oxidación. El número de columnas que se tendrían que considerar para contener el volumen total de los licores a tratar por cada lote de producción fue calculado de acuerdo a lo reportado por la TABLA 2. De haber problemas graves de

corrosión se recomienda un recubrimiento de neopreno para el interior de cada equipo.

Por cada columna con las características ya mencionadas podemos contener un volumen de 2,918 L; lo equivalente a 771 galones del licor a tratar. El número total de columnas que se necesitan es de 10 tubos de 24 pulgadas de diámetro y 10 metros de altura para contener el volumen total más un 30% de sobrecapacidad, todas conectadas en serie.

Para el cálculo del área del difusor de aire se utilizaron los datos obtenidos de las pruebas en planta piloto y las ecuaciones (8) y (9), Figura 18. Tomando como base la cantidad promedio de aire gastada para realizar la oxidación durante las pruebas, se obtuvo el flujo de aire en pies cúbicos por minuto gastados necesario para realizar los cálculos.

Este flujo se dividió entre el número total de columnas de oxidación consideradas.

De las ecuaciones (8) y (9) resultó un área de difusor de  $2.77 \text{ ft}^2$  en cada columna de oxidación para repartir  $271.69 \text{ ft}^3/\text{min}$  (SCFM) necesarios para realizar la oxidación.

En cada columna de oxidación se considera el uso de un juego de 5 difusores de aire de 2.5 pulgadas de diámetro en la parte porosa, lo que nos da un área de 0.54 ft<sup>2</sup> por cada difusor [Mott Corp.], en acero inoxidable y con terminación roscada de 1 pulgada de diámetro. Este juego de difusores se coloca en el fondo de cada columna de oxidación.

#### 4.1.4 Estimado de inversión

Como resultado de los datos obtenidos durante las pruebas se pudo realizar un estimado de inversión para la implementación de este método en un proceso similar al analizado. La TABLA 12 enlista los conceptos importantes de inversión adoptados para este proceso.

**TABLA 12. Tabla resumen de estimado de inversión para el proceso de oxidación de sulfitos.**

Concepto		USD	%
<b>Equipo</b>		<b>23,000.00</b>	<b>60.05</b>
Compra de equipo	20,000.00		
Montaje de equipo	3,000.00		
<b>Civil-Estructural</b>		<b>1,000.00</b>	<b>2.61</b>
Cimentación	1,000.00		
<b>Tubería y válvulas</b>		<b>9,000.00</b>	<b>23.50</b>
Tubería y accesorios	3,000.00		
Válvulas	3,000.00		
Instalación de tuberías	2,000.00		
Soportes de tuberías	1,000.00		
<b>Aislamiento</b>		<b>2,000.00</b>	<b>5.22</b>
Equipos	2,000.00		
<b>Eléctrico</b>		<b>1,500.00</b>	<b>3.92</b>
Tubería, conexiones y cable	1,000.00		
Instalación eléctrica	500.00		
<b>Instrumentación</b>		<b>1,800.00</b>	<b>4.70</b>
Compra instrumentos	800.00		
Tubería, conexiones y cable	500.00		
Instalación instrumentación	500.00		
<b>Total</b>		<b>38,300.00</b>	<b>100.00</b>

Para el cálculo del costo de operación se consideraron 3 factores importantes: Energía, mano de obra y mantenimiento.

La TABLA 13 resume el apartado de energía.

**TABLA 13. Tabla resumen de estimado de gasto de energía.**

Equipo	HP	h/día	kW
Bomba	5	24	90
Compresor	15	24	271
Tanque	10	24	181
Iluminación	2	14	21
<b>TOTAL</b>			<b>564</b>

Tiempo de tratamiento	24.00	h
Capacidad	22.64	Ton/dia
	611.32	Ton/mes
kW/kg	0.025	kW
<b>TOTAL</b>	<b>\$</b>	<b>0.019 USD/kg</b>

La TABLA 14 resume los datos considerados para el apartado de mano de obra.

**TABLA 14. Tabla resumen de estimado de mano de obra.**

2 Operadores	\$	2,260.87	USD/mes
Costo / kg tratamiento			\$0.004 USD/kg
2 Laboratoristas	\$	2,608.70	USD/mes
Costo / kg tratamiento			\$0.004 USD/kg
2 Ingenieros de Planta	\$	6,000.00	USD/mes
Costo / kg tratamiento			\$0.010 USD/kg
<b>TOTAL</b>	<b>\$</b>	<b>0.018</b>	<b>USD/kg</b>

Con estos datos y el obtenido para el apartado de mantenimiento, el costo de operación es de \$ 0.04 USD/kg de solución. Este análisis fue realizado en base a datos recabados dentro de la empresa que apoyó la investigación.

El costo de inversión es menor al proyectado para el tratamiento externo de los licores producidos durante este proceso en casi 94%. Considerando un costo de \$ 0.73 USD/kg de DQO tratado y teniendo una relación de 2:1 con la cantidad de sulfito de sodio contenido en el licor a tratar.

## **CAPITULO 5**

### **CONCLUSIONES**

Con el estudio realizado se concluye que si es factible económica, técnica y ambientalmente reducir la carga de DQO (demanda química de oxígeno) a niveles permisibles en las descargas de aguas mediante la oxidación del sulfito de sodio por métodos mecánicos de aireación.

Además se detectó que los factores más importantes para lograr la oxidación de sulfito a sulfato son la concentración del catalizador a utilizar y el tipo de catalizador, además del flujo de aire oxidante. Dependiendo del tipo de catalizador se necesita modificar el pH; a valores bajos (3 – 4) los catalizadores metálicos en base a iones férricos funcionan adecuadamente; por otro lado, a valores altos (8 – 10) las sales de cobalto dan buenos resultados.

El catalizador que proporcionó los mejores resultados en la pruebas a nivel piloto fue el cloruro férrico a una concentración de  $1 \times 10^{-4}$  M. El rango de pH de 2.0 – 4.0 es el mejor para efectuar la oxidación al utilizar este tipo de catalizador. Durante las pruebas en planta piloto se logró oxidar hasta un 99.5% de la concentración inicial de sulfitos.

La mejora en el porcentaje de oxidación se dio al cambiar el tipo de reactor de tanque agitador a tipo columna, obteniendo una mejora en la oxidación de un 85.5% hasta 99.5%, esto debido al mejor contacto entre el licor y el gas oxidante además del aumento en el tiempo de residencia del gas en la columna.

Se propone el uso de 10 columnas de aireación conectadas en serie, de 24 in de diámetro y 10 m de alto para contener el volumen total proyectado por lote completo para realizar la oxidación; utilizando cloruro férrico como catalizador con una concentración de  $1 \times 10^{-4}$  M y un flujo de aire total de 272.5 ft<sup>3</sup>/min El tiempo estimado de tratamiento es de 24 horas en concordancia con un día laboral, con un área de difusor de 2.78 ft<sup>2</sup>.

Los resultados demostraron que es posible oxidar el total de los sulfitos presentes en la solución residual que se obtendrá de cada lote del proceso, proveniente de la absorción y neutralización del efluente gaseoso en la torre lavadora de gases utilizando un método mecánico de oxidación con ayuda de un catalizador de sales metálicas. En consecuencia de la oxidación, se presenta la disminución en la carga de DQO (demanda química de oxígeno) del licor a niveles aceptados dentro de la normatividad vigente [NOM-003-SEMARNAT-1997].

## **RECOMENDACIONES**

Los resultados experimentales fueron obtenidos en base a recomendaciones de literatura y búsqueda sistemática de mejoras en resultados al aplicar la metodología de diseños experimentales sin llegar a puntos óptimos para las variables de proceso.

Es posible que los resultados a nivel industrial varíen debido al fenómeno de escalamiento, sin embargo, las tendencias de las variables demostradas en este estudio se deben conservar.

Por lo tanto, se recomienda el proceso de optimización a nivel industrial e iniciar con las condiciones operacionales encontradas en este estudio.

## REFERENCIAS

- Barron, C. H., O'Hern, H. A., "Reaction kinetics of sodium sulfite oxidation by the rapid-mixing method". *Chemical Engineering Science*, Vol. 21: 397 – 404. (1966).
- Bengtsson, S., Bjerles, J., "Catalytic Oxidation of Sulphite in Diluted Aqueous Solutions". *Chemical Engineering Science*, Vol. 30: 1429 – 1435. (1975).
- Chen, T. I., Barron, C. H., "Some aspects of the homogeneous kinetics of sulfite oxidation". *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 11 (Issue 4): 466 – 470. (1972).
- Connick, R. E., Zhang, Y. X., Lee, S., Adamic, R., Chieng, P., "Kinetics and mechanism of the oxidation of  $\text{HSO}_3^-$  by  $\text{O}_2$ . 1. The uncatalyzed reaction". *Inorg. Chem.*, Vol. 34: 4543 – 4553. (1995).
- Ermakov, A. N., Poskrebyshev, G. A., Purmal, A. P., "Sulfite oxidation: The state-of-the-Art of the problem". *Kinetics and Catalysis*, Vol. 38 (Issue 3): 295 – 308. (1997).
- Fuller, E. C., Crist, R. H., "The rate of oxidation of sulfite ions by oxygen". *J. Phys. Chem.*, Vol. 63: 1644 – 1650. (1941).
- Grgic, I., Hudnik, V., et. al., "Aqueous S(IV) oxidation – I. Catalytic effects of some metals". *Atmospheric Environment*, Vol. 25-A (Issue 8): 1591-1597. (1991).
- Harrison, H., Larson, T. V., Smith-Monkman, C., "Aqueous phase oxidation of sulfites by ozone in the presence of iron and manganese". *Atmospheric Environment*, Vol. 16 (Issue 5): 1039 – 1041. (1982).

- Huie R. E, Neta P., "Rate constants for some oxidations of S(IV) by radicals in aqueous solutions". *Atmospheric Environment*, Vol. 21 (Issue 8): 1743 – 1747. (1987).
- Hurtwitz, E., Ciabettari, E., Wolf, R. A., Bernstein, I., "Air Oxidation of Waste Sulfite Liquors". *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 51 (Issue 10): 1301 – 1304. (1959).
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), "Encuesta Industrial Mensual" [en línea], Banco de Información Económica [Cd. México, México], Diciembre 2005 [ref. de Enero 2006]. Disponible en web: <<http://dgcnesyp.inegi.gob.mx/cgi-win/bdieintsi.exe/NIVC10020000200020080005000700010#ARBOL>>.
- Jeffery, R., Masau, Y., Oh, J. K., Suzuki, I., "Mechanism of oxidation of inorganic sulfur compounds by thiosulfate-grown *Thiobacillus thiooxidans*". *Can. J. Microbiol.*, Vol. 47: 348 – 358. (2001).
- Kim, Y. C., Lee, K. H., Sasaki, S., Hashimoto, K., Ikebukuro, K., Karube, I., "Photocatalytic sensor for Chemical Oxygen Demand determination based on oxygen electrode". *Anal. Chem.* Vol. 72: 3379 – 3382. (2000).
- Linek, V., Vacek, V., "Chemical engineering use of catalyzed sulfite oxidation kinetics for the determination of mass transfer characteristics of gas-liquid contactors". *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 36: 1747 – 1768. (1981)
- Littlejohn, D., Wang, Y., Chang, S., "Oxidation of Aqueous Sulfite ion by Nitrogen Dioxide". *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 27: 2162 – 2167. (1993).

- Martins, C. R., Cabral, C. A., Janete, N., Alves, J. F., de Andrade, J. B., "Oxidation of Sulfur (IV) by Oxygen in Aqueous Solution: Role of Some Metal Ions". J. Braz. Chem Soc., Vol. 10 (Issue 6): 453 – 458. (1999)
- Montgomery, D. C., "Diseño Factorial 2<sup>3</sup>". Diseño y análisis de experimentos, Ed. Iberoamerica. (1991).
- Mott Corporation; "Sparging / Gas – Liquid Contacting, Design guide and part selection" [en línea]. Mott Sparging Literature [Farmington, CT, Estados Unidos de América], 21 noviembre 2001, [ref. de Abril 2004]. Disponible en web <[http://www.mottcorp.com/resource/pdf/sparger\\_guide.pdf](http://www.mottcorp.com/resource/pdf/sparger_guide.pdf)>.
- Noujoumi, K., "Absorption of SO<sub>2</sub> in Exhaust Gases with Reduced Oxidation in Venturi Scrubbers". Department of Chemical Engineering, Lund University. (2002).
- Ongley, E. D., "Lucha Contra la Contaminación Agrícola de los Recursos Hídricos" [en línea], Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) [Burlington, Canadá], Noviembre 1997 [ref. de Mayo 2005], disponible en Web: <<http://www.fao.org/docrep/w2598S/w2598s00.htm>>.
- Pearl, I. A., Benson, H. K., "Catalytic Oxidation of Sulfite Waste Liquor by Atmospheric Oxygen". Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 34 (Issue 4): 436 – 438. (1942).
- Reith, T., Beek, W. J., "The oxidation of aqueous sodium sulphite solutions". Chemical Engineering Science, Vol. 28: 1331 – 1339. (1973).
- Rigola-Lapeña, M., "Aguas de Proceso y Residuales". Tratamiento de aguas industriales, Ed. Alfa omega – Marcombo. (1989).

Sawicki, J. E., Barron, C. H., "On the kinetics of sulfite oxidation in heterogeneous systems". *The Chemical Engineering Journal*, Vol. 5: 153 – 159. (1973).

Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), "Norma Oficial Mexicana que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se re-usen en servicios al público", NOM-003-SEMARNAT-1997, Estados Unidos Mexicanos: Diario Oficial de la Federación. (2003).

Shaikh, A. A., Javaid – Zaidi, S. M., "Kinetics of catalytic oxidation of aqueous sodium sulfite". *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 64 (Issue 2): 343 – 349. (1998).

Siu, T., Jia, C. Q., "Kinetic and Mechanistic Study of Reaction between Sulfide and Sulfite in Aqueous Solution". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 38: 3812 – 3816. (1999).

Standard Methods for the examination of Water and Wastewater, 20th Edition, American Public Health Association, American Water Works Association. Water Environment Federation. (1998).

Tatani, A., Imai, T., Fujima, Y., "Effect of Mn<sup>2+</sup> on Sulfite Oxidation in Limestone Scrubbing". *Energy & Fuels*, Vol. 18 (Issue 1): 54 – 62. (2004).

Tosun-Bayraktar, A., Porte, C., Delacroix, A., Martin-Moreno, C., "Catalytic oxidation of sodium sulfite in a gas-liquid tubular ejector: optimization of the operational conditions by Simplex method". *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Vol. 65: 113 – 117. (2003).

Wilkinson P. M., Doldersum, B., Cramers, P. H. M. R., Van Dierendonck, L. L.,  
“The kinetics of uncatalyzed sodium sulfite oxidation”. Chem. Eng. Sci.,  
Vol. 48: 933 – 941. (1993).

## APÉNDICES

## **APÉNDICE A**

### **MÉTODO YODOMÉTRICO**

## APENDICE A

### MÉTODO YODOMÉTRICO

#### [STANDARD METHODS, 4500 - SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> SULFITOS]

### Introducción.

#### 1. Ocurrencia.

Los iones sulfito (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) pueden presentarse en calderas y en aguas de alimentación a calderas tratadas con sulfitos para el control de oxígeno disuelto, en agua natural o aguas de desecho que resultan de la contaminación industrial, y en los efluentes de las plantas de tratamiento de-cloradas con dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>). El exceso de iones sulfito en el agua de las calderas puede ser riesgoso porque disminuye el pH y promueve la corrosión. El control de los iones sulfito en el tratamiento de las aguas de desecho y su descarga debe ser muy importante ambientalmente, principalmente por sus toxicidad a los peces y otros organismos acuáticos y, además, por la rápida demanda de oxígeno que este presenta.

## **2. Selección del método.**

El método se basa en una titulación yodo métrica, el cual es propio para aguas relativamente claras con concentraciones arriba de los 2 mg  $\text{SO}_3^{2-}$ /L. La determinación colorimétrica por fenantrolina, siguiendo la evolución de los sulfitos desde la matriz de muestra como dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), es preferido para niveles bajos de sulfitos.

- **Método Yodométrico.**

### **Principio.**

Una muestra acidificada conteniendo sulfitos ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) es titulada con una solución estandarizada de ioduro - yodato de potasio. El yodo libre, liberado por la solución de ioduro-yodato, reacciona con los iones sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ). El punto final de la titulación esta marcado por el color azul resultante del primer exceso de yodo que reacciona con un indicador de almidón.

### **Interferencias.**

La presencia de otros materiales oxidables, como sulfuros, tiosulfatos, e iones  $\text{Fe}^{2+}$ , pueden causar aparentemente resultados altos en la concentración

de sulfitos. Algunos iones metálicos, como  $\text{Cu}^{2+}$ , pueden catalizar la oxidación de  $\text{SO}_3^{2-}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  cuando la muestra esta expuesta al aire, lo cual nos lleva a tener resultados bajos en la concentración. Los iones  $\text{NO}_2^-$  pueden reaccionar con  $\text{SO}_3^{2-}$  en el medio acidificado de reacción y llevarnos a bajos resultados en la concentración de sulfitos a menos que se adicione ácido sulfámico para destruir los nitritos.

La adición de EDTA como un agente acomplejante al momento de la recolección de la muestra, inhibe la catalización de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y promueve la oxidación de la forma ferrosa a férrica del hierro antes del análisis.

Iones sulfuro y tiosulfato solo se esperan normalmente en muestras conteniendo ciertas descargas industriales, pero deben de tomarse en cuenta si es que están presentes. El sulfuro puede ser removido por la adición de cerca de 0.5 g de acetato de zinc y analizando el sobrenadante de la muestra sedimentada. Sin embargo, el tiosulfato puede que sea determinado por un método independiente, y a continuación determinar la concentración de sulfitos por diferencia.

**Concentración mínima detectable:** 2 mg de  $\text{SO}_3^{2-}/\text{L}$

## Reactivos.

1. *Ácido Sulfúrico:*

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1:1

2. *Titulante estándar de ioduro-yodato de potasio, 0.002083 M:*

Disuelva 0.4458g de KIO<sub>3</sub> anhidro (secado por 4h a 120° C), 4.53 g KI y 310 mg de bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>) en agua destilada y diluya hasta 1000 ml; 1 ml = 500 µg SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

3. *Ácido sulfámico, NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, cristalino.*

4. *Reactivo de EDTA:*

Disuelva 2.5 g de EDTA disódico en 100 mL de agua destilada.

5. *Indicador de almidón:*

A 5.0 g de almidón (papa, soluble, etc.) en un mortero se le agrega un poco de agua destilada fría y se mezcla hasta tener una pasta. Se añade la mezcla en un 1 L de agua destilada hirviendo, se agita y se deja sedimentar toda la noche. Use el sobrenadante claro. Presérvelo añadiendo ya sea 1.3 g de ácido salicílico, 4.0 g de ZnCl<sub>2</sub>, o una combinación de 4.0 g de propionato de sodio y 2 g de azida de sodio a 1 L de solución de almidón.

## Procedimiento.

### a) **Recolección de la muestra:**

Colectar una muestra fresca, teniendo cuidado de minimizar el contacto con el aire. Fija la muestra fría (<50° C) inmediatamente adicionando 1 mL de solución de EDTA por 100 mL de muestra. Enfríe muestras calientes a 50° C o menos. No filtrar.

**b) Titulación:**

Adicione 1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0.1 g de NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H en cristales a un matraz Erlenmeyer de 250 mL u otro recipiente propio para titular. Añada exactamente 50 a 100 mL de solución estabilizada con EDTA hacia el recipiente, manteniendo la punta de la pipeta por debajo de la superficie del líquido. Agregue 1 mL de solución indicadora de almidón. Titule inmediatamente con solución estándar de KI-KIO<sub>3</sub>, mientras se agita el recipiente, hasta que un ligero y permanente color azul aparezca. Analice un reactivo en blanco usando agua destilada en lugar de muestra.

**Cálculos.**

Los cálculos se realizan con la siguiente formula:

$$\frac{\text{mg SO}_3^{-2}}{L} = \frac{(A - B) \times M \times 6 \times 40000}{\text{mL muestra}} \quad (1)$$

Donde:

A = mL titulante para la muestra,

B = mL titulante para blanco, y

M = Molaridad del titulante de KI-KIO<sub>3</sub>.

**Fuente:** Standard methods for the examination of Water and Wastewater. 20th Edition 1998. American Public Health Association. American Water Works Association. Water Environment Federation.

### 3. Adecuación del método

Para la utilización de este método analítico se realizaron una serie de pruebas con licores sintéticos, utilizando el método reportado originalmente para la cuantificación de los iones sulfitos presentes en el licor a tratar. Los resultados de estas pruebas indican que la concentración de la solución estándar de yoduro – yodato no era la más adecuada para nuestras pruebas, esto debido a que la concentración que se maneja en el método nos permite tener una sensibilidad muy alta (de hasta 2 mg de  $\text{SO}_3^{2-}/\text{L}$ ).

Con las concentraciones utilizadas, se tuvo un gasto de más de 150 mL de la solución estándar de yoduro – yodato, debido a que el yodo libre que se desprende de la solución estándar al titular es menor en comparación con los iones sulfito presentes en el licor de prueba. Esta diferencia hace que el viraje de color de la muestra se de solo después haber gastado los 150 mL de la solución estándar titulante.

Por esta razón el método analítico se adecuó a las características de los licores que se manejaron durante las pruebas, para poder cuantificar la cantidad de iones sulfitos presentes en éstos; verificando la veracidad de este método experimentalmente.

La solución estándar de yoduro – yodato se concentró 10 veces más que en el método analítico original, para tener un gasto de solución estándar de alrededor de 15 – 20 mL.

La solución estándar de yoduro – yodato, se preparó en base a las siguientes cantidades:

**Composición de solución estándar de KI – KIO<sub>3</sub>.**

<b>Peso (g)</b>	<b>Compuesto</b>	<b>PM (g/mol)</b>
4.458	Yodato de potasio (KIO <sub>3</sub> )	213.99
43.500	Yoduro de potasio (KI)	165.99
3.100	Bicarbonato de sodio (NaHCO <sub>3</sub> )	83.99

La ecuación utilizada para los cálculos del método esta desarrollada en base a la concentración molar del yodato (KIO<sub>3</sub>) y la relación estequiométrica con respecto a la concentración molar del yoduro (KI). La concentración molar de la solución en base al yodato de potasio (KIO<sub>3</sub>) de la solución estándar obtenida fue de 0.0208561 M.

Para la adecuación del método analítico se realizaron pruebas con licores sintéticos a una concentración determinada de 1.08 M de sulfito de sodio. Esta composición se uso en todas las pruebas y concuerda con la esperada del licor de desecho.

La cuantificación de sulfitos en los licores de la prueba se realizó siguiendo todos los pasos marcados dentro del método analítico reportado.

Los resultados mostraron concordancia en cuanto a la cantidad aproximada de mL gastados de solución estándar de KI - KIO<sub>3</sub>, con respecto a la concentración de sulfitos presentes no había confiabilidad en el resultado, pues al realizar el análisis por duplicado de la misma muestra no obteníamos valores semejantes.

Al probar el método sin la adición de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) la muestra no presenta vire en la coloración durante la titulación. Por lo tanto el pH resulta ser un factor importante al momento de analizar la muestra. Para el análisis se necesita un valor de pH dentro del rango de 2.0 – 3.0, para que la solución estándar titulante libere el yodo y reaccione con los iones sulfitos presentes en la muestra; el indicador de almidón reacciona con el yodo en exceso resultando en una coloración azul pálido.

En la literatura se reporta que a valores de pH menores de 2.0 el sulfito puede desprenderse como dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) lo que da una variación notable en los resultados obtenidos al final. [Noujoimi, 2001].

El procedimiento final a seguir para realizar el análisis del método de cuantificación de iones sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) en mg/L de la muestra a tratar fue el siguiente:

1.- En un recipiente adecuado para efectuar la titulación (matraz Erlenmeyer o vaso de precipitados) de 250 mL agregar 100 mL de agua destilada.

2.- Adicionar 1 mL de solución de EDTA al 2.5%.

3.- Adicionar 1 mL de indicador de almidón (de reciente fabricación).

4.- Adicionar 1 mL del licor de muestra original, e inmediatamente medir el pH.

5.- Agregar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1, hasta tener un pH entre 2.0 – 3.0, con un gotero (aproximadamente 0.1 - 0.3 mL).

6.- Titular inmediatamente con la solución estándar de KI-KIO<sub>3</sub>, agitando el recipiente durante la duración de la titulación, hasta tener un color azul tenue permanente.

7.- Verificar analizando una muestra en blanco con agua destilada, siguiendo todos los pasos sin agregar la solución que contiene los iones sulfito, para

verificar el color al que tiene que virar la muestra y tener una referencia para las demás corridas que se realicen.

Los cálculos se realizaron con la misma ecuación reportada en el método original.

## RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Rodolfo Cantú Pang

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con Especialidad en Procesos Sustentables

Tesis: EVALUACIÓN TECNO-ECONÓMICA DE LA OXIDACIÓN DE SULFITO A SULFATO DE SODIO.

Campo de Estudio: Procesos Sustentables

Biografía:

Datos Personales: Nacido en Monterrey, Nuevo León el 1 de Diciembre de 1980, hijo de Rodolfo Cantú Rodríguez y Yolanda Pang Martínez.

Educación: Egresado del Instituto Tecnológico de la Laguna, grado obtenido Ingeniero Químico en 2002.

Experiencia Profesional: Ingeniero de Procesos dentro del departamento de Ingeniería y Proyectos en PYOSA S.A. de C.V. unidad Químicos de 2004 – 2005. Maestro por horas en la Facultad de Ciencias Químicas de la U. A. N. L. desde 2005.