

# REMOCIÓN ELECTROQUÍMICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS SULFURADOS EN AGUAS AGRIAS DE PLANTA DE VAPOCRAQUEO DE PETRÓLEO VENEZOLANO

## ELECTROCHEMICAL REMOVAL OF SULFURATED ORGANIC COMPOUNDS IN SOUR WATERS OF PETROLEUM VAPOCRACKING PLANT

**César Figueredo, Reynaldo Ortiz, Elkis Weinhold**

Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Electroquímica, Mérida-Venezuela.  
elkisw@gmail.com

**Recibido:** 29-07-20

**Aceptado:** 03-10-20

### Resumen

Se evaluó la oxidación electroquímica en la transformación de compuestos orgánicos sulfurados presentes en aguas agrias de efluentes provenientes del proceso de vapo craqueo de petróleo con emulsiones catalíticas del Laboratorio de Petróleo y Catálisis de la Universidad de Los Andes. Se empleó tiofeno como compuesto modelo para establecer las condiciones electroquímicas de su transformación a sulfatos. Se empleó grafito de una mina de lápiz de dibujo como electrodo de trabajo, 4 mm de diámetro, el contraelectrodo una lámina de platino de 0,5 cm<sup>2</sup> y referencia Ag/AgCl. Se obtuvo un 80% de remoción de sulfurados orgánicos al realizar electrólisis a 50 µA durante 240 segundos.

**Palabras clave:** Electrooxidación de tiofeno, tratamientos de aguas agrias, efluentes de petróleo

### Abstract

Electrochemical oxidation was evaluated for transformation of sulfurized organic compounds present in sour water from oil effluents vapor cracking process with catalytic emulsions from the Petroleum and Catalysis Laboratory of the University of Los Andes. Thiophene was used as a model compound to establish the electrochemical conditions. Graphite from a drawing pencil lead was used as the working electrode, 4 mm in diameter, counter electrode a platinum foil of 0.5 cm<sup>2</sup> and Ag / AgCl reference. An 80% removal of organic sulfides was obtained when electrolysis was carried out at 50 µA for 240 seconds.

**Key words:** Electrooxidation of thiophene, sour water treatments, oil effluents.

**Elkis Weinhold:** Dra en Química Aplicada, opción Electroquímica (ULA), Licenciada en Química (ULA), miembro del personal docente y de investigación de la Facultad de Ciencias – ULA. Mérida-Venezuela. **Email:** elkisweinhold@gmail.com. **Reynaldo Ortiz:** Dr en Química Aplicada, opción Electroquímica (ULA), Licenciado en Química (ULA), investigador de la Facultad de Ciencias-ULA Mérida-Venezuela. **Email:**reynaldoluis@gmail.com. **Cesar Figueredo:** MSc en Electroquímica Fundamental y Aplicada (ULA), Ing Químico (ULA), investigador Facultad de Ingeniería -ULA Mérida-Venezuela. **Email:** elkisweinhold@gmail.com.

## Introducción

La contaminación ambiental debida a los efluentes industriales causa graves daños al medio ambiente y a la salud. Parte fundamental de la gestión ambiental en cualquier industria, es la depuración de los efluentes líquidos. Esto debe ser asumido como un doble compromiso, de obligación medioambiental con la sociedad y como parte del proceso de producción. El tratamiento de los residuos industriales es un tema en auge para la investigación, ya que es necesario descubrir y optimizar nuevos procesos de tratamiento de efluentes que logren la desintoxicación del residuo a costos asumibles por la Industria. Entre estos nuevos procedimientos destacan los de tecnología electroquímica que, por su gran versatilidad, se presentan como métodos a tener en cuenta en el tratamiento de numerosos efluentes.<sup>[1,2]</sup>

En el presente trabajo de investigación, las aguas contaminadas (aguas agrias) tratadas, provienen del proceso de vapocraqueo de crudo (petróleo) con emulsiones catalíticas el cual es uno de los métodos utilizados para la conversión y el mejoramiento de crudos pesados. Tiene como finalidad romper parte de los enlaces de las moléculas de alto peso molecular que conforman los compuestos del petróleo, en compuestos de cadena más corta, a través del craqueo ya sea térmico o catalítico. En el proceso se proporciona hidrógeno que aporta la molécula de agua ( $H_2O$ ) para aumentar la proporción H/C del crudo, uniéndose a la cadena y produciendo ruptura de las moléculas. Esta hidrogenación también se emplea para saturar los enlaces C-C. Todas las tecnologías de conversión que constantemente se actualizan tienen el objetivo de mejorar los crudos originales, bajar los costos de inversión y operación y cumplir con las estrictas reglamentaciones de seguridad y medio ambiente. Estas tecnologías también pueden aplicarse a los residuos generados de la destilación de cualquier crudo. En el proceso de conversión y mejoramiento de un crudo a uno de mayor grado comercial, se producen compuestos sulfurados (por ejemplo sulfuro de hidrógeno  $H_2S$  y sulfuros orgánicos), fenoles, cianuro de hidrógeno, mercaptanos, ácidos

orgánicos y amoníaco ( $NH_3$ ). A las aguas de proceso obtenidas en estas unidades que se encuentra saturada por los contaminantes, se les conoce como aguas agrias [3]. El agua agria debe ser tratada ya sea para reutilizarse dentro del proceso, o como aguas de desecho, para su disposición final.

Las aguas agrias que están contaminadas con azufre que se encuentra combinado en compuestos cíclicos de estructura aromática, como el tiofeno, son más difíciles de tratar por la naturaleza del contaminante. La desulfuración de tiofenos, por largo tiempo, ha servido como modelo importante para los procesos industriales de hidrodesulfuración, sin embargo, el comportamiento electroquímico de los electrodos de metales nobles en solución contaminada con tiofenos ha atraído un gran interés hacia la exploración del comportamiento electrooxidación de tiofeno [4].

Gui y colaboradores en 1991 [5] investigaron la oxidación del tiofeno sobre platino concluyendo que la oxidación del tiofeno sobre electrodos de platino en una solución buffer ( $pH = 3$ ) de HF y KF conduce a la formación de  $SO_4^{2-}$  y  $CO_2$  como productos finales. Así, la oxidación del tiofeno resulta en la producción de inorgánicos inofensivos o especies químicas menos nocivas al medio ambiente. M. Hourani, concluyó en 1994 [6] que en la electrolisis la unión es siempre a través de un átomo de azufre en la adsorción de compuestos de azufre, esto puede ser un indicio de la posibilidad de destrucción selectiva de compuestos de azufre en la oxidación sobre electrodos de platino. Finalmente, con frecuencia en los procesos industriales, se presentan descargas muy exigentes o que exceden las normas de regulación ambiental y aún utilizando los distintos tratamientos, no puede lograrse la adecuada calidad del agua. En tales situaciones la práctica es utilizar la filtración como un proceso terciario o final de depuración. En condiciones de operación el agua se pasa a través del medio filtrante, bien en co-corriente o en contra corriente, dependiendo del diseño del filtro. Como el agua pasa a través de los canales entre los granos del medio filtrante, las partículas contaminantes presentes en ella

pueden ser físicamente atrapadas dentro del lecho, o interactuar electrostáticamente con las partículas del medio filtrante y ser adsorbidas en su superficie.

La presente investigación tuvo como objetivo principal la aplicación de técnicas electroquímicas para la destrucción de compuestos orgánicos de azufre, en aguas efluentes provenientes de una planta de vapocraqueo de crudo con emulsiones catalíticas. Con relación a esto, en la industria del petróleo, se encuentra que tanto las aguas agrias provenientes de un proceso, como el agua producida por los pozos petrolíferos contienen en sus composiciones, contaminantes y residuos indeseables, lo que genera problemas en los diversos procesos que se llevan a cabo en la industria. El agua con cierto porcentaje de petróleo, compuestos orgánico sulfurados, concentraciones de sales minerales y otros elementos perjudiciales al medio ambiente origina inconvenientes, ya que no pueden verse al medio ambiente sin cumplir con los estándares exigidos por el Ministerio de Ambiente, al igual que resulta perjudicial su empleo en equipos y plantas no diseñados para el manejo de un fluido con las características mencionadas, pudiendo originar corrosión, deposición de sólidos entre otros problemas [7,12].

La Unidad Despojadora de Aguas Agrias, se encarga de eliminar principalmente el sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) y amoníaco ( $NH_3$ ) del agua de proceso generada en el Mejorador para llevarla a un nivel aceptable. Esto se logra calentando y alimentando el agua a una columna de despojamiento, en la cual se retiran las impurezas por transferencia de masa al vapor ascendente generado en el rehervidor. El  $H_2S$  y el  $NH_3$ , se retiran como gas agrio a una Unidad de Recuperación de Azufre, donde el Sulfuro de Hidrógeno ( $H_2S$ ) se convierte en azufre elemental y el amoníaco ( $NH_3$ ) se oxida. El agua agria, despojada proveniente de la columna se enfría y es bombeada a un sistema de distribución, el 50% es devuelto para su reuso en las Unidades de Destilación, Coquificación Retardada, Hidroprocesamiento y la otra parte es tratada en la Planta de tratamiento de Efluentes antes de su disposición final.

Las Aguas agrias provenientes de los sistemas de tratamiento de hidrocarburos como el Hidrotratamiento de aceite ligero e Hidrocraqueo de aceite pesado, se alimentan a tambores flash que operan a una presión de 5 Psi y una temperatura de 116 °F. Estos tambores son presurizados al vacío con gas combustible y se diseñan para separar el hidrocarburo líquido arrastrado por el agua y permitir la desgasificación del agua debido a la vaporización [8].

El agua de proceso producida en los Mejoradores de petróleo contiene electrólitos volátiles y débiles incluyendo el sulfuro de hidrógeno, amoníaco, fenoles, cianuro de hidrógeno, mercaptanos, compuestos orgánicos sulfurados y ácidos orgánicos. Las concentraciones de sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) y amoníaco ( $NH_3$ ) es tal que se exige vapor que despoje el agua de proceso para reducir el  $H_2S$  y  $NH_3$  a niveles aceptables para reutilizarla y tratarla más allá para su disposición. El  $H_2S$  y  $NH_3$  reaccionan en el agua para formar bisulfuro de amonio ( $NH_4SH$ ) que es la sal de un ácido débil ( $H_2S$ ) y una base débil ( $NH_4OH$ ). Esta sal hidroliza en el agua para formar  $NH_3$  y  $H_2S$  libres, los cuales entonces ejercen presión parcial y pueden despojarse. El equilibrio de la fase acuosa puede ser representado por la siguiente expresión [9]:



Aumentando la temperatura cambia el equilibrio del sistema hacia la formación de más  $H_2S$  y  $NH_3$  libres y por eso lo hace más fácil de despojar. El  $H_2S$  es mucho menos soluble en agua que el  $NH_3$  y por consiguiente, se despoja más rápidamente [13].

Debido a que en la industria venezolana se utilizan procedimientos para la descontaminación de las aguas agrias, con la finalidad de reutilizarlas o darles una disposición final, se decidió utilizar las técnicas electroquímicas como método alternativo, ya que estos son más selectivos a la hora de eliminar compuestos peligrosos o muy agresivos al medio ambiente como son los compuestos orgánico sulfurados, presentes regularmente en este tipo de

efluentes. El propósito de este trabajo fue diseñar un tratamiento electroquímico que permita la remoción de compuestos orgánicos sulfurados de los efluentes de la planta de vapocraqueo de la ULA.

### Experimental.

La metodología experimental se fundamentó en la realización de varios ensayos, generalmente por triplicado, los cuales estuvieron enmarcados en cuatro áreas básicas de experimentación e interrelacionadas entre sí durante el desarrollo experimental, estas áreas son:

- Recolección de Muestras de Agua de Proceso (aguas agrias).
- Análisis Físicoquímico de las aguas agrias.
- Proceso Electroquímico.
- Análisis físicoquímico de aguas tratadas.

### MUESTRAS DE AGUAS AGRIAS.

- **Muestra A:** muestra procedente del proceso con crudo denominado Cerro Negro, muestras tomadas al momento de la corrida.
- **Muestra B:** muestra procedente del proceso con crudo denominado Pilón, el cual fue generado en la corrida del año 2005.
- **Muestra C:** muestra procedente del proceso con crudo denominado Pilón, el cual fue generado en la corrida del año 2007.
- **Muestra D:** muestra procedente del proceso con crudo tipo jobo, con un tiempo de almacenamiento de un año.
- **Muestra H:** muestra procedente de la mezcla en igual proporción de las muestras A, muestra B, muestra C, y muestra D.



Figura 1-. Muestras de Aguas Agrias A, B, C, D, E.

### ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO DE LAS AGUAS AGRIAS.

Para determinar las características de las aguas agrias a tratar, las muestras tomadas se analizaron siguiendo los métodos expuestos por la asociación APHA, AWWA & WPCF (1999) [10], es decir, empleando los Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales.

Se hizo la determinación de parámetros como: Temperatura, Olor, pH, Turbidez, Densidad, Dureza, Nitrógeno, Sulfuros, Tiofenos, DQO, Grasas-Aceites y Determinación de Crudo en Agua.

#### Temperatura, pH y densidad.

Para la medición de la temperatura a lo largo de la investigación se empleó el termómetro de mercurio BIO EMP Francia con una precisión de 0,1 centígrados.

La medición de pH se llevó a cabo utilizando el potenciómetro (pHmetro) digital PCE-PH22. El mismo fue calibrado con anterioridad para cada medición, empleando dos soluciones tampón o buffer, las cuales poseen un pH de 4 y 12 respectivamente. El rango de lectura es de 0 a 14 unidades, con precisión de 0,01. Para la medición de la densidad, se empleó el picnómetro Volumetric Flask, de marca Pirex, con capacidad de volumen 24,143 ml, la balanza Ohaus, de marca Pioner, una estufa Fuse de la casa productora Psecta y un desecador. La medición de la densidad se realizó en dos etapas, empleando un blanco de agua destilada y empleando las diversas muestras estudiadas.

## Turbidez.

La turbidez se midió en NTU, Unidades Nefelométricas de Turbidez. El instrumento usado para su medida fue el nefelómetro o turbidímetro, que mide la intensidad de la luz dispersada a 90 grados cuando un rayo de luz pasa a través de una muestra de agua. La turbidez tiene una gran importancia sanitaria, ya que refleja una aproximación del contenido de materia coloidales, minerales u orgánicas, por lo que puede ser indicio de contaminación. Elevados niveles de turbidez pueden proteger a los microorganismos de los efectos de la desinfección, estimular la proliferación de bacterias y aumentar la demanda de cloro.

## Dureza.

La dureza del agua es causada por iones metálicos divalentes capaces de reaccionar con el jabón para formar precipitados y con ciertos aniones presentes en el agua para formar incrustaciones. Los cationes que causan dureza son los de calcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ), magnesio ( $\text{Mg}^{+2}$ ), estroncio ( $\text{Sr}^{+2}$ ), hierro ( $\text{Fe}^{+2}$ ), manganeso ( $\text{Mn}^{+2}$ ) y los aniones de bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), Sulfatos ( $\text{SO}_4^{-2}$ ), cloruros ( $\text{Cl}^-$ ), nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), silicatos ( $\text{SiO}_3^{-2}$ ).

## Tipos de Dureza.

**Dureza temporal o dureza de carbonatos ( $\text{CO}_3^{-2}$ ):** constituida por carbonato ácido de calcio o magnesio. Estos bicarbonatos precipitan cuando se calienta el agua transformándose en carbonatos insolubles.

**Dureza permanente:** debida a la presencia de sulfatos ( $\text{SO}_4^{-2}$ ), nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), cloruros de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) y magnesio ( $\text{MgCl}_2$ ). Esas sales no precipitan por ebullición.

**Dureza total:** es la suma de la dureza temporaria y la permanente.

Para su determinación se empleó el “Método titulométrico de EDTA” tomado de los Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Residuales y Potables, obra creada en conjunto por APHA, AWWA y WPCF (1999), en su sección 2340 C.

Dado la concentración de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) el agua se pueden clasificar en:

- Blanda, con concentraciones ente 0 y 75 mg/L.
- Moderadamente dura, con concentraciones ente 75 y 150 mg/L.
- Dura, con concentraciones ente 150 y 300 mg/L.
- Muy dura, con concentraciones mayores a 300 mg/L.

## Determinación de Sulfatos.

Para la medición de sulfatos se empleó el “Método de Titulación” tomado de los Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Residuales y Potables, obra creada en conjunto por APHA, AWWA y WPCF (1999), en su sección 4500-SO<sub>4</sub>=-E, el principio está basado en que el ion sulfato al entrar en contacto con cloruro de bario en un medio ácido, sedimenta como sulfuro de bario, el cual puede ser medido por su absorción en el espectrofotómetro y la concentración del ion se determina mediante una curva de calibración.

## Determinación de la DQO.

La Demanda química de oxígeno (DQO) es una medida del oxígeno requerido para oxidar todos los compuestos presentes en el agua, tanto orgánicos como inorgánicos, por la acción de agentes fuertemente oxidantes en medio ácido y se expresa en miligramos de oxígeno por litro ( $\text{mg O}_2/\text{L}$ ). La materia orgánica se oxida hasta dióxido de carbono y agua, mientras el nitrógeno orgánico se convierte en amoníaco. Para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO), se empleó el método de reflujo cerrado; método colorimétrico recomendado en la Guía de Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional Experimental del Táchira [9], el cual está basado en la digestión de la muestra con dicromato de potasio en un medio ácido, con la acción de un catalizador para posteriormente ejecutar la medición espectrofotométrica de la variación del color del dicromato de potasio.

### Determinación de Aceites y Grasa.

Para la determinación de grasas y aceites en la muestras, se empleó el método de partición gravimétrica con modificación del solvente, expresado en el protocolo 25 de la Coordinación del Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional Experimental del Táchira [11], el cual se basa en que la grasa y el aceite inmersos en el agua, son absorbidos al entrar en contacto directo con el solvente éter de petróleo, y dado que posee un bajo punto de ebullición (40 °C a 60 °C), permite obtener las grasa y aceites presentes en la muestra a través del calentamiento controlado del solvente.

### Determinación de Crudo.

Para la determinación del crudo disuelto en el agua se empleó el método establecido en la NORMA ASTM D-3921-96 (2003) Standard Test Method for Oil and Grease and Petroleum Hydrocarbons in Water, que se basa en la diferencia de absorbancia que presenta el crudo disuelto en un solvente (xileno), se realizó una curva de calibración para determinar los niveles de crudos presentes en el agua de estudio.

### Determinación de Tiofeno.

Para la determinación de tiofeno, se hizo reaccionar con isatina, para formar un compuesto coloreado. El compuesto se extrae en ácido sulfúrico, y la intensidad del color es medida espectrofotométricamente. La concentración de Tiofeno es obtenida por correlación con datos conocidos mediante el uso de una curva de calibración. Este método de ensayo cubre la determinación de tiofeno en benceno en el que la concentración de tiofeno se encuentre entre 0,1 a 250 mg/kg. Es importante mencionar que el Tiofeno (al 99% +, marca SIGMA-ALDRICH) no es soluble en agua y por consiguiente para su estudio se debieron realizar varias pruebas. Se utilizó para la dilución etanol al 98+% (marca PRODUCTOS DISQUIFAR C.A). La prueba de concentración de tiofeno se realizó a través del método colorimétrico, Normas ASTM (Sociedad Americana de Prueba de Materiales) protocolo ASTM D – 1685.

### Procedimientos Electroquímicos.

Para la caracterización electroquímica se empleó un potenciostato AUTOLAB (PGSTAT12) y un registrador para la adquisición del conjunto de datos a través del programa GPES (General Purpose Electrochemistry Sistem). La celda de trabajo, consistió en un pequeño vaso de precipitado con capacidad de 10 mL provisto de una tapa de caucho con tres entradas para electrodos. El electrodo se trabajó (ET) se hizo a partir de una mina para dibujo de grafito puro, marca Faber Castell tipo monochrome PITT de 12,5 cm de longitud, y un área superficial de 4 mm de diámetro, donde solo se expuso a la solución la punta de la varilla de grafito a través un arreglo que consistió en aislar el resto de la barra con una envoltura polimérica termoretractil. El electrodo secundario (ES) o contraelectrodo, consistió en una lámina de platino (Pt) de 0,5 cm<sup>2</sup> (1 cm<sup>2</sup> de área ambas caras) unido a un alambre del mismo material empotrado en un tubo de vidrio Pirex. Se empleó un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia.

## RESULTADOS Y ANÁLISIS.

### 1.- MUESTRAS DE AGUAS DE PROCESO.

Se realizó la determinación de los parámetros fisicoquímicos a todas las muestras de las aguas agrias.

**Tabla 1.-** Caracterización fisicoquímica de las aguas agrias.

Muestra	Tiempo (años)	pH	DQO (mg/L)	Crudo (mg/L)	Turbidez (UTN)	Densidad (g/mL)	Olor
A	0	5,1	2.753,7	1.113,7	590,7	1.10607	Hidrocarburo
B	7	0,1	2.002,6	458,3	58,6	1,00008	Alcohol
C	5	0,3	2.139,2	522,3	67,5	1,07128	Alcohol
D	1	4,6	968,3	968,4	144,0	1,50225	Hidrocarburo
E	0	0,1	738,96	738,96	254,86	1,07749	Hidrocarburo

**Tabla 2-.** Contenido de algunos compuestos químicos de la caracterización fisicoquímica de las aguas agrías.

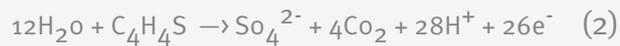
Muestra	Grasa y aceite (mg/L)	Sulfatos (mg/L)	NH <sub>3</sub> (mg/L)	Dureza total (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Tiofeno (mg/L)
A	10,46	75,89	7,28	90	4
B	2,97	48,54	6,72	-----	-----
C	1,06	49,49	7,84	-----	-----
D	20,42	69,24	8,96	-----	10
E	7,81	58,81	7,84	-----	3,5

Los análisis realizados nos permiten inferir que las aguas de proceso han ido reaccionando en el tiempo, motivo por el cual presentan propiedades fisicoquímicas muy diferentes entre sí, por consiguiente se seleccionó la muestra A para realizar electrólisis. Una vez seleccionada el agua de proceso que se iba a tratar y en virtud de que en el proceso para la conversión y mejoramiento de crudo se trabaja con catalizadores metálicos dispersos en una fase líquida, se decidió realizar las marchas analíticas de tal modo de observar cualitativamente la posible presencia de cationes o aniones que pudieran producir algún tipo de interferencia en los procesos electroquímicos, obteniendo como resultado sólo la presencia de iones SO<sub>4</sub><sup>=</sup>.

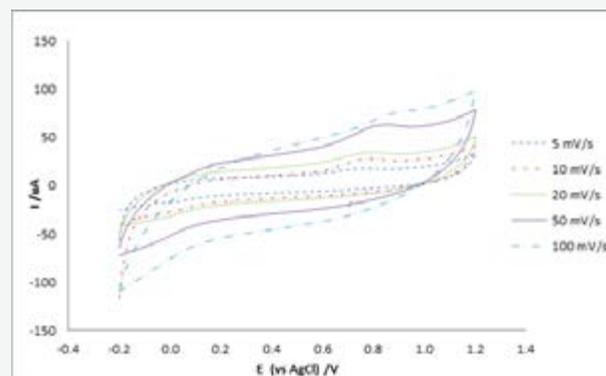
## 2.- ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE UNA SOLUCIÓN PATRÓN DE 5ppm DE TIOFENO.

La solución patrón de tiofenos, tuvo la finalidad de simular la muestra en condiciones controladas, por consiguiente, fue formulada con características similares a las de la muestra de las aguas efluentes (aguas agrías) del proceso de mejoramiento de crudos, utilizando para esto una solución buffer de acetato pH 5, y electrolito soporte de Cloruro de Potasio (KCl) 0,1 M . A través de la voltametría cíclica se caracterizó la respuesta electroquímica. El enfoque de esta investigación para la desulfuración del tiofeno se basó en la capacidad del electrodo del grafito para adsorber tiofeno y en la oxidación de tiofeno para obtener como resultado SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> y CO<sub>2</sub> [4,6] . La ecuación de

oxidación, que se aplica es:

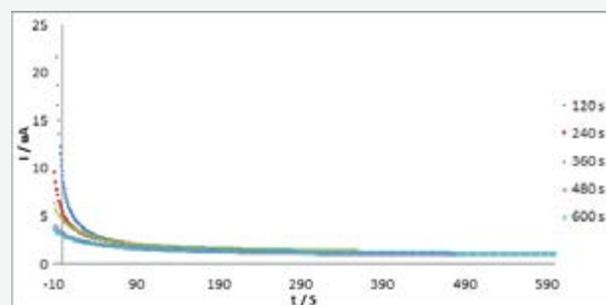


La Figura 2, muestra las voltametrías de la solución de 5ppm de Tiofeno. Se evaluó la ventana de potencial entre -0,2 V y 1,2 V en donde se puede observar una pequeña onda de corriente en sentido positivo con valores cercanos a 60 µA y 0,8 V de potencial, a una velocidad de barrido de 50 mV.s<sup>-1</sup>.



**Figura 2-.** Voltametría Cíclica de una solución de 5ppm de Tiofenos a pH 5.

Se seleccionó el potencial de 0,8V para aplicarlo en las electrólisis para la conversión cuantitativa del tiofeno a SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> y CO<sub>2</sub>. Se emplearon diferentes tiempos de electrólisis para la conversión de 5ppm de tiofeno (figura 3).



**Figura 3-.** Electrólisis de una solución patrón de 5ppm de tiofenos.

La máxima remoción de tiofenos (se midió el contenido de tiofeno mediante la prueba normalizada ASTM D-1685) se obtuvo al tiempo de 240s de electrólisis, tal como se muestra en la figura 4. Después de ese tiempo se aprecia un incremento en la concentración, lo que posiblemente se debe a que los tiofenos se unen para formar nuevos compuestos como benzotiofeno, además de otras uniones de anillos y que al analizarlas, el método las reporta como tiofeno.

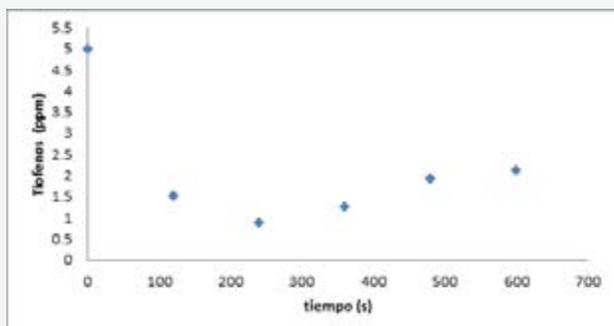


Figura 4-. Eliminación de tiofenos por electrólisis.

### 3.- TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LAS AGUAS AGRIAS.

Se compararon las respuestas voltamétricas de una solución patrón de Tiofeno de 5ppm y de la muestra A de aguas agrías (Figura 5).

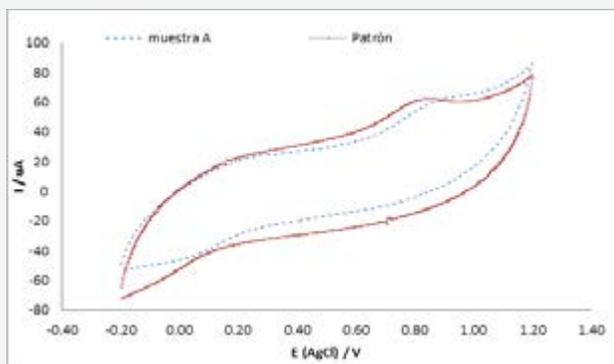


Figura 5-. Voltametría Cíclica de la muestra A y la solución patrón para un programa de potencial entre -0,2 V y 1,2 V.  $V = 50 \text{ mV/s}$ .

### Conclusiones

-Se analizaron diferentes tipos de aguas residuales de la planta de vapocraqueo presente en el Laboratorio de Petróleo y Catálisis, donde la muestra A resultó ser la más adecuada

Como se puede apreciar en la figura 5, el voltagrama de las aguas contaminadas (Aguas Agrías) también presentan un pico de oxidación que se encuentra cercano a los 0,8V, lo que se asume se deba a la oxidación de los tiofenos presentes. Se realizaron electrólisis galvanostáticas a  $50 \mu\text{A}$ , valor suficiente para lograr el potencial de oxidación de tiofenos en el sistema electroquímico en estudio. La típica respuesta obtenida se muestra en la figura 6. La tabla 3 muestra los resultados obtenidos en las electrólisis hechas a soluciones patrones de 5 ppm de tiofenos y a las aguas agrías (muestra A). El porcentaje de eliminación de tiofenos es de alrededor de un 80%.

Tabla 3-. Concentración de sulfatos y tiofeno.

Muestra	Sulfatos inicial (mg/L)	Sulfatos Final (mg/L)	Tiofeno inicial (mg/L)	Tiofeno final (mg/L)	% Conv
Patrón	---	4	5	1	78
Muestra A	76	80	5	1	80

Una vez determinada la concentración de los tiofenos finales, se pudieron calcular los parámetros de rendimiento definidos por el porcentaje de disminución de la concentración global de Tiofenos, la eficiencia en corriente para cada componente ( $E_c$ ), el consumo de energía específico ( $C_{ee}$ ) y la eficiencia espacio - tiempo ( $E_{ef}$ ), parámetros mostrados en la Tabla 4.

Tabla 4-. Valores de Eficiencia del proceso electroquímico.

Corriente	Eficiencia en corriente	Consumo de energía específico	Eficiencia espacio- tiempo
$I$ ( $\mu\text{A}$ )	$E_c$ (%)	$C_{ee}$ $\frac{\text{KJ}}{\text{ppm} \cdot \text{m}^3}$	$E_{ef}$ $\frac{\text{g}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$
50	12	0,279	66,4

para el proceso electroquímico.

-Las voltametrías cíclicas mostraron que en electrodo de grafito utilizado, el tiofeno se oxida a 0,8V vs Ag/AgCl.

-El electrodo de grafito de área superficial  $0,34 \text{ cm}^2$  logra una remoción promedio de un 80% de tiofenos en un tiempo de 240 segundos de electrólisis galvanostática a  $50 \mu\text{A}$ .

-Los porcentajes de transformación de tiofenos a sulfatos tanto para las muestras patrón como para las muestras de aguas agrias reales son muy similares, lo que nos indica que el proceso es específico hacia la reacción deseada.

-Con base a los resultados obtenidos se puede concluir que la electrólisis Galvanostática es una buena alternativa a la hora de tratar efluentes de esta naturaleza.

-Los métodos utilizados hasta ahora para el tratamiento de las aguas agrias, aunque son eficientes necesitan varios equipos además de una gran cantidad de energía, lo que conlleva a un procedimiento costoso, por el contrario el método electroquímico vislumbra el uso de menos energía y por consiguiente un abaratamiento en el proceso de depuración.

## Referencias

- 1- J. González García, V. García, J. Iniesta, V. Montiel, A. Aldaz, (2001) “Qué puede hacer la Electroquímica por el medio Ambiente”. Departamento de Química-Física. Universidad de Alicante. Apdo. 99 03080 Alicante. Portugaliae Electrochimica Acta, 19 171-195 España.
- 2- José Aguado Alonso. (2012).”Tratamiento Electroquímico De Aguas Residuales”, consultado 22-02-2013, disponible en: <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2010/09/17/13149124/02/2012>.
- 3- Roberto González Carrasco. (2012) “Vapocraqueo De Crudos Pesados Usando Emulsiones Catalíticas Fe/Ni”. Tesis de Pregrado. Universidad de Los Andes.
- 4- Martínez Cornelio (2014) “Oxidación electroquímica de tolueno sobre carbón reticulado (CVR) en medio acuoso-acido en condiciones de flujo”; Universidad de Los Andes; Tesis Doctoral del Postgrado en Electroquímica Fundamental y Aplicada ULA; Mérida Venezuela.
- 5- J.Y. Gui, D.A. Stern, F. Lu and A.T. Hubbard, J. (1991); “Oxidación de Tiofenos sobre Platino”; Journal of Electroanalytical Chemistry; Departamento de Química, Universidad de Jordan, Amman (Jordan) 305 – 37.
- 6- M. Hourani. (1994).”Desulfuración de tiofenos por perturbación electroquímica”. Journal of Electroanalytical Chemistry; Departamento de Química, Universidad de Jordan, Amman (Jordan).368 - 139 - 142.
- 7- Silva S Juan A (2005) “Diseño Conceptual de Equipos para el Tratamiento de Crudos y Aguas Efluentes”; Universidad del Zulia; Programa de Post-Grado en Ingeniería de Petróleo; Maracaibo Venezuela.
- 8- Ramírez John W. (1989) “Tratamiento de Crudos Pesados y Compuestos Sulfurados Puros con Vapor de Agua”; Mérida, Venezuela; Universidad de Los Andes.

- 9- Perry Robert H, (1996) “Perry Manual del Ingeniero Químico”, (6ta Edición); México; Mc GRAW.HILL; tomo V 19-73.
- 10- American Water Works Association (AWWA). (1998). “Normas de los requisitos mínimos de materiales, equipos y prácticas utilizadas en el tratamiento de aguas”.
- 11- Mayra A. Lara, Tibisay Ramírez. (2011) “Guía de Laboratorio de Ingeniería Ambiental I”. Universidad Experimental del Táchira.
- 12- Edward I, Stiefel Exxon. “Transition Metal Sulfur Chemistry: Biological and Industrial Significance and Key Trends Research and Engineering Company”, Clinton Township, Route 22 East, Annandale, NJ 08801.
- 13- José Mayorga. (2009) “Guía de Laboratorio de Contaminación Ambiental”. Universidad De Los Andes, Facultad De Ingeniería Escuela De Ingeniería Química Área De Ingeniería Ambiental. 2<sup>o</sup> Edición.