



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**Caracterización y propuesta de aprovechamiento de los sedimentos del tanque TV-2
de gasolina Premium de la Terminal de Almacenamiento y Distribución (TAD)
Satélite Oriente Añil delegación Iztacalco, México.**

TESIS DE MAESTRÍA

Que para obtener el título de
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta

I.Q. PATRICIA ILLESCAS FLORES

Asesor

Dr. Jenaro L. Varela Caselis

Coasesor

Dr. Efraín Rubio Rosas

Puebla, Pue.

Abril 2015



MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

ACTA DE REVISIÓN, LIBERACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS

Nombre del Estudiante: Patricia Illescas Flores

Matrícula: 212470796

Nombre del Asesor: Dr. Jenaro Leocadio Varela Caselis

Nombre del Coasesor: Dr. Efraín Rubio Rosas

Título de la Tesis:

Caracterización y propuesta de aprovechamiento de los sedimentos del tanque TV-2 de gasolina Premium de la Terminal de Almacenamiento y Distribución (TAD) Satélite Oriente Añil delegación Iztacalco, México.

Por medio de la presente, los integrantes de la Comisión Revisora expresamos que hemos leído y revisado el manuscrito de esta tesis de maestría, por lo que **estamos de acuerdo en que se proceda con su impresión definitiva y que el estudiante presente su defensa y examen de grado en horario y lugar que se indica más abajo.**

Presidente: Donal Cruz Gonzalez Firma: [Firma]

Secretario: Octavio Olivares Xochitl Firma: [Firma]

Vocal (1): Jenaro L. Varela Caselis Firma: [Firma]

Vocal (2): ANSELMO OSORIO MIRÓN Firma: [Firma]

FECHA DE EXAMEN: 29 de Abril del 2015

HORA: 10:00 am

DÍA DE LA SEMANA: Miercoles

LUGAR: CUV y TI



BUAP

Oficio: FIQ SIEP 066/2015

C.P. Juan José Morales Rodríguez
Director de Administración Escolar de la
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
PRESENTE,

Reciba un afectuoso saludo y al mismo tiempo me permito presentar a usted a los integrantes del jurado de examen que para obtener el grado de Maestra en Ingeniería Química sustentará la:

Ing. Patricia Illescas Flores

pertenciente a la generación 2012 con número de matrícula 212470796 y cuyo tema de tesis es: *"Caracterización y propuesta de aprovechamiento de los sedimentos del tanque TV-2 de gasolina Premium de la terminal de almacenamiento y distribución (TAD) Satélite Oriente Añil, Delegación Iztacalco, México"*. Dicho jurado está integrado por:

JURADO

Presidente	Dr. Daniel Cruz González
Secretario	Dr. Octavio Olivares Xometl
Vocal	Dr. Jenaro L. Varela Caselis
Vocal	Dr. Anselmo Osorio Mirón

Asimismo, comunico a usted que la alumna cumple con todos los requisitos para poder llevar a cabo su examen de grado y que los integrantes de este jurado están citados con anticipación para la fecha y lugar indicados:

FECHA DE EXAMEN: 29 de abril de 2015
HORA: 10:00 horas
LUGAR: CUVyTT
DÍA: Miércoles

Sin otro particular, me es grato quedar de usted,

Atentamente,

"Pensar Bien Para Vivir Mejor"

H. Puebla de Z. a 22 de abril de 2015

Dr. Álvaro Sampieri Ordoñez
Secretario de Investigación y Estudios de Posgrado



Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C.P. 72570
01 (222) 229 55 00
Ext. 7250 y 7251

Agradecimientos

A Dios para siempre, ha puesto los medios para que realice lo que desee en tiempo y lugar.

A mi Padre Miguel Angel Illescas Ríos, por su apoyo en todos mis proyectos, profesionales y personales.

A mi abuela Rita Ríos Jácome, que en este periodo de tiempo, dio un paso fuera de este mundo y desde el cual sigue manifestando su cariño.

A mi madre Sanjuana Flores Ramírez, que en la distancia está conmigo siempre.

A mi hermano Miguel Angel Illescas Flores, mi mejor amigo, Y mi hermano Uriel Illescas Flores y familia.

También quiero agradecer a quienes me brindaron su amistad en este periodo de maestría y desde ahora en adelante a: Oscar Ruiz, Alejandro Castellanos, Lorena Ivonne Pérez, María Isabel López, Enrique Guzmán, Liz Michelle Leyva, Jennifer Hernández, María, Yolanda, Rocío Rojas, Mariana Pozos, Pablo Cesar, Abraham, Isaías Mendoza, Edgar Carmona y José.

A mis amigos en la distancia, Arianna Rodríguez, Fernando Sánchez, Mayte Arroyo, Narahai Ponce, Anselmo Osorio, Jonathan Cobia, Gonzalo Martínez, Melyna Román y Rosalía de Mendoza.

Además quiero agradecer al Dr. Jenaro y al Dr. Efraín por darme la oportunidad de trabajar dentro de las instalaciones del CUV y TI, y apoyar la elaboración del proyecto hasta concluir. Con ello también a el Dr. Gerardo, Ricardo, José y todos los colaboradores de este centro de investigación. A los docentes de la Maestría en Ingeniería Química, de la Facultad de Ingeniería Química, de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Finalmente a Gerardo Isidoro Magallanes Hoyos en quien he encontrado más que una compañía muy especial.

Resumen

En el presente estudio se llevó a cabo la caracterización de los lodos sedimentados del tanque TV-2 de gasolina Premium de la terminal de almacenamiento y distribución (TAD) Satélite Añil de la delegación Iztacalco, de la Ciudad de México, con el propósito de hacer una propuesta de aprovechamiento de estos sedimentos. Este material ha sido considerado un residuo peligroso por la legislación Mexicana por eso la disposición final es el confinamiento o incineración del mismo. Actualmente PEMEX maneja estos residuos por medio de terceros, empresas que recolectan los lodos sedimentados y les dan un confinamiento. Para desarrollar una propuesta de aprovechamiento fue necesario realizar una caracterización integral del lodo sedimentado utilizando diversas técnicas, como Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Termogravimétrico/caloría diferencial de barrido (TGA/DSC), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), así como otros métodos de laboratorio. Los resultados mostraron que el lodo está formado por cuatro fases de la cual la primera fase fue de un 12% de un hidrocarburo líquido el cual de acuerdo al análisis de FTIR corresponde a la gasolina magna, la segunda fase fue de 3 % de un hidrocarburo sólido, la tercera fase está presente en un 64% y es acuosa, finalmente una cuarta fase que corresponde al 21% de sedimentos sólidos. La caracterización por DRX mostró la existencia de las fases cristalinas de akaganeite y goetita, después de haber secado la muestra de la fase 4, posteriormente se calcinó y se encontraron presentes las fases cristalinas de hematita y magnetita. Se llevó a cabo un análisis del valor energético del lodo sedimentado el cual resultó ser de 7023.07 J/g. En base a lo anterior se discute una propuesta de aprovechamiento para este lodo sedimentado.

Índice

Introducción.....	1
1. Capítulo Antecedentes.....	3
1.1. El petróleo.....	3
1.1.1. Tipos de petróleo	4
1.1.2. Petróleo en el mundo	5
1.2. Petróleo en México	6
1.2.1. Refinación de petróleo en México.....	7
1.2.2. Infraestructura del sistema de transporte de Hidrocarburos en México	9
1.3. Residuos generados en el almacenamiento de hidrocarburos.....	11
1.4. Estado del arte del uso de lodos residuales	13
1.5. Convocatoria de PEMEX para la dirección de residuos.....	16
2. Capítulo. Metodología.....	20
2.1. Centrifugación de los lodos sedimentados.....	21
2.2. Caracterización de la Fase 1	21
2.2.1. Identificación por espectroscopia de infrarrojo FTIR	21
2.3. Equipo utilizado en la caracterización de la Fase 2	22
2.3.1. Análisis termogravimétrico TGA/DSC	22
2.4. Equipo empleado en la caracterización de la Fase 3.....	22
2.4.1. Análisis de ICP.	22
2.5. Equipo utilizado en la caracterización de la Fase 4	23
2.5.1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersa (EDS).	25
2.5.2. Caracterización por difracción de rayos X (DRX)	25
3. Capítulo. Resultados y Discusión.....	27
3.1. Caracterización de los lodos sedimentados.....	27
3.1.1. Separación de fases por centrifugación.	27
3.1.2. Resultados de caracterización de la Fase 1.....	28
3.1.3. Resultados de la caracterización de la Fase 2.....	28
3.1.4. Resultado de la caracterización de la Fase 3	31
3.1.5. Resultados de la caracterización de la Fase 4.....	33

3.2. Discusión de Resultados.....	42
3.2.1. Propuesta de aprovechamiento para uso como combustible alterno	50
3.2.2. Propuesta de mejoras al procedimiento actual de limpieza de tanques de almacenamiento de hidrocarburos.....	56
Conclusiones.....	60
Bibliografía.....	61
Anexos.....	66

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de composición del petróleo (3).....	4
Figura 2. Producción mundial de crudo por regiones específicas (6).....	6
Figura 3. Consumo mundial de crudo por regiones específicas (6).....	6
Figura 4. Distribución de petróleo crudo, 2011.....	7
Figura 5. Fracciones de petróleo crudo (9).....	7
Figura 6. Proceso de crudo por refinería, (10).....	8
Figura 7. Instalaciones Petroleras en el país, (11).....	10
Figura 8. Distribución de Terminales de almacenamiento y distribución (TAD) en México, (11).....	11
Figura 9. Procedimiento de desorción térmica para la disposición de lodos contaminados con hidrocarburos, (42).....	15
Figura 10. Residuos de lodos aceitosos generados del 2008 a 2012, (2).....	17
Figura 11. Vías de disposición de los lodos sedimentados, (2).....	18
Figura 12. Diagrama de flujo de caracterización de los sedimentos recolectados del tanque de almacenamiento TV-2 con capacidad de 55,000 bls.	20
Figura 13. Espectrómetro en el infrarrojo.....	21
Figura 14. Equipo de análisis termogravimétricos.....	22
Figura 15. Equipo de análisis ICP-MS.....	23
Figura 16. Horno empleado en el secado e incineración de la muestra.....	23
Figura 17. Función rampa de secado de la Fase 4.....	24
Figura 18. Función rampa de calcinación de la Fase 4.....	24
Figura 19. Equipo de microscopía electrónica de barrido y de espectroscopía de energía dispersa.....	25
Figura 20. Difractómetro de rayos x.....	26
Figura 21. Fases obtenidas de la muestra de lodos sedimentados después de la centrifugación.....	27
Figura 22. Análisis de FTIR de la Fase 1.....	28
Figura 23. Análisis de FTIR para la Fase 2.....	29
Figura 24. Análisis de FTIR para la Fase 2 con respecto a la temperatura.....	30
Figura 25. Análisis de TGA/DSC para la Fase 2 utilizando atmosfera de aire.....	31
Figura 26. Análisis de FTIR para la Fase 3.....	32
Figura 27. Espectro FTIR de la Fase 4.....	34
Figura 28. Análisis de TGA/DSC de la Fase 4 utilizando atmósfera de aire.....	35
Figura 29. Análisis de FTIR a diferentes temperaturas para la Fase 4.....	36
Figura 30. Difractograma de la Fase 4 después del tratamiento térmico a 120 °C.....	37
Figura 31. Microscopía electrónica de barrido para la Fase 4.....	38
Figura 32. Gráfico porcentual del análisis químico elemental a la Fase 4 después del tratamiento térmico a 120°C.....	39
Figura 33. Difractograma de la fase 4 al tratamiento térmico de 1000 °C.....	40

Figura 34. Microscopía electrónica de barrido a la Fase 4 después del segundo tratamiento térmico.....	41
Figura 35. Análisis químico elemental de la Fase 4 después del tratamiento térmico de 1000 °C.....	42
Figura 36. Composición del lodo sedimentado.	43
Figura 37. FTIR comparativo de la Fase 1 con gasolinas Premium, Magna y Diésel.	44
Figura 38. Comparación de los espectros de FTIR a diferentes temperaturas y TGA de la fase 2.....	45
Figura 39. Comparación de los espectros de FTIR a diferentes temperaturas y TGA de la Fase 4.....	45
Figura 40. Comparación de los DRX de las muestras con tratamiento térmico de 120 y 1000°C.....	46
Figura 41. Evaluación energética de análisis DSC de la Fase 2.....	47
Figura 42. Evaluación energética de la muestra correspondiente a la Fase 4 (sólidos impregnados con hidrocarburos) de los lodos sedimentados empleando análisis DSC.....	48
Figura 43. Energía contenida en cada una de las fases.....	49
Figura 44. Total de productos almacenados en el país.	53
Figura 45. Diagrama de procedimiento actual de limpieza de tanques de almacenamiento de hidrocarburos.	57
Figura 46. Diagrama propuesto para la limpieza de los tanques de almacenamiento.	58
Figura 47. Diagrama propuesto para la separación de fases.....	59
Figura 48. Tipos de vibraciones moleculares.	67
Figura 49. Interferómetro de Michelson.....	68
Figura 50. Equipo de análisis termogravimétrico.....	74
Figura 51. Microscopio electrónico de barrido.	76
Figura 52. Figura de Laue, (65).....	78
Figura 53. Esquema del método de Laue de transmisión, (66)	78
Figura 54. Esquema del método de Laue de reflexión, (66).....	79

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de tipos de petróleo y grado API (4).	4
Tabla 2. Clasificación de grado API del petróleo de acuerdo a su origen. (5).	5
Tabla 3. Producción de hidrocarburos y venta interna de derivados (Miles de barriles diarios), (11).	8
Tabla 4. Normatividad mexicana para lodos de tanques de almacenamiento de hidrocarburos (NOM0252SEMARNAT), (16).	12
Tabla 5. Precios unitarios e importe total de algunos contratos realizados por extracción de lodos y limpieza de tanque de almacenamiento (2).	17
Tabla 6. Metales presentes en el análisis de ICP de la Fase 3.	32
Tabla 7. Análisis químico elemental de la Fase 4 después del tratamiento térmico a 120°C	38
Tabla 8. Análisis químico elemental de la Fase 4 después del tratamiento de 1000 °C.	41
Tabla 9. Energía contenida en Gasolina y Diésel, (54).	48
Tabla 10. Calculo de la cantidad de energía ponderada contenida en el sedimento.	49
Tabla 11. Valor energético de combustibles, (57).	50
Tabla 12. Estimación del valor económico del lodo sedimentado.	52
Tabla 13. Cantidad de gasolina Premium almacenada por zona.	54
Tabla 14. Porcentaje de generación de sedimento cada 5 años.	54
Tabla 15. Estimación de la cantidad generada de sedimento por zona.	55
Tabla 16. Estimación de la energía acumulada en los tanques de almacenamiento de gasolina Premium de la República Mexicana, por año.	55
Tabla 17. Zona de radiación infrarroja del espectro electromagnético	66

Introducción

En los últimos años, PEMEX ha contemplado un objetivo estratégico que consolide la mejora en el desempeño ambiental, la sustentabilidad del negocio y la relación con las comunidades.

Pemex refinación cuenta con seis refinerías que por vía de una red de 8,835 kilómetros de poliductos, transporta refinados que se distribuyen a una de las 77 terminales, estas dan un total de 638 tanques de almacenamiento en el país, (1).

El almacenamiento de los derivados de hidrocarburos se lleva a cabo en tanques atmosféricos ASTM-A-283 grado C de fondo plano y techo fijo o flotante de acuerdo a la presión de vapor Reíd (PVR) (medida de los componentes más volátiles a evaporarse).

Se han implementado estrategias de control para la disminución de derrames en el sistema de Transporte de Hidrocarburos por ducto, aunque la corrosión y los daños ocasionados en terceras partes son los factores de mayor incidencia. Por lo tanto, estos daños recaen en la generación de una gran cantidad de sedimentos, que son arrastrados hasta llegar a los tanques de almacenamiento. A dichos tanques se les extrae el producto almacenado para llevar a cabo su mantenimiento. Es en esta etapa donde se encuentran los depósitos en el fondo del tanque, de acuerdo a la legislación Mexicana, dichos depósitos son nombrados lodos aceitosos y considerados como residuos peligrosos.

Pemex Refinación lleva a cabo el proceso de disposición o tratamiento de los lodos aceitosos, que contienen parafinas, asfáltenos, hidrocarburos de fracción ligera, media y arcillas, a través de la contratación de prestadores autorizados por la SEMARNAT.

Hay reportes que indican que los volúmenes de residuales aceitosos oscilan entre 20 a 24 Millones de toneladas anuales, la limpieza del tanque y la disposición de residuos para confinamiento o destrucción, llega a tener un costo desde \$ 8,528,000.00 hasta los \$18, 867,225.00, (2) y va a depender de las especificaciones en cada contrato.

Con el objetivo de reducir costos en el pago de contratistas que hacen la disposición final de residuos y reducir la contaminación ambiental PEMEX ha convocado llevar a cabo investigaciones para el “aprovechamiento de los sedimentos de hidrocarburos de tanques verticales atmosféricos de almacenamiento de petróleo, productos intermedios y terminados, estimando la reducción de hasta un 80% de residuos, cumpliendo así con los principios de valorización para maximizar el aprovechamiento y minimizar la generación de los residuos, establecido en la Ley General de la Prevención y Gestión Integral de los Residuos y su Reglamento, (2).

Por lo tanto en este trabajo se realiza una propuesta de aprovechamiento de acuerdo a la caracterización del sedimento obtenido de la limpieza del tanque de almacenamiento TV-2 que contenía gasolina Premium, con ello desarrollar una oferta positiva a las Terminales de Almacenamiento y Distribución (TAD).

En el primer capítulo se habla brevemente acerca del petróleo, la industria petrolera en el mundo y en México, el procesamiento de refinación del petróleo, la distribución de productos refinados, así como los desechos generados en esta industria y la normatividad Mexicana que

regula dichos residuos, el aprovechamiento de residuos de lodos y la apertura de la industria cementera al manejo de residuos como fuente energética.

El segundo capítulo explica el método empleado y los equipos utilizados para la caracterización del sedimento.

El tercer capítulo muestra los resultados de los análisis que se desarrollaron en la caracterización, utilizando diversas técnicas como Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Plasma por Acoplamiento Inductivo (ICP), Microscopía Electrónica de Barrido/Espectroscopía de Energía Dispersa (SEM/EDS), Difracción de rayos X (DRX) y Análisis Termogravimétrico/ Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA/DSC). Posterior a ello se llevó a cabo una evaluación energética. Finalmente se realizó una discusión de estos resultados para proponer un aprovechamiento a los residuos de lodo sedimentado.

1. Capítulo Antecedentes

1.1. El petróleo

El petróleo, es un líquido viscoso de color café oscuro el cual es llamado “crudo. Se ha determinado por arqueólogos que se formó alrededor de cinco a seis millones de años a.c. Para que se acumule el petróleo en el subsuelo hay que tener presencia de al menos cuatro condiciones básicas:

- Debe existir una roca permeable de forma tal que bajo presión el petróleo pueda moverse a través de los poros microscópicos de la roca.
- La presencia de una roca impermeable, que evite la fuga del aceite y gas hacia la superficie.
- El yacimiento debe comportarse como una trampa, ya que las rocas impermeables deben encontrarse dispuestas de tal forma que no existan movimientos laterales de fuga de hidrocarburos.
- Debe existir material orgánico suficiente y necesario para convertirse en petróleo por el efecto de la presión y temperatura que predomine en el yacimiento.

El petróleo contiene una mezcla de compuestos orgánicos homogéneos, principalmente hidrocarburos insolubles en agua. Estos hidrocarburos se componen de pequeñas proporciones de oxígeno, nitrógeno y azufre, los cuales se encuentran juntos a menudo en solución o suspensión coloidal con gas, agua, arcilla y sustancias inorgánicas (3).

Dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos que integran el petróleo, se tienen diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento como combustibles, lubricantes, ceras o solventes. De esta manera se clasifica el petróleo por su composición química (3).

Esta clasificación distingue entre aceites, parafinas y de asfáltenos; la presencia de parafinas se refleja usualmente en la naturaleza parafínica de las fracciones constituyentes mientras que un contenido alto de asfáltico corresponde a propiedades nafténicas de las fracciones. Esto puede concluir que el petróleo base-parafina consiste principalmente de parafinas y que el petróleo base-asfalto consiste principalmente de hidrocarburos cíclicos o nafténicos. Se ha sugerido una cuarta clasificación, la base híbrida; esta incluye aceites asfálticos que contienen una pequeña cantidad de parafinas. En la Figura 1, se ha propuesto el esquema de Speight (3*) con petróleo parafínico, nafténico, aromático y asfáltico (3).

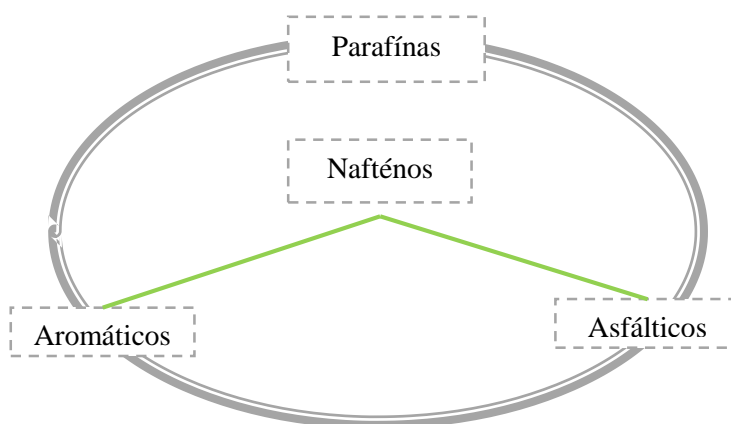


Figura 1. Diagrama de composición del petróleo (3).

A través de procesos de transformación industrial, se generan productos de alto valor, como son los combustibles, lubricantes, ceras, solventes y derivados petroquímicos.

1.1.1. Tipos de petróleo

Se catalogan diferentes tipos de petróleo, y para identificarlos se utiliza una medida estándar a nivel mundial, esta medida utiliza el valor de la densidad que ha sido recomendado por aplicación cuantitativa, un esquema de la American Petroleum Institute (API) (4).

Al calentarse el petróleo, se evaporan preferentemente los compuestos ligeros (de estructura química sencilla y bajo peso molecular). Las curvas de destilación TBP (del inglés “true boiling point”, temperatura de ebullición real) distingue a los diferentes tipos de petróleo y definen los rendimientos que se pueden obtener de los productos por separación directa. La industria mundial clasifica el petróleo de acuerdo con su densidad API. Se puede observar en la Tabla 1 de forma general, dicha clasificación (4).

Tabla 1. Clasificación de tipos de petróleo y grado API (4).

Aceite crudo	Densidad (g/cm ³)	Densidad grados API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 – 22.3
Mediano	0.92 – 0.87	22.3 – 31.1
Ligero	0.87 – 0.83	31.1 – 39
Superligero	<0.83	>39

Cuanto mayor sea el número de grados API asignado, se incrementa la calidad y el valor de venta. Ya que la composición del crudo varía de acuerdo al lugar donde se encuentra el yacimiento, la Tabla 2, nos identifica los tipos de petróleo que hay: Arabian light, Brent, Dubai, West Texas Intermediate (WTI), Maya, Itsmo y Olmeca, el país en que se extrae y el número de grados API, (5).

Tabla 2. Clasificación de grado API del petróleo de acuerdo a su origen. (5).

País	Tipo	API
Medio Oriente	Arabian Light	40°
Noruega	Brent	38°
Asia	Dubai	31°
EE.UU.	West Texas Intermediate (WTI)	39°
México	Maya (pesado)	21.57°
	Itsmo (ligero)	33.44°
	Olmeca (superligero)	38.30°

1.1.2. Petróleo en el mundo

A nivel mundial, las reservas y producción de petróleo utilizan como unidad de medida el barril, este es equivalente a 42 galones o 159 litros. La Figura 2, muestra por zonas, el porcentaje de producción mundial de crudo, estas zonas son: Sudamérica, Oceanía, América del norte, oriente medio, Europa, Centroamérica y Caribe, Asia y África, (6).

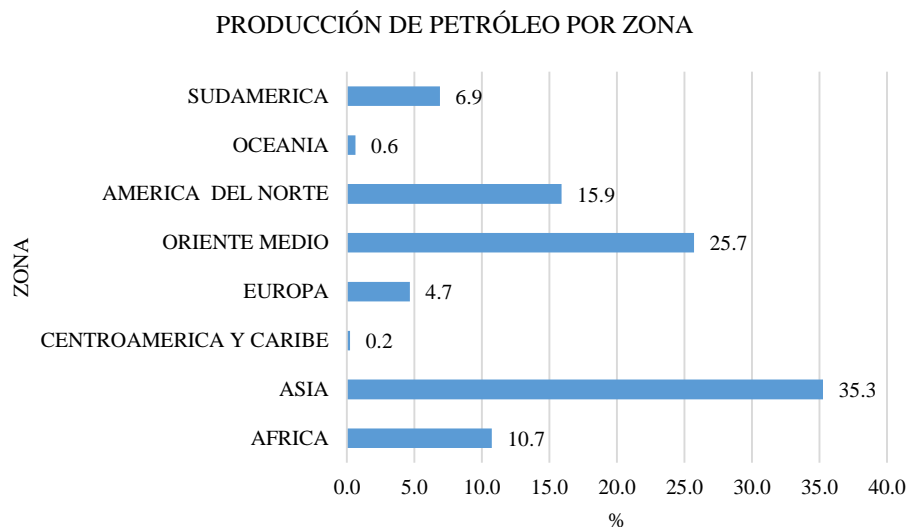


Figura 2. Producción mundial de crudo por regiones específicas (6).

En la Figura 3, se observa que existe un mayor consumo de petróleo en comparación al que se produce a nivel mundial, exceptuando a Sudamérica y África.

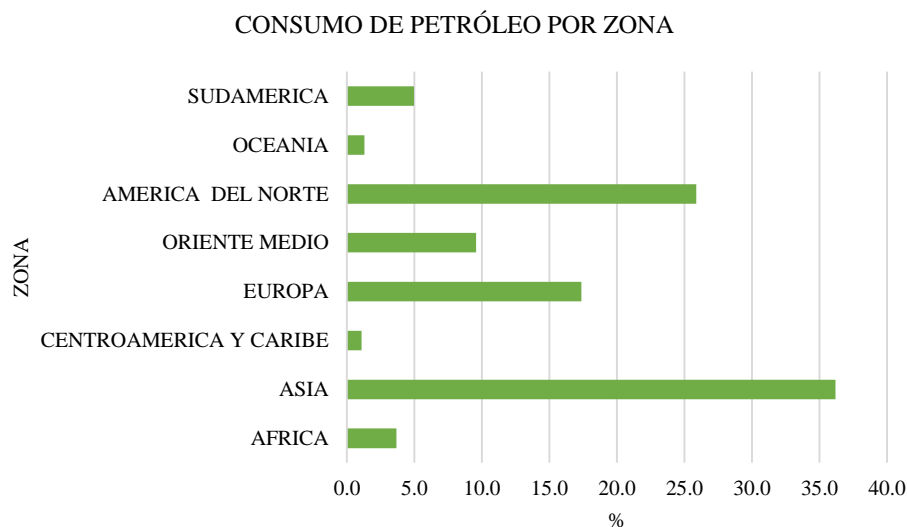


Figura 3. Consumo mundial de crudo por regiones específicas (6).

1.2. Petróleo en México

En México, PEMEX es la compañía paraestatal que se encarga de la explotación de petróleo y gas en el territorio nacional. Ha sido importante para el desarrollo económico y social del país. Sus ventas equivalen al 10% del producto interno bruto, produce 2.5 millones de barriles

diarios, y ofrece una gran cantidad de empleos directos e indirectos, constituyendo el 38% de los ingresos del sector público del país, (7).

Al primero de enero del 2013 las reservas de hidrocarburos ascendieron a 13,868 millones de barriles de petróleo crudo equivalente (Mbpce), de estas el 73% corresponde a crudo; 10% a condensados y líquidos y el 17% a gas seco equivalente, (8).

Se extraen tres variedades de petróleo crudo: Istmo ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso; Maya pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso y Olmeca Súper ligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso.

El petróleo crudo extraído se distribuye principalmente en dos rubros, este es 53% para venta externa y 47% para ventas internas a las refinerías como se ilustra en la Figura 4.

Distribución de petróleo crudo, 2011

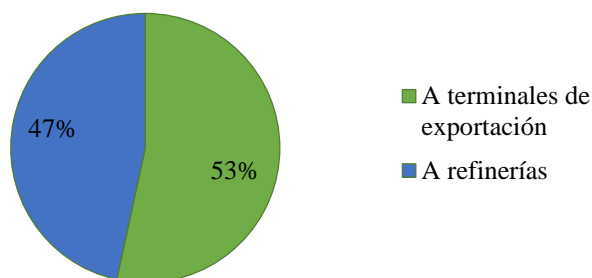


Figura 4. Distribución de petróleo crudo, 2011.

1.2.1. Refinación de petróleo en México

El refinado de petróleo crudo, es un proceso fundamental que permite realizar una separación de los hidrocarburos por medio de los diferentes puntos de ebullición a los cuales se fracciona.

La industria de la refinación encierra una serie de procesos físicos y químicos a los que se somete el petróleo crudo para obtener por destilación y transformación química, los diversos hidrocarburos. El primer paso que aparece en una refinería es la destilación atmosférica y al vacío. La Figura 5, presenta las diferentes fracciones del petróleo crudo y las temperaturas a las que se obtienen (9).

<32.2°C	32.2 - 104.4 °C	104.4 - 157.2 °C	157.2 - 232.2 °C	232.2 - 343 °C	343.3 - 426.7 °C	>426.7 °C
• Butanos y más ligeros.	• Gasolinas	• Naftas	• Kerosenos	• Gasóleos ligeros.	• Gasóleos pesados.	• Residuo

Figura 5. Fracciones de petróleo crudo (9).

Después de que el petróleo se haya separado en fracciones se dará origen a los productos principales que se venden en el mercado:

- Gas LP
- Gasolinas
- Turbosina
- Diésel
- Combustóleo

México cuenta con seis refinерías, de las cuales en la Figura 6, está representado el porcentaje de producción de cada una de ellas y se aprecia que las refinерías ubicadas en Salina Cruz y Tula, son los complejos que más productos desarrollan en el país.

Proceso de crudo por refinерía, 2011
(miles de barriles diarios)

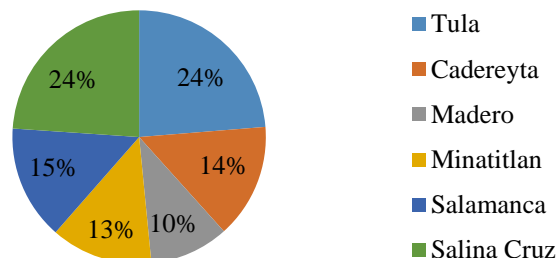


Figura 6. Proceso de crudo por refinерía, (10).

La producción y la venta interna en México de hidrocarburos y derivados se muestran en la Tabla 3, y describe que el principal producto del fraccionamiento del crudo es el grupo de gasolinas para uso automotriz, (11).

Tabla 3. Producción de hidrocarburos y venta interna de derivados (Miles de barriles diarios), (11).

Producción	2011
Hidrocarburos líquidos	2934
Gas natural (MMpcd)	6594
Petrolíferos y gas licuado	1379
Petroquímicos (mt)	12384
Proceso de crudo	1167
Ventas internas	

<i>Petrolíferos y gas licuado</i>	1771
Gas licuado	285
Gasolinas automotrices	799
Turbosina	56
Diésel	384
Combustóleo	201
Otros	62

La producción de petrolíferos y gas licuado de petróleo ha ido incrementando, al 2012 esta fue 1.9% superior al volumen del año anterior, esto debido a la mayor elaboración de gasolinas Magna, Premium y Diésel, (11).

Después de obtener los productos de refinación, estos son distribuidos para ventas internas o externas.

1.2.2. Infraestructura del sistema de transporte de Hidrocarburos en México

De manera general se puede dividir el transporte de Hidrocarburos en dos etapas, la primera de los pozos petroleros a terminales de almacenamiento de crudo y del crudo a refinerías para la producción de refinados de petróleo, (12).

La infraestructura se encuentra dividida de acuerdo al área de procesamiento del petróleo. Por lo que Pemex exploración y producción cuenta con 10 mil 691 Km de ductos de transporte operando, entre los que se encuentran los ductos marinos y 18 mil 074 km de ductos de descarga y producción de pozos.

Para el abasto por vía marítima se cuenta con 5 terminales marítimas, 10 residencias de operación portuaria. 20 buques en servicio, 6 se tienen asignados al litoral del Golfo de México y 14 dedicados al movimiento de productos en el Pacífico.

La transportación terrestre, cuyo costo es el mayor de todos los medios, está conformada por 2,752 auto-tanques con una capacidad de arrastre de 247 mil barriles diarios.

Pemex Gas cuenta con un sistema integrado por 8,985 Km de gasoductos, 3,051 Km de ductos de gas LP y petroquímicos básicos, 498 Km de ductos petroquímicos secundarios, 20 terminales de distribución de gas LP y 10 centros procesadores de gas.

Finalmente el sistema de transporte de hidrocarburos por ducto a cargo de petróleos Mexicanos está conformado por 55 mil 331 kilómetros, de los cuales 37 mil 257, el 67% son ductos de transporte en operación que varían desde 4” hasta 48” de diámetro, para transporte y distribución de hidrocarburos líquidos y gaseosos. La antigüedad promedio de estos sistemas de transporte es de más de 30 años.

Este sistema de ductos está compuesto por 70 estaciones de compresión y 99 estaciones de bombeo, con una potencia total instalada de 3.6 millones de caballos de fuerza. La Figura 7, ilustra la red de ductos y las instalaciones petroleras distribuidas a lo largo del país, (13).



Figura 7. Instalaciones Petroleras en el país, (11).

Es de suma importancia mantener la integridad de los ductos, mediante diferentes pruebas no destructivas e inspección visual, se examina la existencia de anomalías, que pudieran ser de daño mecánico, defecto o condiciones externas, (1).

Principalmente los ductos pueden sufrir corrosión externa e interna, agrietamiento, defectos en la construcción, daños por terceros o la realización de operaciones incorrectas.

Estos peligros pueden dañar la integridad del ducto, se hará énfasis en la corrosión interna existente, ya que la superficie interna del ducto se encuentra en contacto directo con el producto que se transporta, por lo que concurre un arrastre de material corroído por el ducto.

Para el suministro y alimentación de combustibles en todo el territorio mexicano, Petróleos Mexicanos (PEMEX) ha dividido el país en cuatro zonas, a cada una corresponde una gerencia, las cuales son: Zona Centro, Zona Golfo, Zona Norte y Zona Pacífico. En cada gerencia existen Terminales de Almacenamiento y Distribución (TAD), las cuales son 77 Terminales y 634 tanques de Almacenamiento distribuidos a lo largo de todo el país, esto puede apreciarse en la Figura 8. El almacenamiento de combustibles se lleva a cabo en tanques atmosféricos de acero ASTM-A-283 grado C de fondo plano y techo fijo o flotante de

acuerdo a la presión de vapor Reid (PVR) (medida de los componentes más volátiles a evaporarse) del producto almacenado, (14).



Figura 8. Distribución de Terminales de almacenamiento y distribución (TAD) en México, (11).

Este recorrido del crudo a refinería, el mismo procesamiento de refinado y de la refinería a las terminales de almacenamiento lleva consigo depósitos que se acumulan a lo largo del trayecto y finalmente en los tanques de almacenamiento.

1.3. Residuos generados en el almacenamiento de hidrocarburos.

La presencia de hidrocarburos de alto peso molecular, y más específicamente los de mayor a C35, en el petróleo crudo puede causar grandes problemas económicos en caso de ocurrir deposición de éstos, si se permite que se genere durante la producción o el transporte.

La deposición de residuos sólidos puede ocurrir en las instalaciones de producción en el pozo, en la boca del pozo, en las tuberías durante el transporte a la refinería, o en tanques de almacenamiento en la terminal de embarque.

El producto puede verse afectado debido a los cambios en las condiciones, tales como la temperatura y la presión, durante la producción, almacenamiento, transporte y refinación de petróleo crudo, dichos cambios perturban negativamente el equilibrio químico en el petróleo, resultando cambios en la física del petróleo crudo.

También pueden ocurrir cambios en las propiedades de los aceites cuando los depósitos sólidos se adhieren a superficies como el de las tuberías y de tanques de almacenamiento, esto a su vez puede dar lugar a caudales reducidos dentro las tuberías y la consiguiente pérdida de producción. Además de los hidrocarburos de alto peso molecular, los depósitos sólidos también pueden contener resinas, gomas, asfáltenos, aceites, agua y materia inorgánica, los residuos sólidos que se acumulan en este camino son a menudo incompleta o incorrectamente caracterizados porque son mezclas y ciertos componentes de la mezcla se pasan por alto.

En muchos casos se cree que los residuos sólidos son principalmente asfáltenos y que puede contener en realidad una proporción significativa de ceras. Esta es una asignación incorrecta de la composición de estos sólidos y pueden a su vez dar lugar a un método de tratamiento incorrecto para la eliminación de los residuos, que a su vez puede exacerbar el problema original.

Si se forma un sólido de depósito en cualquier lugar de las instalaciones de producción, por ejemplo en los tanques de almacenamiento, puede causar reducción de la capacidad de almacenamiento y largas demoras en la producción. El lodo o depósito puede ser retirado por una variedad de técnicas, pero el uso de tales técnicas pueden ser costosas, (15).

Al igual que en cualquier otra industria, PEMEX dentro de sus procesos se generan diversos residuos. Los lodos aceitosos que se originan en los tanques de almacenamiento de crudo, combustóleo, gasóleo y en plantas de tratamiento de efluentes, están constituidos por parafinas, asfáltenos, agua y material inorgánico este último en pequeña proporción, pero englobado por hidrocarburos que dificultan su separación.

La normatividad Mexicana, clasifica los lodos aceitosos como residuos peligrosos por fuente específica denominados “lodos de tanques de almacenamiento de hidrocarburos” de acuerdo a la NOM-052-SEMARNAT-2005 (Tabla 4), (16). Se considera un residuo peligroso cuando presenta al menos una de las características descritas por la norma oficial mexicana, dichas particularidades son: corrosivas, reactivas, explosivas, toxico ambientales, inflamables o biológico infeccioso.

Tabla 4. Normatividad mexicana para lodos de tanques de almacenamiento de hidrocarburos (NOM0252SEMARNAT), (16).

GIRO 4: PETROLEO, GAS Y PETROQUIMICA

Residuo	CTR	CLAVE	Constituyentes por los que se listaron los residuos.
Lodos de tanques de almacenamiento de hidrocarburos	Tt	E4/05	Plomo, benceno, benzo(a)pireno, dibenz(a)antraceno, venzo(a)antraceno, venzo(b)fluoranteno, venzo(k)fluoranteno, 3-metilclorantreno, 7,12-dimetilbenz(a)antraceno.

Existen diversas alternativas para el manejo de residuos peligrosos, las principales son las siguientes:

- **Reciclaje:** Es la más productiva en la cual se convierte el residuo peligro en materia prima para un proceso productivo diferente.
- **Destrucción:** La destrucción por medio de la incineración, al hacerlo las cenizas generadas pueden ser confinadas de manera más práctica y se clasifican como residuos estabilizados.
- **Confinamiento:** Los residuos peligrosos se detoxifican, se separan y concentran los componentes peligrosos en volúmenes reducidos y finalmente se estabilizan para evitar la generación de lixiviados, (17).

Las tecnologías que hasta ahora se han utilizado son de tratamiento físico, para recuperar hidrocarburos. Los hidrocarburos se reprocesan, el agua se envía a la planta de tratamiento de efluentes y se establece el destino y disposición final del residuo después de practicarle un análisis que corresponde a determinar si contiene las siguientes características: corrosivo, reactivo, explosivo, toxico, inflamable y biológico infeccioso, este análisis se conoce como CRETIB por las siglas del código de clasificación.

En la actualidad el confinamiento de los sedimentos que se forman en los tanques ha sido la disposición final que se le ha dado a este residuo por medio de empresas externas.

1.4. Estado del arte del uso de lodos residuales

Los últimos años han incrementado los estudios que proponen la utilización de diferentes residuos, entre ellos los lodos de aguas residuales, con el objetivo de generar productos con valor agregado, enmiendas a suelos contaminados, materiales para construcción, productos de biotecnología, bioabsorbentes y fabricación de combustibles, ello por su bajo costo en producción, (18; 19).

Diversas investigaciones proponen el uso de lodos de aguas residuales como fuente energética, (20); en los estudios de Małgorzata Wzorek (2012), se realizó una caracterización de lodos de aguas residuales que incluyó variaciones en donde combinó dicho residuo con otros desechos orgánicos, con el propósito de comparar su valor energético con el mínimo requerido en la industria cementera, (21). Esta combinación de materiales como fuente energética es conocida como co-combustión.

La co-combustión es un método de disposición de lodos de aguas residuales, y es empleado en muchos países, se han realizado combinaciones de lodos de aguas residuales con carbón, biomasa o desechos sólidos municipales, (22). Este método también ha aplicado a mezclas de combustible con biomasa, ya que esta última ha tenido un creciente empuje, este caso de estudio propone que es técnicamente viable debido a que no necesita cambios en las tecnologías actuales, y ha ido en aumento los últimos años (23). Mientras tanto otros estudios se realizan en simulaciones numéricas del proceso de co-combustion, (24).

La combustión de lodos de aguas residuales y carbón también han sido estudiadas por TGA/DSC. El resultado muestra que la combustión de los lodos de aguas residuales es principalmente a baja temperatura, los lodos de aguas residuales muestran tener ventaja sobre el carbón en algunos aspectos, este puede en parte reemplazar al carbón usado como combustible, (25; 26).

Con respecto a los lodos de aguas residuales se han realizado evaluaciones costo-beneficio de su uso como combustibles, en este caso se observó un bien en el riesgo en el área de la salud por lo que influye en la evaluación económica, (20).

Se han realizado investigaciones que por medio de procesos hidrotérmicos se producen combustibles sólidos a partir de lodos de aguas residuales, (27). Igualmente se han hecho estudios de este coque de lodos de aguas residuales por análisis térmicos, (28)

Existen otros lodos que generan las industrias, entre ellos se encuentra los de la industria textil, que también se han estudiado por su posible aporte energético, (29) y los lodos de carbón usados como lechada de combustible, (30).

A nivel mundial, el tratamiento de lodos aguas residuales y su aprovechamiento ha ido incrementando, por lo que a este desecho se añaden los lodos aceitosos. Se puede resumir el tratamiento de estos, en el desarrollo de métodos que cubran seis aspectos, flotación, coagulación, tratamientos biológicos, separación por membranas, tecnología combinada y procesos de oxidación avanzada, (31).

La industria petrolera se ha encontrado con problemas relacionados a la deposición de fracciones orgánicas pesadas durante la producción, transporte y almacenaje de aceites crudos y procesados. Los problemas han sido clasificados dependiendo de las necesidades de cada país y/o empresa, producto de petróleo, refinado, entre otros.

Por ello se han realizado experimentaciones con estos lodos para una adecuada disposición de acuerdo a sus características físicas y químicas, utilizando diferentes técnicas. Una de ellas ha sido la cromatografía a altas temperaturas utilizada por A-boudaki *et al.*, (2005), esta técnica les permitió la detección de parafinas, resinas, asfaltos y compuestos organometálicos, los autores describen que la severidad de los problemas de los depósitos formados en los tanques, dependen de varios factores tales como la composición del crudo, las condiciones de operación y los procedimientos de producción. Particularmente su propuesta de trabajo se enfocó en la terminal de almacenamiento Tunisia, (15).

Por otra parte Ali koolival *et al.*, (2013), realizaron pruebas de degradación de residuos en los fondos de tanques de almacenamiento de crudo por medio de una reacción de oxidación con peróxido de hidrogeno y fenton. Se consideró que el lodo del tanque también será tratado de forma biológica, (32). El proceso vía photo-Fenton para remover hidrocarburo de una mezcla que contiene fase acuosa también ha sido estudiado por otros, como el empleado por Dehghani (2014), (33). Así también los métodos biológicos han sido evaluados por medio de consorcios bacteriológicos, algunos de estos tienen la capacidad de biodegradar hidrocarburos aromáticos y alifáticos que se encuentran presentes en los lodos aceitosos, Cerqueira *et al.*, investigaron bacterias que se encontraron en los lodos y suelos contaminados con desechos petroquímicos y los aislaron para demostrar su eficiencia. Los resultados fueron

satisfactorios, con potencial para aplicarse en remediación de lodos aceitosos contaminados con petroquímicos, (34; 35).

Por otro lado existen investigaciones que buscan darle un aprovechamiento diferente a los lodos, Shperber *et al.*, (2012) utilizaron los depósitos de los fondos de un tanque de petróleo para ser utilizado como materia en la elaboración de material para construcción de techos, (36). Mientras tanto otros autores proponen obtener una estabilización de los suelos contaminados de hidrocarburos para reducir su impacto ambiental, (37).

Así también se han formulado combustibles producidos de lodos aceitosos, para estimar su valor calorífico e investigar sus características de combustión, (38). Además de reformulaciones que involucran el hidrotratamiento que mezclan fracciones de combustible con lodos de hidrocarburos para la fabricación de combustibles, (39).

La recuperación de combustible de los lodos de petróleo no es una idea nueva, Elektorowics y Habibi, (2004) combinaron varios sistemas de celdas electrocinéticas en las que se aplicó a los lodos, diferentes concentraciones líquidas y potenciales eléctricos. De esta manera separaron las fases presentes, recuperando combustible de los metales y el agua presentes. Los lodos fueron recolectados de un tanque de almacenamiento de crudo, (40).

Un proceso convencional es el proceso de desorción térmica como una técnica para tratar la tierra contaminada con desechos peligrosos. El procedimiento se puede observar en la Figura 9, consiste en calentar los lodos residuales a una temperatura de 90°C a 540°C a fin de que los contaminantes con un punto de ebullición bajo se vaporicen, y por consiguiente se separen de la tierra (lodos contaminados), los vapores se recogen y se tratan con un sistema de tratamiento de emisiones. Es diferente de la incineración, ya que esta utiliza el calor directamente para destruir los contaminantes, (41).

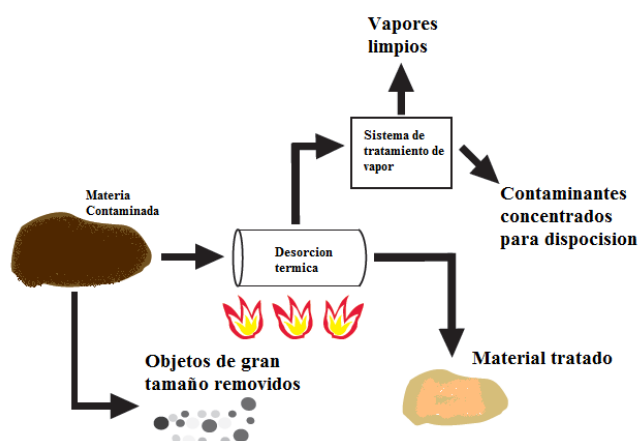


Figura 9. Procedimiento de desorción térmica para la disposición de lodos contaminados con hidrocarburos, (42).

Con respecto a los lodos aceitosos hay una gran cantidad de patentes (43; 44; 45) donde se mencionan procesos para la recuperación de hidrocarburos de materiales residuales de tanques de almacenamiento, líneas de transporte por mencionar algunos sin embargo estas patentes requieren en su proceso de una gran cantidad de energía en su proceso.

A esta particularidad para el manejo de residuos de lodos aceitosos se añaden empresas que poseen un procesamiento propio para el manejo de estos desechos, tal como Schulmburger Company, (46).

Ya que los residuos generados en la industria petroquímica son diversos, algunos de ellos tienen lugar en la industria cementera. En México, la SEMARNAT realizó un acuerdo con las empresas de cemento que les permite reutilizar los residuos, en la actualidad sigue vigente el permiso otorgado, (47). Algunos residuos como los lodos blancos que se generan en los procesos de tratamiento de agua de abastecimiento y de enfriamiento tienen lugar en la industria calera, fuera de las plantas de PEMEX Refinación, (48).

Esta apertura de la industria cementera, se dio inicialmente al encarecimiento de los combustibles fósiles y al incremento de la demanda de este, ello dio lugar al uso de diversos residuos como combustibles. Cabe mencionar que la industria cementera utiliza muchos tipos de combustible en el procesamiento del cemento, entre ellos se encuentran el carbón, petróleo, coque de petróleo, gas natural, combustible de residuos peligrosos y combustible derivado de llantas, (49).

El lodo sedimentado generado en los tanques de almacenamiento de productos derivados de petróleo, se crea después de un periodo de tiempo, en esa etapa se forman asentamientos en los fondos del tanque, en la actualidad este residuo tiene como disposición final la incineración o el confinamiento. Por lo que es necesario que sea evaluado para que tenga un aprovechamiento y/o una disposición final adecuada, esto dependerá de sus características físicas y químicas.

En México no se han encontrado reportes e investigaciones acerca del aprovechamiento o reúso de los lodos residuales que se generan en los tanques de almacenamiento por lo que PEMEX a través de SENER-CONACYT publicó una convocatoria donde se hace hincapié en la problemática que ocasiona la acumulación de sedimentos de los tanques de almacenamiento e insta a proponer soluciones a esta.

1.5. Convocatoria de PEMEX para la dirección de residuos.

Actualmente el plan de negocios de Pemex Refinación 2013-2017 contempla un objetivo estratégico: consolidar la mejora en el desempeño ambiental, la sustentabilidad del negocio y la relación con las comunidades, y se asocia a consolidar la mejora del desempeño ambiental para la reducción de residuos, motivo por lo que se requiere llevar a cabo la investigación y asimilación tecnológica para el “Aprovechamiento de los sedimentos de hidrocarburos de tanques verticales atmosféricos de almacenamiento de petróleo, productos intermedios, con lo que se estima reducir hasta un 80 % de los residuos sólidos aceitosos, cumpliendo con los principios de valorización, se maximizará el aprovechamiento y minimizará la generación de los residuos, establecido en la ley general de prevención y gestión integral de los residuos y su reglamento.

Pemex Refinación, lleva a cabo el proceso de disposición o tratamiento de lodos aceitosos, que contienen parafinas, hidrocarburos de fracción ligera, media y arcillas; a través de la contratación de prestadores autorizados por la SEMARNAT, así los volúmenes de residuales

aceitosos oscilan entre 20/24 Mt/año. La Figura 10, ilustra la cantidad de lodos aceitosos reportados desde el 2008 al 2012, (2).

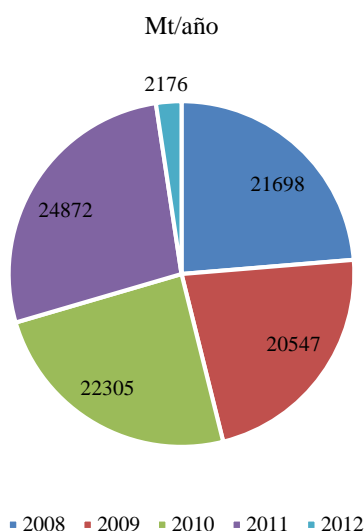


Figura 10. Residuos de lodos aceitosos generados del 2008 a 2012, (2).

Una de las tareas prioritarias de PEMEX es reducir la fuente de estos residuos, manejarlos, tratarlos y disponerlos adecuadamente; los principales problemas que se generan con los residuos de los procesos son la falta de espacios para su almacenamiento temporal, la ausencia de compradores que obligan a repetir las licitaciones y a los precios que fijan las autoridades, que en algunos casos resultan elevados, en la Tabla 5, se presentan algunos contratos realizados y el coste que han tenido.

Tabla 5. Precios unitarios e importe total de algunos contratos realizados por extracción de lodos y limpieza de tanque de almacenamiento (2).

Contrato	Precio Unitario	Importe total
4500375092 (2011). Extracción, carga, acarreo limpieza y manejo integral de lodos aceitosos del TV-44 con una capacidad de, (8200 ton).	1040 \$/ton	\$8,528,000.00
4500348076 (2010) Extracción de lodos aceitosos con recuperación de hidrocarburos en tanque de almacenamiento de crudo TV-68, con una capacidad de 500 Mbl y destrucción térmica de remanentes (10,000 m3).	2914 \$/m3	\$8,114,016.00
4500017809 (2010) Extracción de residuos líquidos, extracción y destrucción de residuos sólidos del TV-115 con una capacidad de 55 MB, (1,500 m3)	12578 \$/m3	\$18,867,225.00

Por lo que en este documento se convoca a desarrollar un proceso que permita obtener ya sea un combustible alternativo con calidad comercial equivalente al combustóleo o una disposición ambientalmente adecuada, partiendo de los fondos de tanques de crudo, productos intermedios y terminados.

Las diferentes vías que pueden realizarse, tendrán ventajas y desventajas sobre Pemex, de tipo social, económico y ambiental. En el esquema de la Figura 11, se observan 3 alternativas para el manejo de los lodos sedimentados en los tanques.

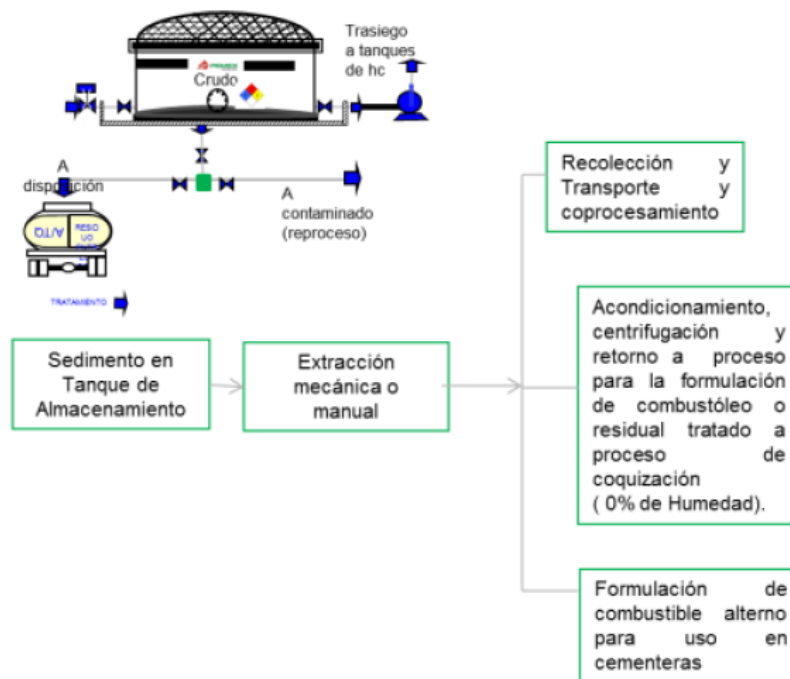


Figura 11. Vías de disposición de los lodos sedimentados, (2).

Realizar una recolección a través de un tercero es lo que se ha realizado, genera desventaja en los costos que van desde 1500 a 12000 \$/ton, y no se aprovecha la energía contenida. Si la propuesta es un acondicionamiento mediante centrifugación y retorno a proceso para la formulación de un combustóleo se corre el riesgo de ingresar agua y por consecuencia daños al proceso por golpe de ariete. Finalmente la formulación de un combustible alternativo para uso en una cementera logrará reducir el volumen de sedimentos así como la captura de valor comercial de los residuos y se dejaría de pagar por la recolección de este, la desventaja sería que no se ejecutara el proyecto por presencia de humedad.

Por lo que desarrollar inicialmente la investigación de las propiedades físicas y químicas de los lodos sedimentados de los tanques atmosféricos de almacenamiento, es base fundamental

que permitirá definir la infraestructura necesaria para acondicionar los sedimentos de los hidrocarburos (2).

2. Capítulo. Metodología

Para hacer una propuesta de aprovechamiento de los lodos sedimentados, se realizó una caracterización. En este capítulo se describe la metodología que se llevó a cabo. La muestra de lodo sedimentado, fue recolectada del tanque de acuerdo al procedimiento para trabajos confinados (50). La muestra obtenida de lodo sedimentado se caracterizó siguiendo el procedimiento en la Figura 12, inicialmente se sometió a un proceso de centrifugación del cual se detectó la formación de 4 fases, cada una de ellas se analizó por los diferentes métodos que se observan.

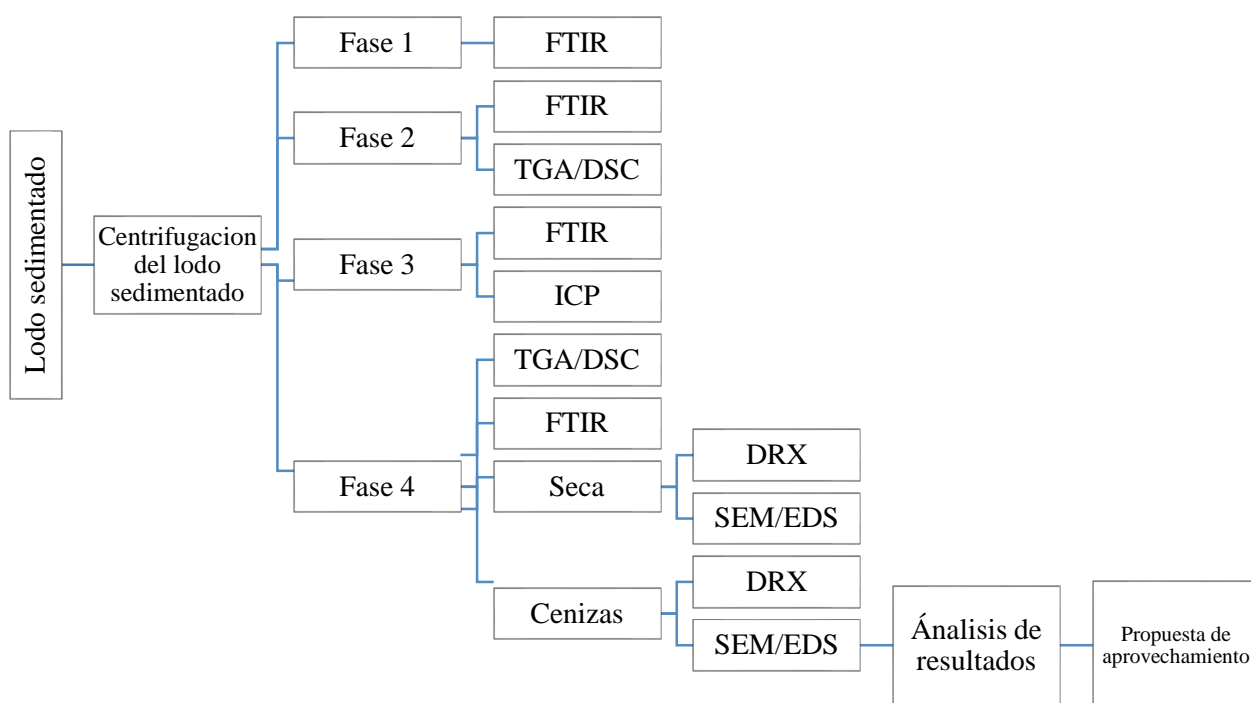


Figura 12. Diagrama de flujo de caracterización de los sedimentos recolectados del tanque de almacenamiento TV-2 con capacidad de 55,000 bls.

Caracterización de la muestra de lodos sedimentados.

La muestra de lodo sedimentado fue centrifugada con el objetivo de separar las fases sólidas de las fases líquidas, posteriormente cada fase fue caracterizada por diversas técnicas como, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico /TGA/DSC), difracción de rayos x (DRX), plasma acoplado inductivamente (ICP).

2.1. Centrifugación de los lodos sedimentados.

La centrifuga utilizada fue de la marca SOLBAT modelo C-600. Se tomaron 50 ml de lodo sedimentado y se vertieron en un matraz de precipitado de 100 ml y se agitó por un período de una hora, posteriormente en 10 tubos de ensayo, se depositaron 8 ml de muestra respectivamente, y se sometieron a centrifugación a 3500 revoluciones por minuto (RPM) durante 50 minutos.

2.2. Caracterización de la Fase 1

2.2.1. Identificación por espectroscopia de infrarrojo FTIR

Espectroscopia en el infrarrojo, es una técnica analítica instrumental que permite identificar los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto.

La caracterización se llevó a cabo con el equipo Vertex 70 de la serie FT-IR de la marca Bruker (Figura 13) en el rango de 600-4000 cm^{-1} con la técnica de Reflexión Total Atenuada (RTA).



Figura 13. Espectrómetro en el infrarrojo.

2.3. Equipo utilizado en la caracterización de la Fase 2

Se utilizó el equipo de FTIR de la Figura 13, además se realizó una segunda metodología, en donde se llevó a cabo un incremento de temperatura, de esta manera se obtuvieron espectros en el infrarrojo desde temperatura ambiente hasta los 500°C, con el objetivo de determinar a qué temperaturas ocurre la desorción térmica de los grupos funcionales que se encuentran en la fase 2.

2.3.1. Análisis termogravimétrico TGA/DSC

El análisis termogravimétrico es una técnica que mide una propiedad física de una muestra puesta en una atmósfera controlada, en función de la temperatura y/o tiempo (normalmente de forma lineal). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina *termograma o curva de descomposición térmica*.

La caracterización por TGA se llevó a cabo con un equipo NETZSCH DSC 404 F3 Pegasus (Figura 14), en una atmósfera de gas nitrógeno, el rango de temperatura de la prueba fue de temperatura ambiente a 1500°C a una velocidad de calentamiento de 10 grados por minuto utilizando crisoles de alúmina.



Figura 14. Equipo de análisis termogravimétricos.

2.4. Equipo empleado en la caracterización de la Fase 3

Se utilizó el equipo de FTIR de la Figura 13, para detectar inicialmente los grupos funcionales en la muestra de la fase 3.

2.4.1. Análisis de ICP.

El análisis de ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo) es una técnica de análisis inorgánico que es capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica, (Figura 15), (51).



Figura 15. Equipo de análisis ICP-MS.

2.5. Equipo utilizado en la caracterización de la Fase 4

Se realizó análisis de FTIR usando el equipo de la Figura 13, añadiendo a este un análisis FTIR con incremento de temperatura, que fue desde temperatura ambiente a 500°C. A su vez se realizaron análisis TGA/DSC empleando el equipo de la Figura 14.

Posteriormente la fase 4 fue sometida a un procedimiento de secado, se analizó la muestra por las técnicas de SEM/EDS y DRX. Finalizando en una calcinación, se realizó un estudio por las técnicas mencionadas para la fase 4 seca.

Para llevar a cabo el secado y calcinación de la fase 4, se ocupó un horno, marca BARNASTEAD THERMOLYNE modelo 48000 (

Figura 16). La muestra fue colocada en un crisol de porcelana en la parte central del horno, la temperatura fue controlada para que no hubiera una reacción exotérmica dentro del horno, empezando desde 25°C y llegando a los 120°C en un período de 30 min, donde se mantuvo por 60 minutos.

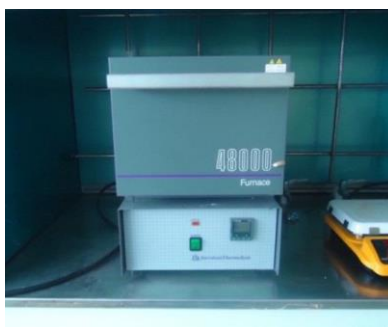


Figura 16. Horno empleado en el secado e incineración de la muestra.

Para obtener las cenizas del sedimento a tanque se ocupó un horno, marca BARNASTEAD THERMOLYNE modelo 48000, el sedimento se sometió a dos etapas de calentamiento, la primera etapa fue de temperatura ambiente a 120°C, y se mantuvo esta temperatura por 30 minutos con el propósito de evaporar agua e hidrocarburos de forma controlada y evitar alguna reacción exotérmica sin control, al enfriar la muestra se realizaron los análisis TGA/DSC, SEM y DRX (Figura 17). Posteriormente se llevó a cabo una calcinación a partir de la muestra seca, incrementando la temperatura hasta los 1000°C, ello ocurrió en un tiempo de 190 min para después mantener el sedimento otros 180 min a dicha temperatura para asegurar la total eliminación de carbono (Figura 18). Para este procedimiento se ocupó 21.05 g de sedimento.

Etapa de secado de la Fase 4

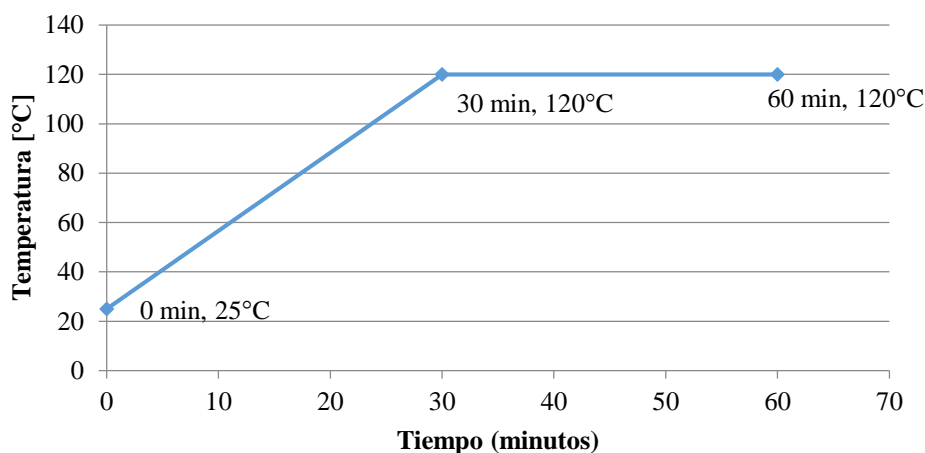


Figura 17. Función rampa de secado de la Fase 4.

Etapa de calcinación de la Fase 4

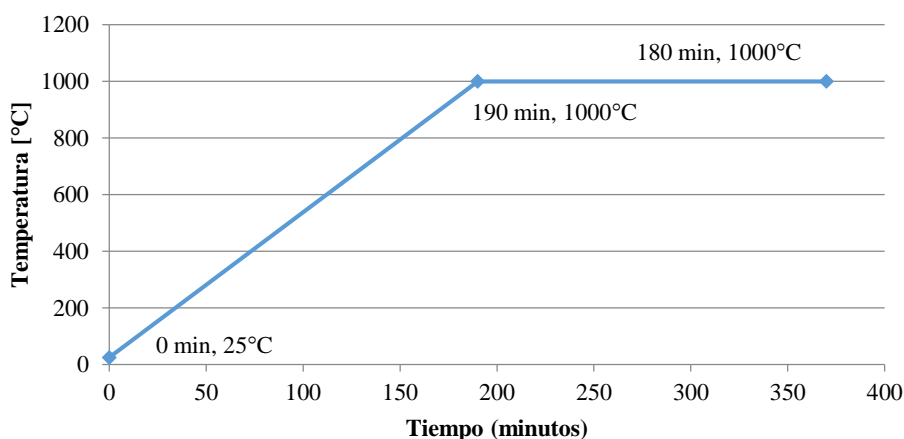


Figura 18. Función rampa de calcinación de la Fase 4.

2.5.1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersa (EDS).

El microscopio electrónico de barrido (MEB) proporciona información sobre la morfología y espectroscopia de energía dispersa (EDS), la composición química de una muestra. Con esta técnica es posible determinar morfología de materiales, cambios de composición, estudio de superficie, capas finas e interfaces, identificación de minerales de pequeño tamaño, determinación de estratos en restauración, entre otros.

El microscopio electrónico de barrido presenta ventajas debido a la utilización de señales que provienen de la interacción de los electrones con los sólidos y que permiten obtener mayor información por ejemplo la orientación cristalina, la composición química del material. El espectrofotómetro de energía dispersa, permite realizar un análisis químico de un material desconocido. Es capaz de hacer una correlación a escala fina entre el análisis químico y la microestructura, dentro de una región menor a 1 μm de diámetro. El equipo que se ocupó es un Microscopio electrónico de barrido de la marca Jeol del modelo JSM 6610 LV, acoplado con una sonda de espectroscopia de dispersión de energía de la marca, OXFORD INSTRUMENTS modelo INCAX-act (Figura 19).



Figura 19. Equipo de microscopía electrónica de barrido y de espectroscopia de energía dispersa.

2.5.2. Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X, es una de las técnicas físicas más aplicadas en la caracterización de materiales. Esta técnica permite determinar la cristalinidad, el porcentaje de las fases cristalinas, el estado de agregación y el tamaño de cristal. Los rayos X interactúan con la materia a través de los electrones que la forman y que se están moviendo a velocidades mucho menores que las de la luz. Cuando la radiación electromagnética X alcanza un electrón cargado este se convierte en fuente de radiación electromagnética secundaria dispersa (52)

En este trabajo se pulverizó la muestra en un mortero para después incorporarlo en un porta muestra de plástico, esta técnica se realizó con la muestra de sedimento seco y el sedimento

con tratamiento térmico a 1000°C. El equipo que se ocupó en el presente proyecto es de la marca BRUKER modelo D8 Discover (Figura 20).



Figura 20. Difractómetro de rayos x.

3. Capítulo. Resultados y Discusión

Se caracterizó el lodo sedimentado recolectado de un tanque de gasolina Premium, por medio de análisis FTIR, TGA/DSC, DRX, SEM e ICP de acuerdo a la metodología establecida en el capítulo anterior. Se muestran los resultados obtenidos y posteriormente se realiza la discusión de los mismos, estos están ordenados por fase, de uno a cuatro. Se llevó a cabo una evaluación energética del lodo sedimentado, a partir de lo anterior se realiza una propuesta de aprovechamiento, considerando las características del residuo.

3.1. Caracterización de los lodos sedimentados.

3.1.1. Separación de fases por centrifugación.

Después que la muestra de lodo sedimentado fue recolectada del tanque, se sometió al proceso de centrifugación como se describe en la metodología, se observó que después de este procedimiento se obtuvieron 4 fases, esto se puede apreciar en la Figura 21.

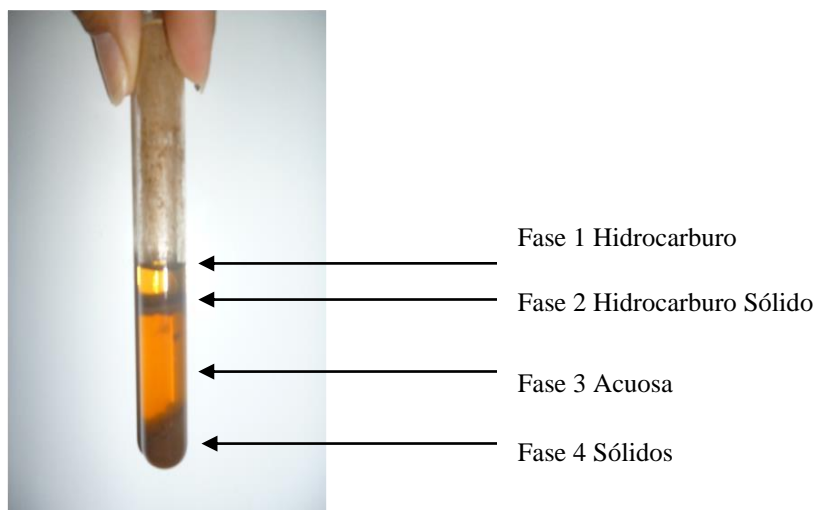


Figura 21. Fases obtenidas de la muestra de lodos sedimentados después de la centrifugación.

Las fases se separaron y se analizaron de forma independiente, a continuación se mostraran los resultados por fase.

3.1.2. Resultados de caracterización de la Fase 1.

3.1.2.1. Caracterización por FTIR

En la Figura 22, se muestra el espectro de FTIR de la Fase 1. Esta fase presenta una banda del grupo funcional de CH₃ en el rango de 2,955.6; 2,932.2; 1,465.4 y 1,371.6 cm⁻¹, también se encontraron bandas de CH₂ en los rangos 2,861.8 cm⁻¹, además de C=C en el rango 1,606.3 cm⁻¹, y de C-O-C en la banda de 1,031.3 cm⁻¹.

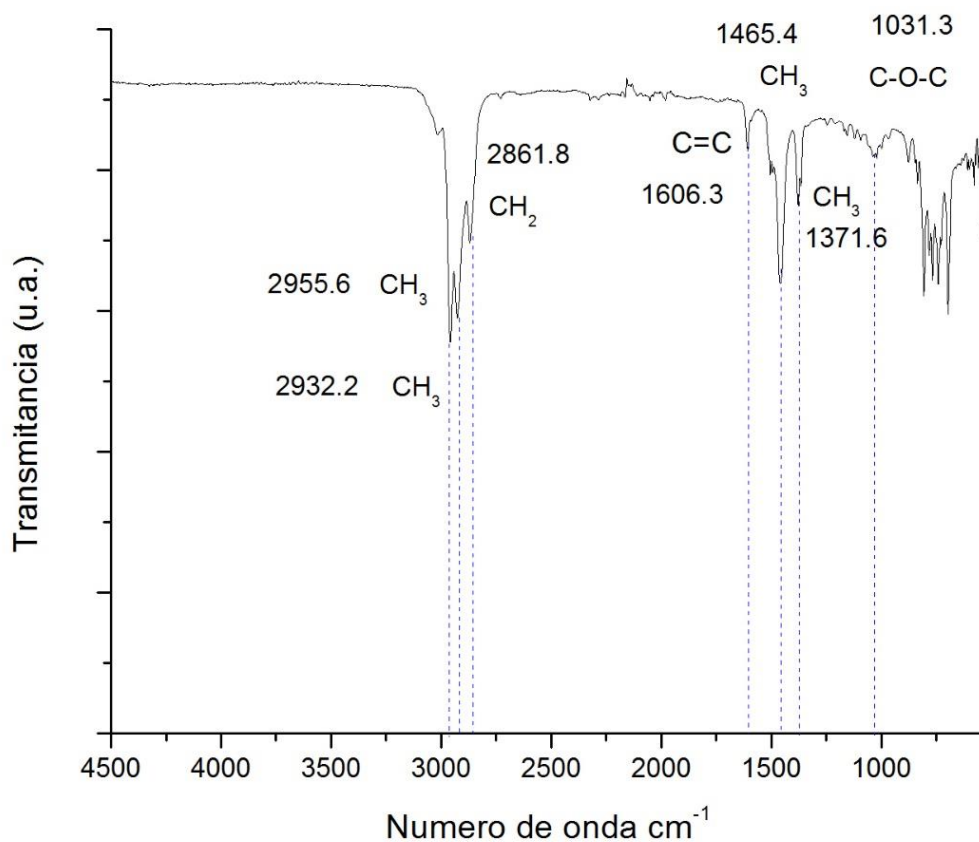


Figura 22. Análisis de FTIR de la Fase 1.

3.1.3. Resultados de la caracterización de la Fase 2.

3.1.3.1. Caracterización por FTIR

La Figura 23, es el resultado del análisis de FTIR para la fase 2, se puede apreciar que en el rango 3,684.9 a 3,145.2 cm⁻¹ se presenta una banda ancha característica de los grupos

funcionales de OH, en las bandas 3,016.1; 2,957.4; 2,922.2 y 701.9 cm^{-1} se encontraron las bandas de CH; se observa la presencia de C=C en la banda de 1,534.9 cm^{-1} , de CH_2 en la banda 1,452.8 cm^{-1} ; además se encuentra presente la banda CH_3 en el rango de 1,382.4 cm^{-1} .

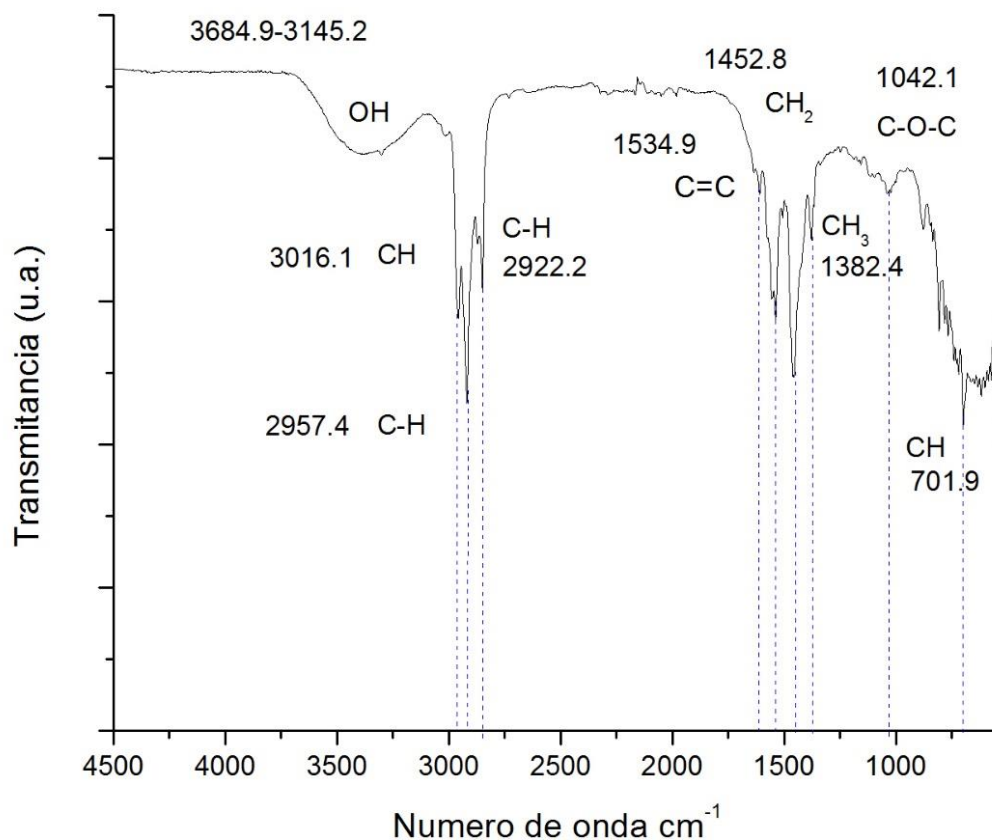


Figura 23. Análisis de FTIR para la Fase 2.

3.1.3.2. Caracterización por FTIR a diferentes temperaturas.

La Figura 24 muestra los espectros de FTIR obtenidos a diferentes temperaturas, (desde temperatura ambiente hasta 500°C) utilizando una celda de reacción. En esta figura se pueden observar las principales bandas de absorción correspondientes a hidrocarburos (CH) las cuales están localizadas 3,016.1; 2,957.4; 2,922.2 y 701.9 cm^{-1} así como la banda correspondiente al agua (OH) en el rango 3,684.9 a 3,145.2 cm^{-1} . Se puede observar que estas bandas disminuyen de intensidad conforme aumenta la temperatura.

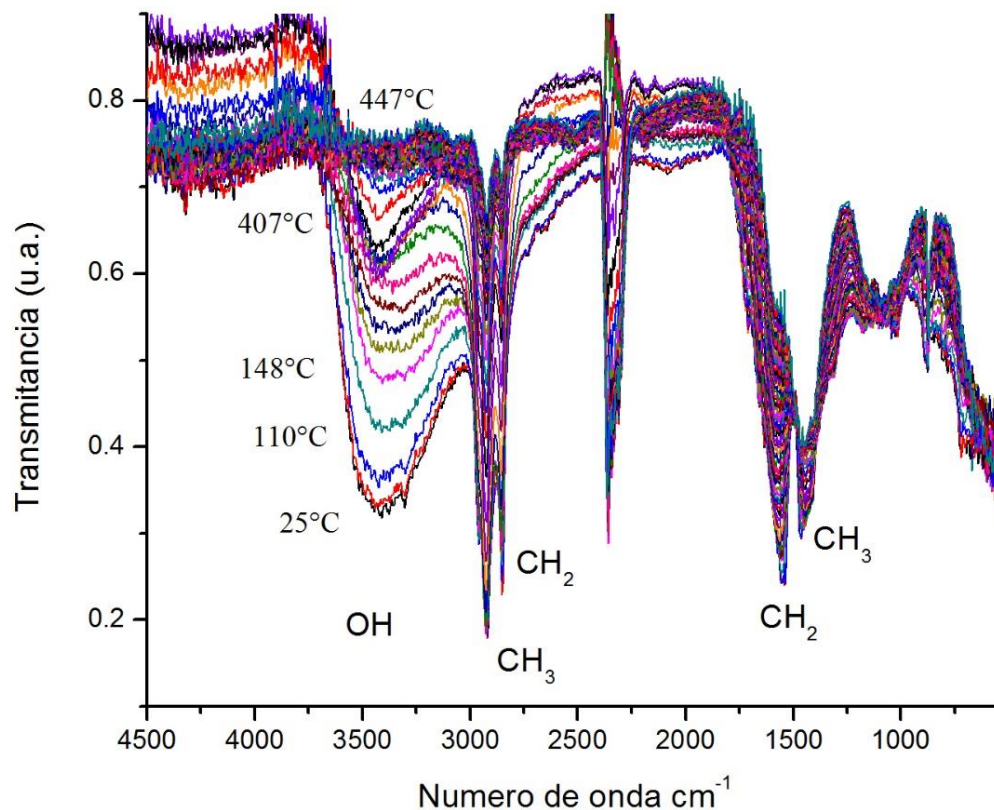


Figura 24. Análisis de FTIR para la Fase 2 con respecto a la temperatura.

3.1.3.3. Caracterización por TGA/DSC

El resultado correspondiente a la prueba TGA/DSC se muestra en la Figura 25. En la gráfica se observa que la muestra tiene dos pérdidas de peso, la primera pérdida de peso corresponde a una masa residual de 41% a una temperatura de 148°C, mientras que la segunda pérdida de peso fue de 21.5% de masa residual a una temperatura de 481°C. En la curva DSC se observan transiciones endotérmicas y exotérmicas asociadas a las pérdidas de peso. Se observa una transición endotérmica aproximadamente por arriba de los 100°C asociada a la primera pérdida de peso de la muestra, se observan transiciones exotérmicas aproximadamente a 200 y 450°C también asociadas a pérdida de peso, se observa una transición exotérmica de gran magnitud en el rango de 749 a 1400°C. Para finalizar el análisis hubo una reducción a 19.5% de su masa en el rango de temperaturas de 749 a 1400°C,

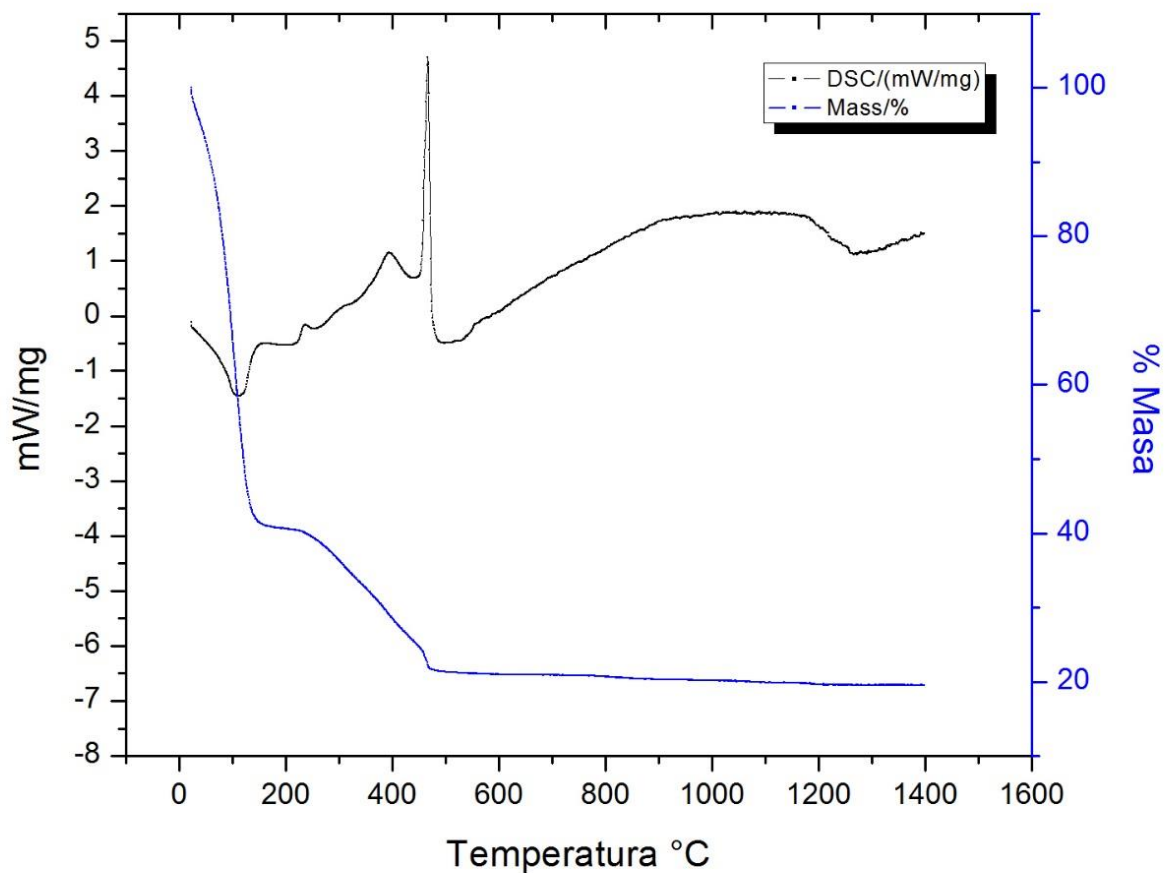


Figura 25. Análisis de TGA/DSC para la Fase 2 utilizando atmosfera de aire.

3.1.4. Resultado de la caracterización de la Fase 3

3.1.4.1. Caracterización por FTIR de la Fase 3.

La fase 3, reveló la presencia del grupo funcional OH en el análisis de FTIR que se puede apreciar en la Figura 26, este grupo funcional es el que se encuentra en el agua.

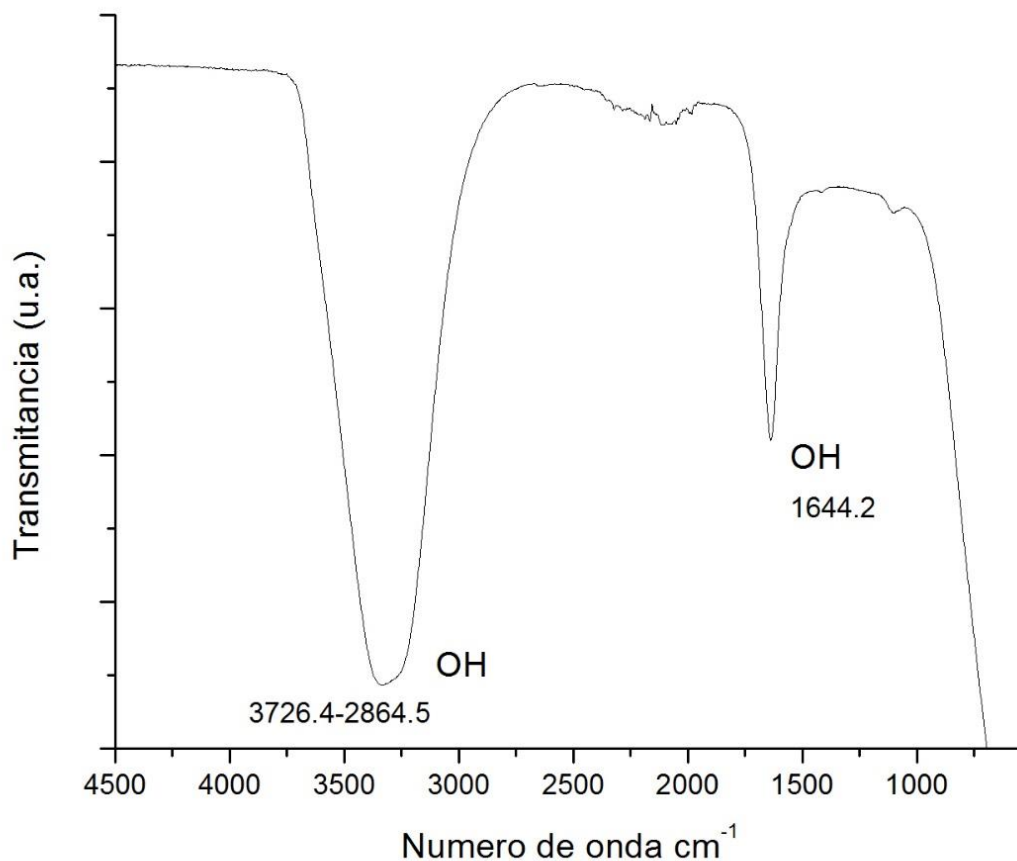


Figura 26. Análisis de FTIR para la Fase 3.

3.1.4.2. Determinación de metales

Se complementó dicho resultado con un análisis de ICP, que detectó la presencia de los siguientes metales que se observan en la Tabla 6.

Tabla 6. Metales presentes en el análisis de ICP de la Fase 3.

Elemento	Resultados (mg/L)
Aluminio	<3.003
Fósforo	<1.003
Silicio	1.244

Sodio	2674.266
Magnesio	94.7
Calcio	123.846
Potasio	105.668
Azufre	400.925
Molibdeno	0.07
Cromo	0.037
Níquel	0.754
Manganeso	12.577
Vanadio	0.025
Cobre	0.068
Fierro	60.81

3.1.5. Resultados de la caracterización de la Fase 4.

3.1.5.1. Caracterización por FTIR

Se observa en la ver Figura 27, la presencia bandas del grupos funcionales OH en el rango de 3,693 a 3,013.4 cm^{-1} ; de CH a 2,958.3 cm^{-1} , bandas de CH_2 en 2,852.7 y 1,550.3 cm^{-1} ; además de bandas de CH_3 en 2,911.4 y 1,456.47 cm^{-1} ; se observa que existen bandas en 1,632 cm^{-1} de C=C y de C-O-C en 1,456.41 cm^{-1} .

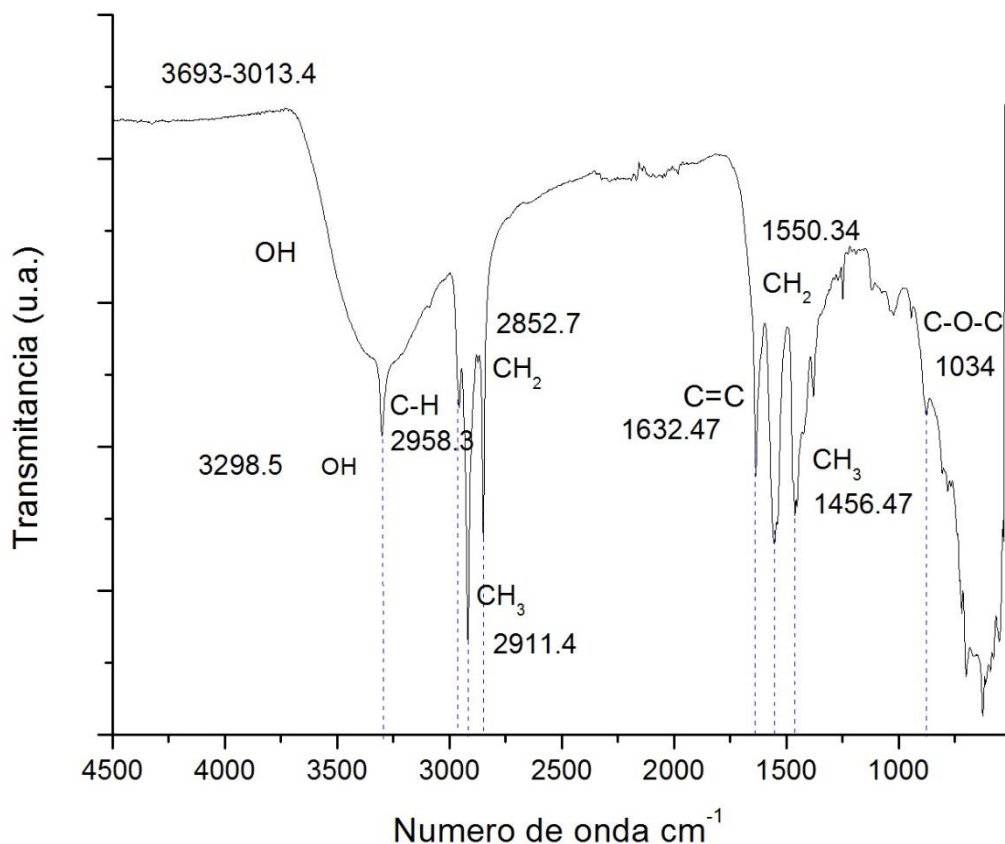


Figura 27. Espectro FTIR de la Fase 4.

3.1.5.2. Caracterización por TGA/DSC

En la Figura 28, se aprecian los resultados del análisis de TGA/DSC. En la gráfica se observa que la curva TGA tiene 3 pérdidas de peso, en la primer pérdida de peso corresponde a una masa residual de 51%, a una temperatura de 103°C; esta masa se mantiene de esta temperatura a 253.78°C posteriormente ocurre la segunda pérdida de peso con una masa residual de 35% a una temperatura de 521.62°C; la curva TGA desciende indicando la tercer pérdida de peso correspondiente a una masa residual de 33% a la temperatura de 1400°C. Por otra parte en la gráfica DSC se observan transiciones endotérmicas y exotérmicas, durante la primer etapa se observa una transición endotérmica hasta la temperatura de 253.78 y coincide con la primer pérdida de peso, durante la segunda etapa de pérdida de peso se observa una transición exotérmica en el grafico DSC a la temperatura de 521.62; en el rango de temperatura de 253.78 °C a 521.62 °C se observó en la curva DSC variaciones de energía

exotérmicas y endotérmicas. Finalmente la etapa final se observó una gran transición exotérmica de 521.62°C a la temperatura 1400°C.

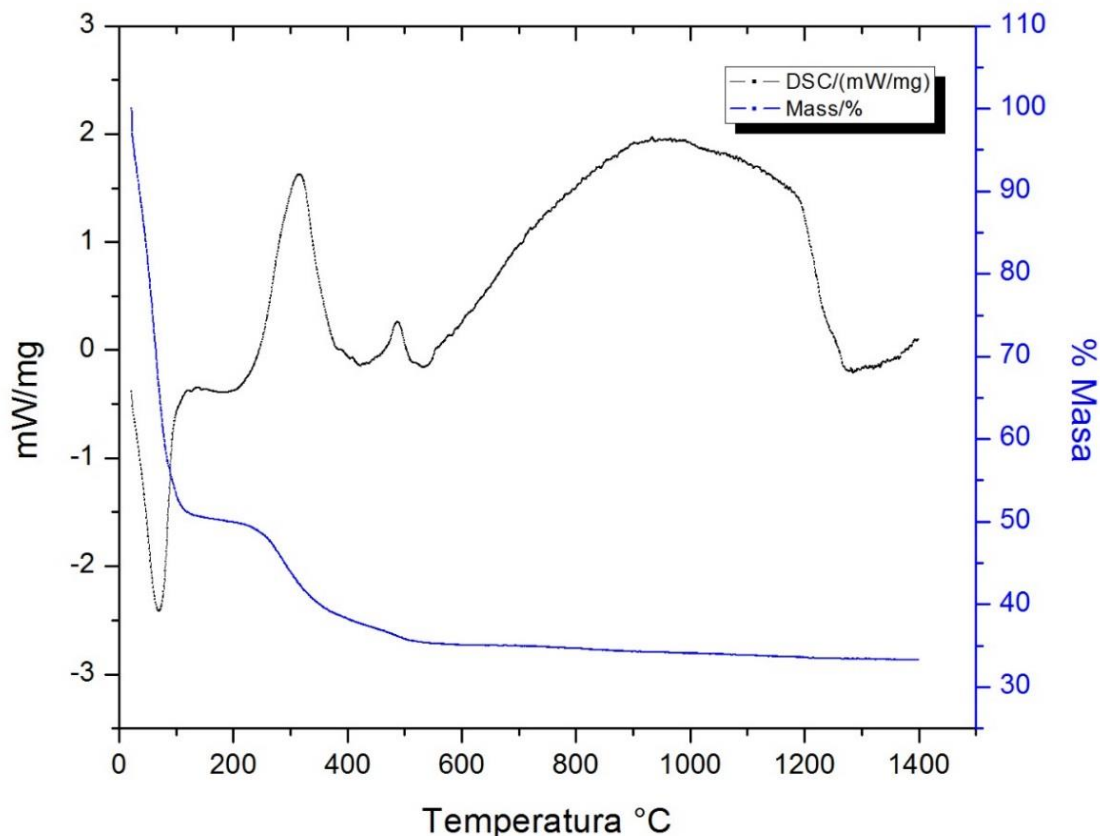


Figura 28. Análisis de TGA/DSC de la Fase 4 utilizando atmósfera de aire.

3.1.5.3. Tratamiento térmico de la Fase 4 a de 120°C

3.1.5.3.1. Caracterización por FTIR a diferentes temperaturas.

Se aprecia en la Figura 29, los espectros de FTIR obtenidos a diferentes temperaturas, utilizando una celda de reacción. Se puede apreciar las principales bandas de absorción que corresponden a hidrocarburos, dichas bandas están localizados en grupos de CH a 2,958.3 cm^{-1} , de CH_2 en 2,852.7 y 1,550.3 cm^{-1} ; también de CH_3 en 2,911.4 y 1,456.47 cm^{-1} , se observa una disminución en la intensidad de las bandas conforme aumenta la temperatura, a 469°C estas han dejado de manifestarse; así también se observan bandas correspondientes al

agua que encuentran en el rango de $3,693$ a $3,013.4$ cm^{-1} , se observa una disminución en la intensidad de la banda OH dejando de manifestarse a la temperatura de 418°C .

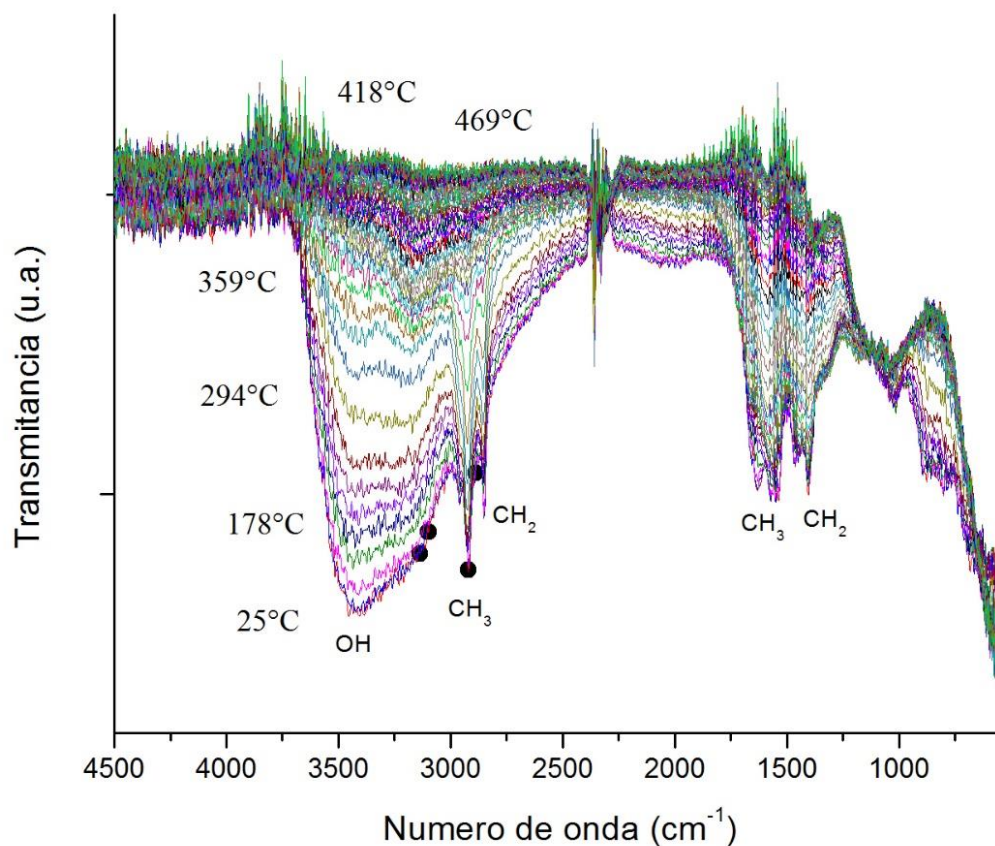


Figura 29. Análisis de FTIR a diferentes temperaturas para la Fase 4.

3.1.5.3.2. Caracterización por DRX

En la Figura 30 se observa el difractograma de la fase 4 después del tratamiento térmico de la muestra a 120°C . En el difractograma se observan los máximos de difracción en los siguientes ángulos 2θ para la fase goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$): 17.9 , 21.26 , 26.4 , 33.13 , 34.72 , 36.67 , 38.97 , 40.04 , 54.2 y 57.39 . También máximos de difracción en los ángulos 11.79 , 16.75 , 26.67 , 33.93 , 35.17 , 55.89 y 61.74 en el eje 2θ y que corresponden a la akaganeita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_8\text{Cl}_{11.35}$). Estas fases corresponden a oxihidroxidos de hierro.

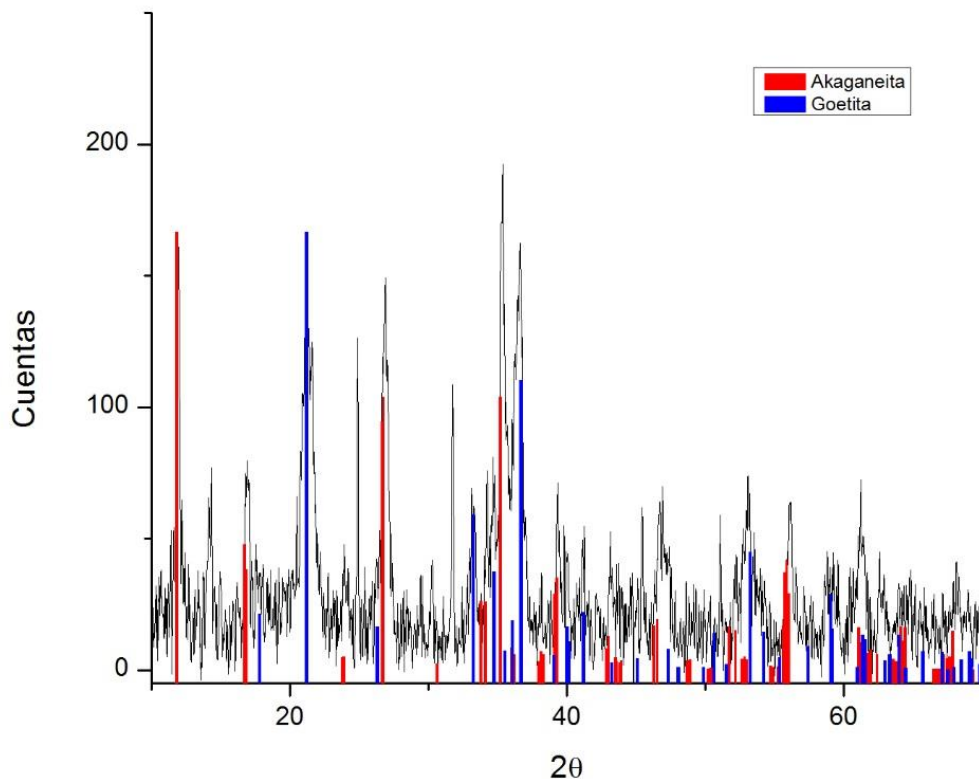
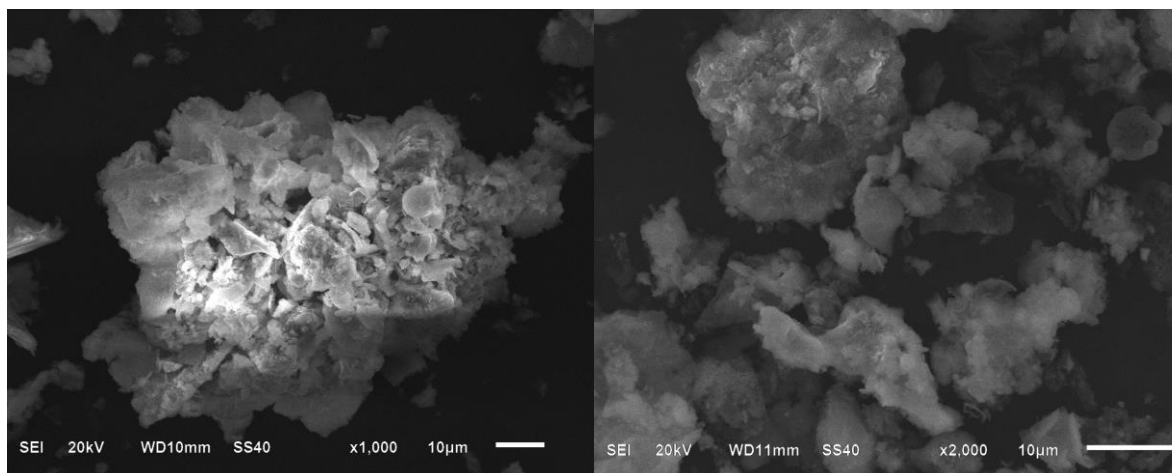


Figura 30. Difractograma de la Fase 4 después del tratamiento térmico a 120 °C.

3.1.5.3.3. Caracterización por SEM/EDS

En la Figura 31, se muestra la imagen MEB después del tratamiento térmico de la muestra a 120°C, la micrografía (a) fue tomada a 1000x, la micrografía (b) a 2000x, se observaron partículas de forma irregular, hechas por aglomerados de partículas submicrométricas de morfología laminar.



Micrografía (a)

Micrografía (b)

Figura 31. Microscopía electrónica de barrido para la Fase 4.

La Tabla 7, presenta el análisis químico elemental obtenido del sedimento formado en el tanque TV-2 de 55 000 bls. Se realizó por triplicado obteniendo un promedio. Los elementos con mayor presencia fueron el carbono (45.81%), oxígeno (27.70%) y hierro (16.07%).

Tabla 7. Análisis químico elemental de la Fase 4 después del tratamiento térmico a 120°C

Elemento	Peso %	Peso %	Peso %	Promedio
C	40.6	44.93	51.89	45.81
O	33.67	24.88	24.82	27.79
Na	0.98	3.14	1.34	1.82
Mg	0	0.5	0.34	0.28
Si	0.31	0.39	0	0.23
S	0.57	0.93	0.27	0.59
Cl	1.63	4.64	1.99	2.75
Ca	2.92	4.19	6.49	4.53
Mn	0.15	0.21	0	0.12

Fe	19.16	16.19	12.85	16.07
Total	100	100	100	99.99

Este análisis se encuentra representado por la Figura 32, los elementos, sodio, magnesio, sílice, azufre, cloro, calcio y manganeso se encuentran en una proporción menor al 5 %.

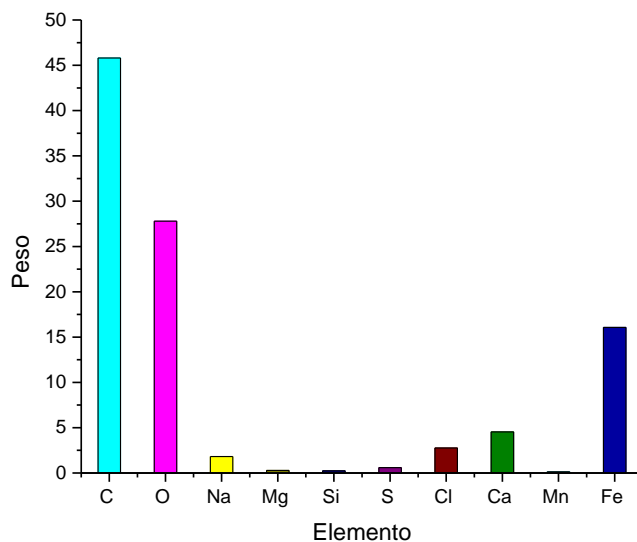


Figura 32. Gráfico porcentual del análisis químico elemental a la Fase 4 después del tratamiento térmico a 120°C.

3.1.5.3.4. Caracterización por DRX

En la Figura 33, se observa el difractograma de la fase 4 después del segundo tratamiento térmico de la muestra a 1000°C. Se observan los máximos de difracción en los ángulos siguientes 24.14, 33.17, 36.65, 39.19, 40.79, 43.62, 49.46, 54.07, 56.19 y 57.61 en el eje 2theta para la fase hematita. Además se observan máximos de difracción en los ángulos 18.35, 24.01, 24.19, 30.04, 33.05, 35.35, 41.02, 43.14, 49.34, 56.96, 57.67 y 62.8, en el eje 2theta que corresponden a la magnetita.

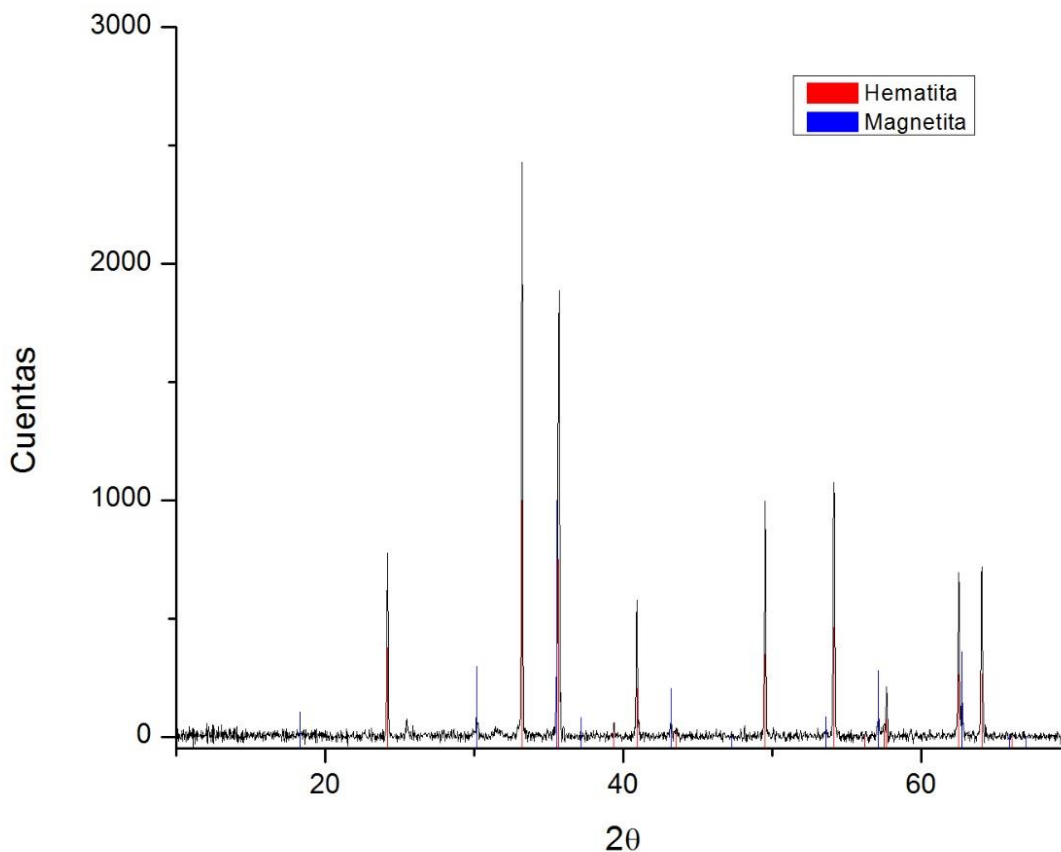
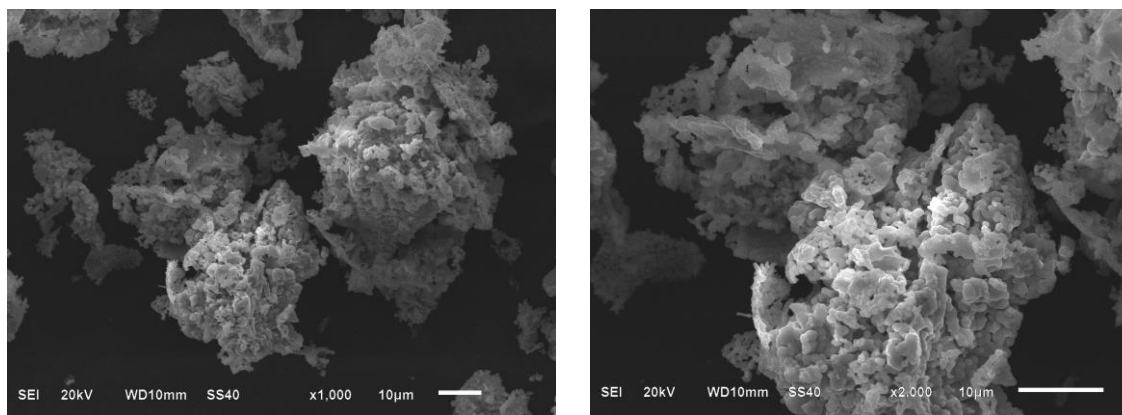


Figura 33. Difractograma de la fase 4 al tratamiento térmico de 1000 °C.

3.1.5.3.5. Caracterización por SEM/EDS

Se realizaron micrografías las cuales se observan en la Figura 34, la micrografía (a) fue tomada a 1000x y la micrografía (b) a 2000x. Se observan partículas amorfas.



Micrografía (a)

Micrografía (b)

Figura 34. Microscopía electrónica de barrido a la Fase 4 después del segundo tratamiento térmico.

El análisis químico elemental tomo 3 zonas de la muestra y se obtuvo un promedio del resultado de las 3 zonas. En la Tabla 8, se aprecian los porcentajes obtenidos de los elementos presentes en la muestra.

Tabla 8. Análisis químico elemental de la Fase 4 después del tratamiento de 1000 °C.

Elemento	Peso %	Peso %	Peso %	Promedio
O	33.81	31.7	33.95	33.15
Na	0.49	0	0	0.16
Al	0.35	0	0	0.12
Si	1.03	0.95	1.22	1.07
S	0.87	0.69	0.41	0.66
Ca	4.71	4.07	4.35	4.38
Mn	0.8	0.68	0.84	0.77
Fe	57.93	61.91	58.66	59.50
Mg	0	0	0.57	0.19
Total	100	100	100	100.00

La Tabla 8, está representada en la Figura 35, y se observa la ausencia del elemento carbono después de la calcinación, y el incremento de la presencia de hierro. Además se encuentran presentes los elementos, sodio (0.16%), aluminio (0.12%), sílice (1.07%), azufre (0.66%), calcio (4.38%), manganeso (0.77%) y magnesio (0.19%), todas estas forman una proporción de 7.35 %.

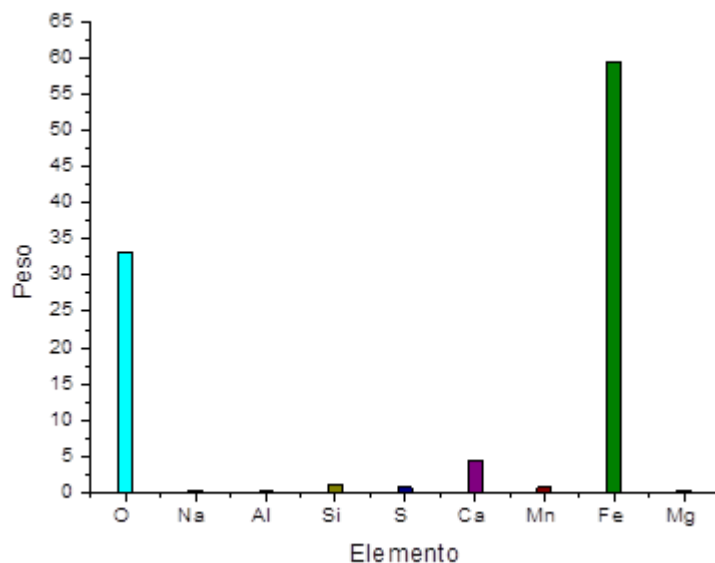


Figura 35. Análisis químico elemental de la Fase 4 después del tratamiento térmico de 1000 °C.

3.2. Discusión de Resultados.

Considerando la proporción de las fases después de la centrifugación. Se obtuvo un porcentaje en peso de la cantidad presente de cada fase. En la Figura 36, se observa que hay mayor presencia de la fase 3, y continuación la fase 4, la fase 1 y finalmente la fase 2 que es la que se encuentra en menor proporción. La fase 1 corresponde a un hidrocarburo líquido, la fase 2 a un hidrocarburo sólido, la fase 3 es acuosa y la fase 4 son óxidos de hierro.

Proporción en peso

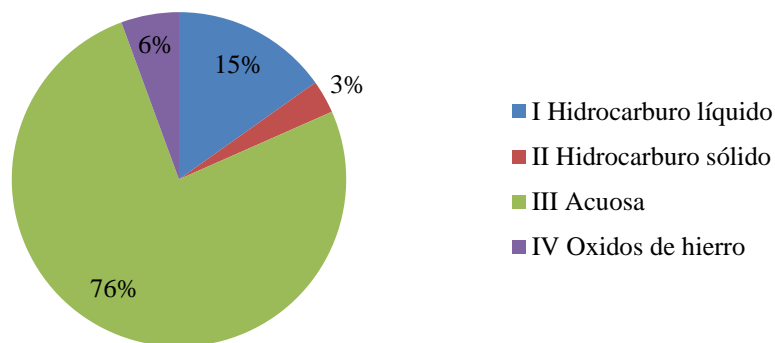


Figura 36. Composición del lodo sedimentado.

Realizando una comparación de los espectros de FTIR de gasolina Premium, magna y diésel con la fase 1, se observa que existe similitud en los diferentes espectros, corroborando así que la fase 1 es un hidrocarburo; teniendo en cuenta que la muestra fue tomada de sedimento formado en un tanque de gasolina Premium, esta fase 1 correspondería al de la gasolina Premium. Sin embargo el espectro de FTIR la gasolina Premium presenta una diferencia en la bandas 1,199.08 y 1,083.57 cm^{-1} , ya que estas bandas no se encuentran en la fase 1, gasolina Magna y Diésel, como se observa en la Figura 37. Sin embargo la fase 1 tiene similitud con el espectro de la gasolina magna, con la única diferencia correspondiente a los óxidos.

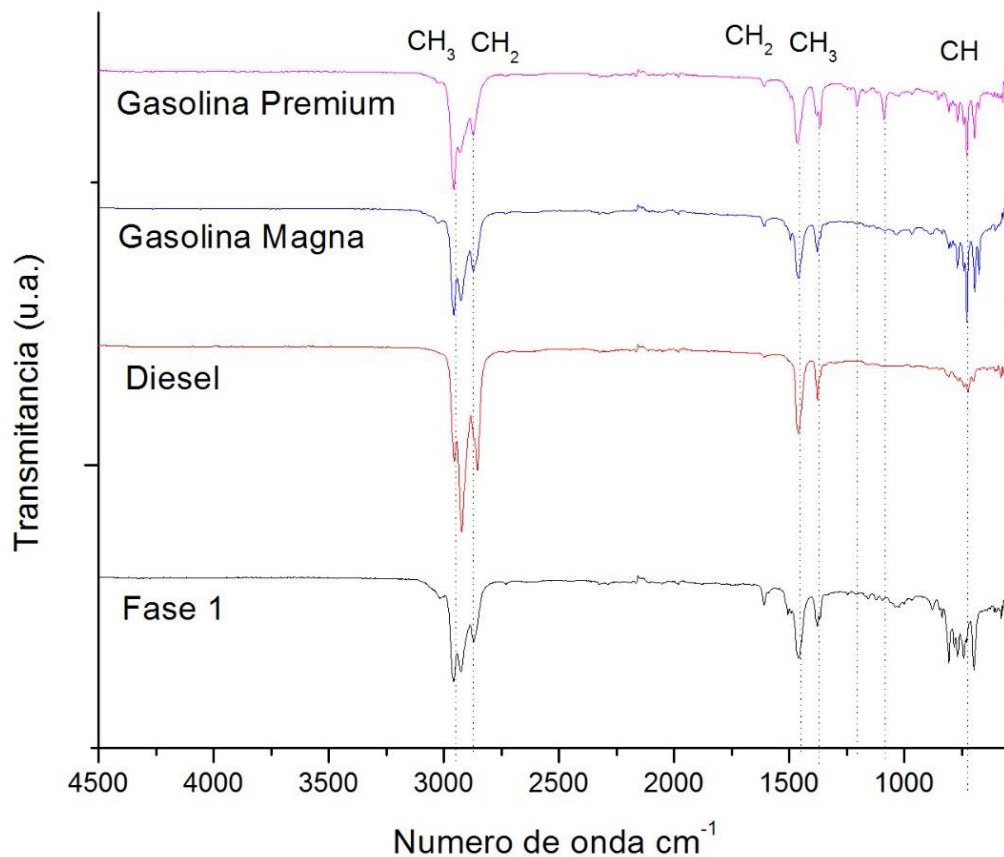


Figura 37. FTIR comparativo de la Fase 1 con gasolinas Premium, Magna y Diésel.

Discusión de FTIR a diferentes temperaturas y TGA/DSC

En la Figura 38 se observa en el TGA que la primera pérdida de peso ocurre de temperatura ambiente a los 148°C, en el análisis de FTIR a esta temperatura se observa que existe una disminución en la intensidad de las bandas de los grupos funcionales de OH y de grupos correspondientes a hidrocarburos (CH₃, CH₂, CH). El análisis de FTIR finalizó a la temperatura de 500°C sin observarse la desorción de los grupos funcionales de OH y de hidrocarburos, mientras que el DSC indica que después de 481°C deja de ocurrir pérdida de peso.

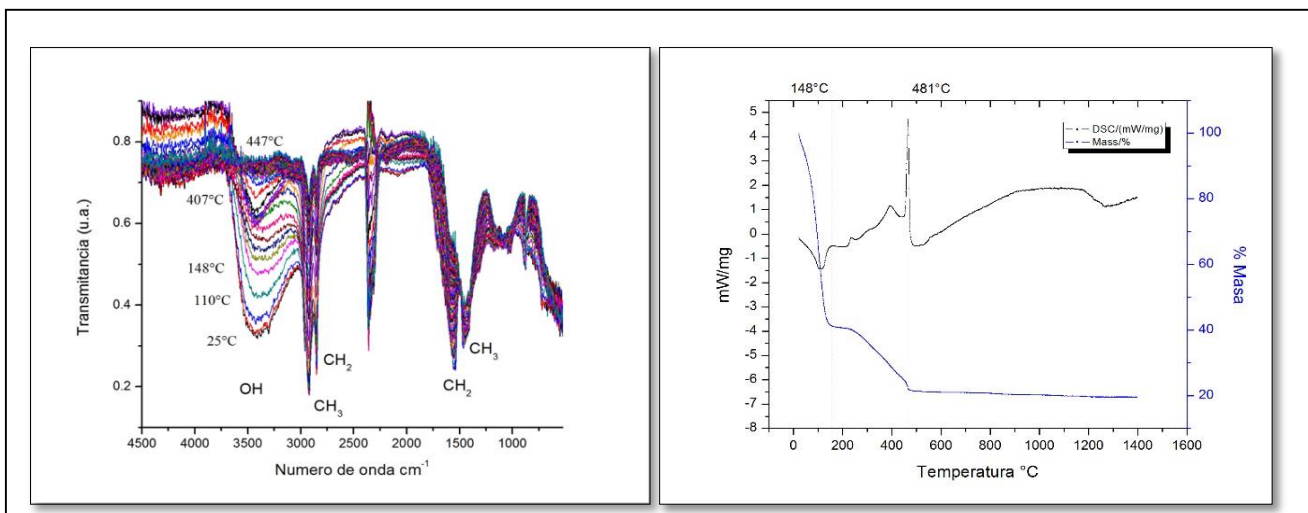


Figura 38. Comparación de los espectros de FTIR a diferentes temperaturas y TGA de la fase 2

En la Figura 39, se observa que el análisis de FTIR existe la desorción de los grupos funcionales de OH a 418°C y los correspondientes a hidrocarburos a la temperatura de 469°C.

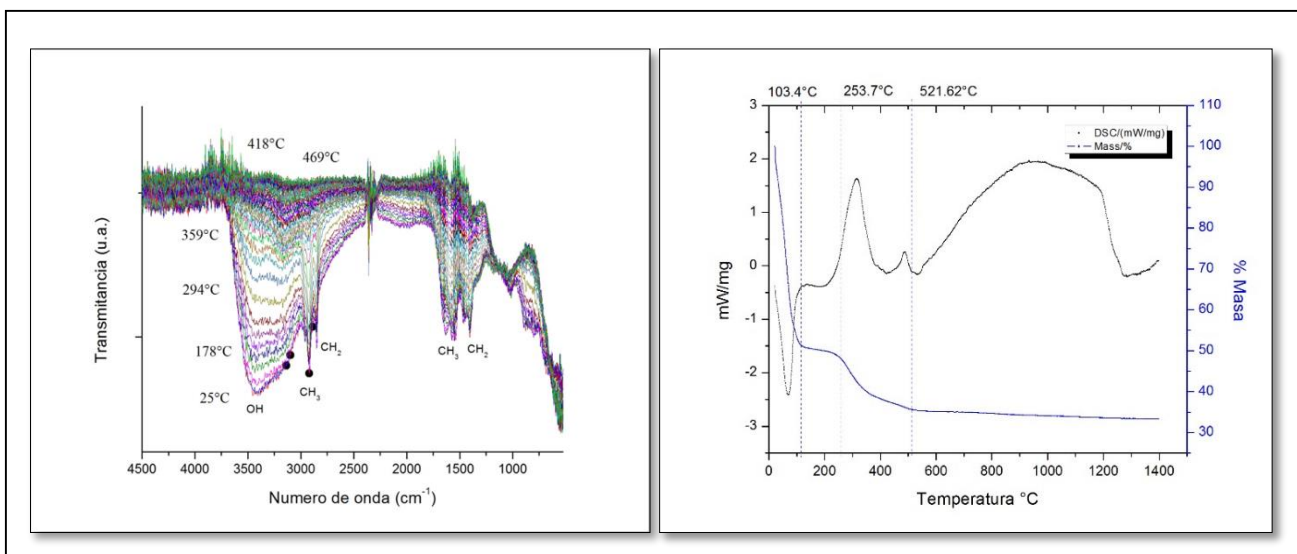


Figura 39. Comparación de los espectros de FTIR a diferentes temperaturas y TGA de la Fase 4.

Estas temperaturas de desorción corresponden a las registradas en el análisis de TGA/DSC donde a partir de los 521°C se observa la etapa final de pérdida de peso. En el análisis de TGA se observa pérdida de peso constante a los 103.4 °C, y variaciones de energía en la curva DSC en la que se aprecia un incremento, observándose una transición exotérmica que ocurre a la temperatura de 253.7°C y decrece, este fenómeno es debido a los puntos de

temperatura de ignición que necesita la materia para desprender energía, de esta manera la muestra requiere energía para realizar la combustión.

Estos gráficos nos dan información sobre la temperatura que se habría que alcanzar si la disposición final del lodo sedimentado estuviese relacionada con un tratamiento térmico y/o una incineración de los residuos

Discusión de DRX de la fase 4 a 120 y 1000°C

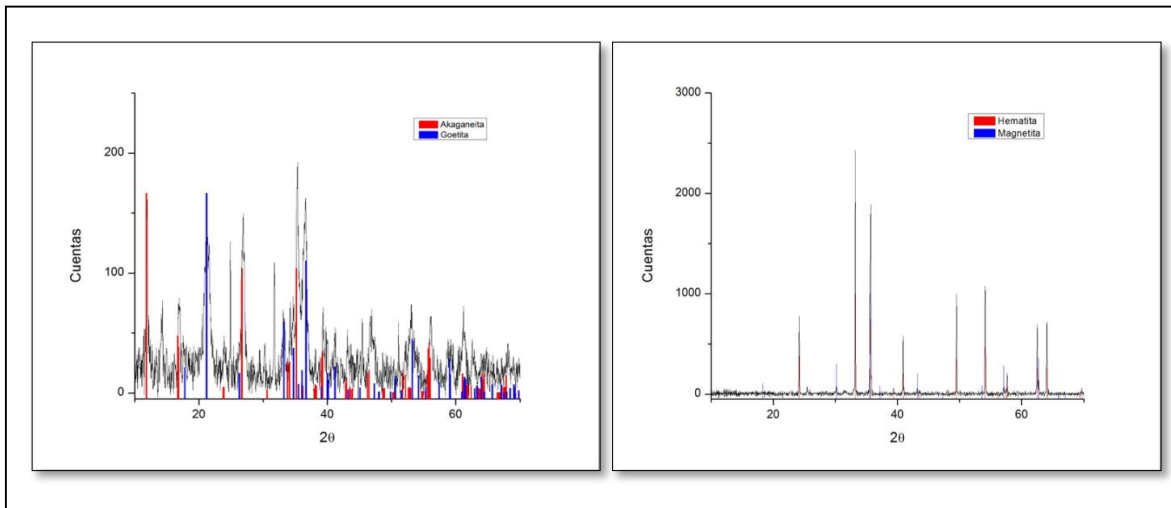


Figura 40. Comparación de los DRX de las muestras con tratamiento térmico de 120 y 1000°C.

El estudio comparativo del análisis DRX de la Figura 40, se aprecia la presencia de las fases cristalinas de akaganeita y goetita en el lodo sedimentado después del tratamiento térmico de 120°C, de acuerdo a la literatura se sabe que son óxidos de hierro hidratado. La hematita fue encontrada en la muestra después del segundo tratamiento térmico a 1000°C en el cual se obtuvieron cenizas de la muestra, además se encontró la fase cristalina de la magnetita. La akaganeita se transforma en hematita a una temperatura entre 290-310°C [28]. Este análisis revela cuales son los elementos finales presentes, si se lleva a cabo un secado a una temperatura menor a 200°C los cuales oxihidroxidos y de acuerdo al análisis de FTIR aún se encuentran compuestos orgánicos. Además los óxidos de hierro son el principal componente si la disposición final del lodo es la incineración.

Discusión de la fase 3

La fase 3 en su espectro de FTIR mostró las características correspondientes al agua, sin embargo el análisis ICP reveló la presencia de metales, estos son aluminio, fósforo, silicio, sodio, magnesio, calcio, potasio, azufre, molibdeno, cromo, níquel, manganeso, vanadio, cobre y fierro. De los cuales el cromo, níquel y cobre se encuentran dentro de los metales pesados, no obstante estos se encuentran dentro de los límites permisibles por la norma mexicana, (53), que regla las descargas en aguas y bienes nacionales. Por otra parte los elementos siguientes están presentes en mg/L a continuación: aluminio, <3.003; silicio, 1.244; sodio, 2,674.266; magnesio, 94.7; calcio, 123.846; potasio, 105.668; azufre, 400.925;

manganeso, 12.577 y hierro, 60.81; por lo que es necesario que esta fase al ser separada del lodo, sea sometida a un tratamiento.

Discusión de contenido energético por TGA/DSC del lodo sedimentado.

Por TGA/DSC para la fase 2, se observa en la Figura 41, que el área bajo la curva indica la cantidad energética desprendida por la muestra en el rango de 290 a 480 °C de 894.4 J/g y de 600 a 1,400 °C, esta fue de 6,491 J/g.

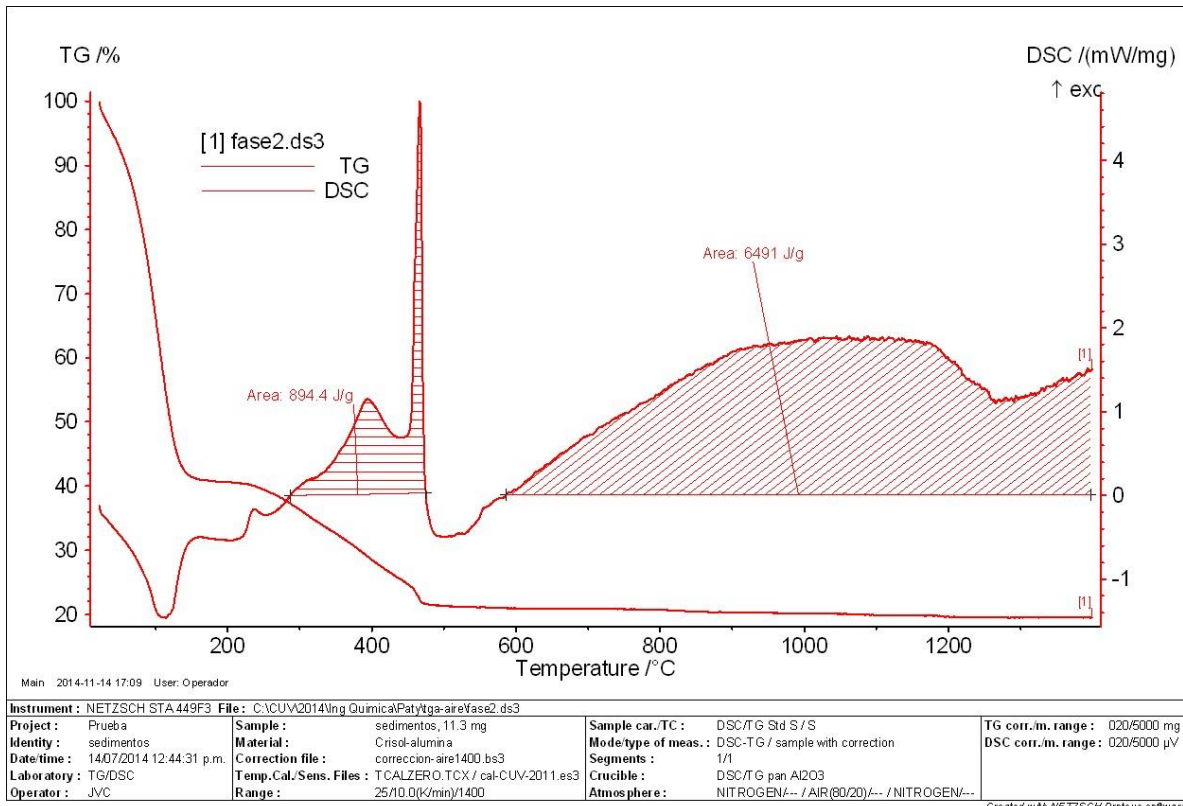


Figura 41. Evaluación energética de análisis DSC de la Fase 2.

La fase 4, como se observa en la Figura 42, muestra el resultado de la cantidad de energía desprendida que se llevó a cabo en el experimento TGA/DSC, el área bajo la curva de DSC representa la cantidad energía desprendida durante el ensayo, esta fue de 703.6 J/g, 29.31 J/g y 5505 J/g. Estas cantidades se sumaron para obtener un valor global energético de la fase 2.

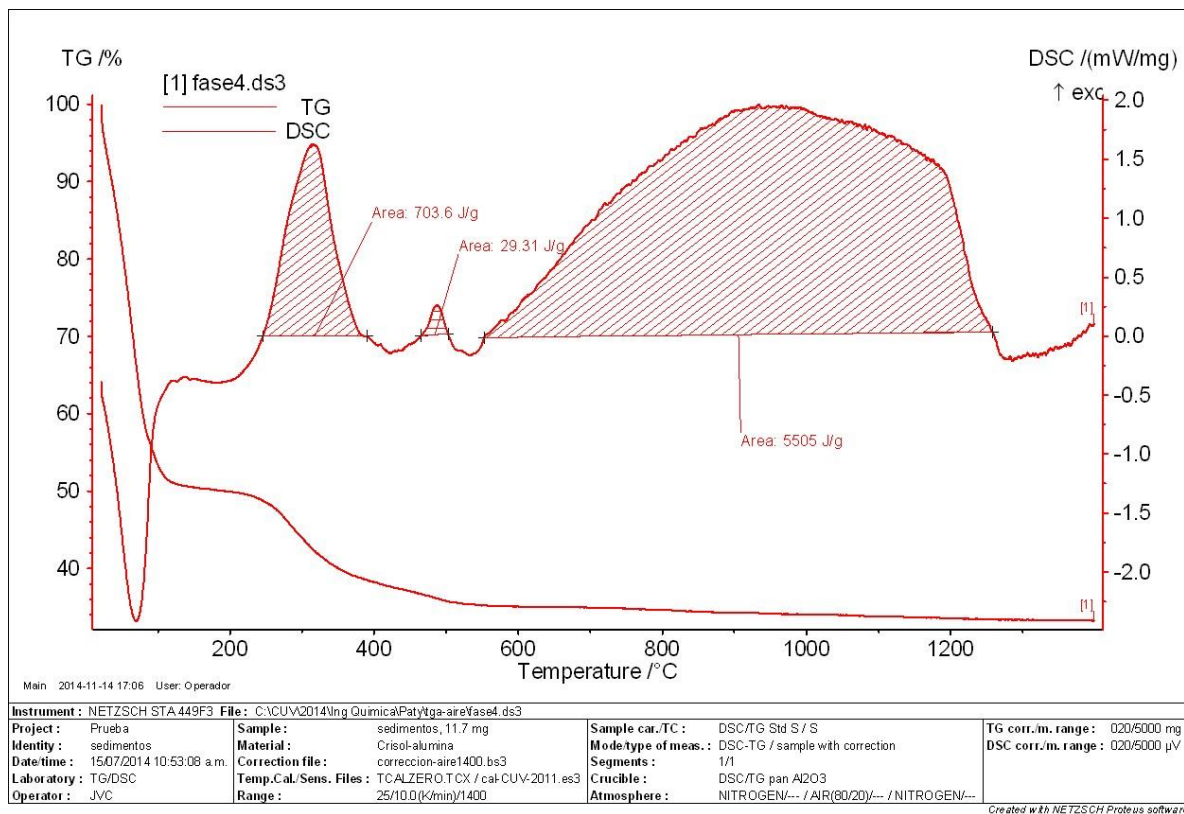


Figura 42. Evaluación energética de la muestra correspondiente a la Fase 4 (sólidos impregnados con hidrocarburos) de los lodos sedimentados empleando análisis DSC.

Evaluación energética del lodo sedimentado

La fase 3, al ser una fase acuosa con metales disueltos no contiene valor energético, por lo que es cero.

En la literatura se sabe que un litro de gasolina tiene una energía entre 32.18 y 34.78 MJ, a su vez un litro de diésel puede contener una energía de 35.86 a 38.65 MJ. Realizando las conversiones correspondientes se puede obtener la cantidad de energía en J/g de la gasolina, y así conocer la energía de la fase 1 (Tabla 9), (54).

Tabla 9. Energía contenida en Gasolina y Diésel, (54).

Combustible	Energía J/g	
Gasolina	42,342.1053	45,763.1579
Diésel	42,188.2353	45,470.5882

Es necesario realizar un ajuste de acuerdo a las proporciones existentes de cada fase, de acuerdo a lo que se observa en la Figura 43.

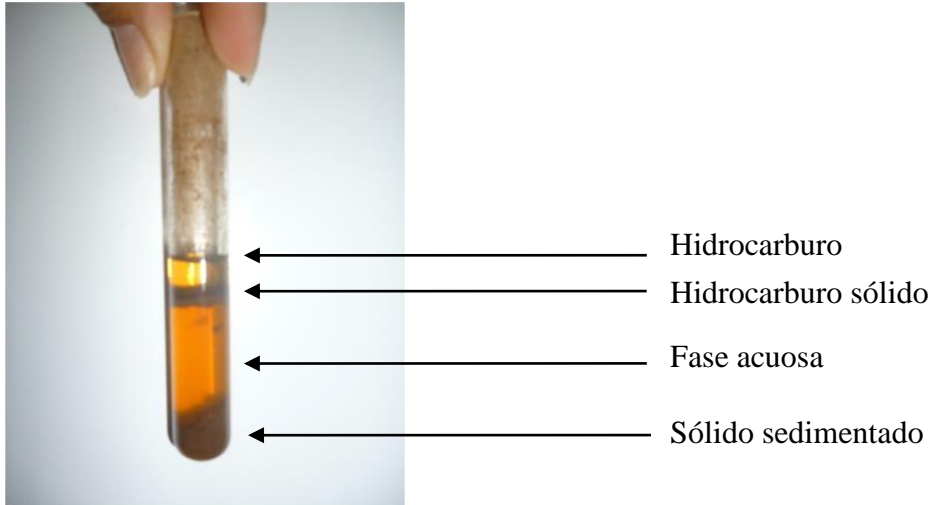


Figura 43. Energía contenida en cada una de las fases.

Realizando un cálculo ponderado se tiene que la cantidad de energía contenida en el sedimento es de 7,023.07 J/g como se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10. Calculo de la cantidad de energía ponderada contenida en el sedimento.

Fase	Energía (J/g)	Proporción en peso (%)	Ponderado
Fase 1	45,763	0.12	5,491.56
Fase 2	7,385.1	0.03	221.553
Fase 3	0	0.64	0
Fase 4	6,237.91	0.21	1,309.96
Energía en el lodo sedimentado			7,023.07 J/g

Propuestas de aprovechamiento

De acuerdo al análisis de los resultados de las diferentes técnicas de caracterización llevadas a cabo en las diferentes fases obtenidas de la muestra original de los lodos sedimentados, se puede observar que la muestra contiene residuos de hidrocarburos con un poder calorífico de 7,023.07 J/g, el cual puede ser aprovechado como un combustible alterno ya es superior a algunos combustibles alternos que se utilizan en la industria cementera. Sin embargo también contiene una gran cantidad de agua (64%), lo cual impide su aplicación directa como combustible, por eso es necesario hacer una evaluación de las diferentes opciones que se tienen para la disposición final de este material y seleccionar la mejor alternativa tomando en cuenta el impacto ambiental y optimización de costo-beneficio. Con base a los resultados expuestos se proponen principalmente dos alternativas para la disposición final de los lodos sedimentados.

3.2.1. Propuesta de aprovechamiento para uso como combustible alterno

Se hizo una revisión y se encontró que la industria cementera ha utilizado distintos combustibles fósiles, como carbón, coque de petróleo, fueloil y gas natural. Pero en la actualidad esta industria se ha abierto a la variedad del uso de otros combustibles que son considerados desechos (55).

La industria cementera utiliza todo tipo de residuos en la generación de su producto, entre ellos se enlistan, aceites y solventes usados, fondos de columnas de destilación, pinturas, thiners, barnices, hidrocarburos contaminados, grasas, ceras, barros orgánicos, barros de refinería, recortes de perforación, sólidos contaminados, suelos contaminados, resinas, textiles, cuero, caucho, madera, plásticos, papel y llantas. En la Tabla 11, se enlistan algunos de los combustibles usados en las cementeras, de los cuales se encontraron datos de la cantidad de energía contenida en ellos, (56). Las cenizas volantes y los neumáticos son los más utilizados.

Tabla 11. Valor energético de combustibles, (57).

Combustible	Valor energético J/g
Mínimo requerido en la industria cementera	6,250
Lodo sedimentado	7,401.3
Lodos de aguas residuales	8,300
Neumáticos	37,177

Carbón mineral 29,288

Petróleo crudo 41,840

Alcohol etílico 27,196

Madera húmeda 10,176

El lodo sedimentado del tanque de gasolina Premium tiene un potencial energético mayor al requerido por la industria cementera, por lo que se propone que los lodos sedimentados sean utilizados como un combustible de bajo rendimiento por su alto contenido de agua, también se propone que el lodo sedimentado se someta a una reformulación para disminuir la cantidad de agua presente y así incrementar su valor energético.

Evaluación económica del lodo sedimentado como combustible.

Por otra parte debe evaluarse su valor económico de acuerdo a su valor energético. En la Tabla 12, se realizaron las conversiones necesarias para obtener las unidades en pesos mexicanos de acuerdo al valor de venta del diésel, ya que este tiene un valor energético menor a de las gasolinas magnas y Premium, se seleccionó por la similitud en el espectro de FTIR.

Tabla 12. Estimación del valor económico del lodo sedimentado.

Lodo sedimentado		
Densidad del lodo	1.03	g/ml
Energía del lodo sedimentado	7,023.07	J/g
Energía	7,198,791.41	J/L
Diésel		
Densidad del diésel	832.00	g/L
Energía del diésel	43,829.41	J/g
Energía	36,466,070.60	J/L
Energía del lodo con respecto al diésel	19	%
Precio del diésel	\$14.20	L
Costo del valor energético del lodo con respecto al diésel	\$2.80	L
Lodos recolectados del tanque TV-2	62.00	Bls
1 barril = 159 L		
Lodos recolectados del tanque TV-2 en litros	9,858.00	L
Recuperable del tanque TV-2 en MXN	\$27,634.26	

En base a la tabla anterior se estimó que el costo recuperable de lodo sedimentado del tanque TV-2 de 55 mil barriles, es de \$27,634.26 MXN. Para ello se llevó a cabo una relación entre el valor energético del lodo sedimentado y el diésel, así se obtuvo el porcentaje de energía del lodo con respecto al diésel. El precio del diésel a enero de 2015 es de \$14.20 MXN, se calculó un precio al lodo en base al porcentaje obtenido de su valor energético y el precio, ambos respecto al diésel. Se debe resaltar que el mayor beneficio de esta propuesta es el relacionado con la disminución del impacto ambiental. Sin embargo se puede hacer una estimación del costo recuperable de los lodos sedimentados para toda la república mexicana.

Estimación de la energía contenida en los lodos sedimentados en los tanques de gasolina Premium de la República Mexicana.

Este proyecto de manera preliminar consistió en la cuantificación del sedimento de un tanque de almacenamiento de gasolina con una capacidad de 55000 barriles, esta cuantificación sirvió para llevar a cabo un cálculo aproximado de la generación de sedimentos en tanques de almacenamiento de gasolina de PEMEX. Para ello se tomó en cuenta, que los tanques de almacenamiento son sometidos a mantenimiento entre cinco y diez años después de haber operado, en el caso particular del presente trabajo, el tanque TV-6 con una capacidad de 55,000 barriles, dejó de operar para su mantenimiento a los 5.5 años, tiempo durante el cual se generaron 62 barriles de lodo sedimentado.

En la diagrama de pastel (Figura 44) se observa el número de tanques distribuidos en el país con su respectiva clasificación de almacenamiento de producto.

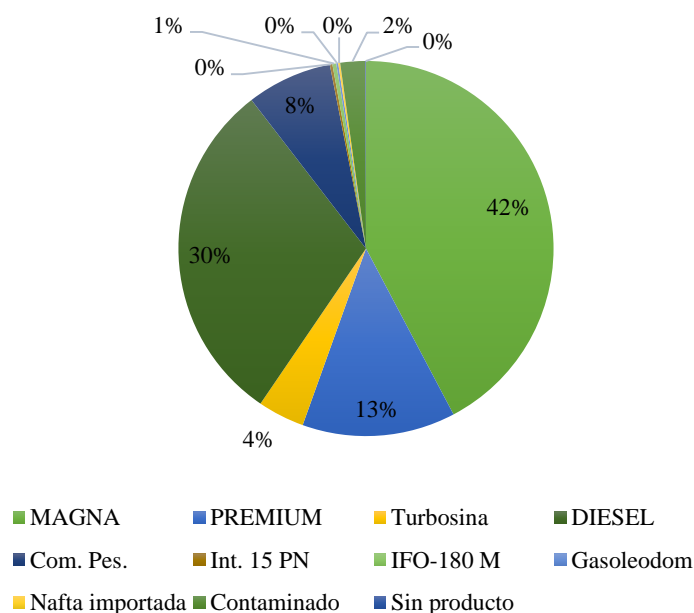


Figura 44. Total de productos almacenados en el país.

En la Tabla 13, se describe la capacidad nominal en barriles (BLS) del total de Tanques de Almacenamiento del combustible, Premium, el cual esta organizados por gerencias.

Tabla 13. Cantidad de gasolina Premium almacenada por zona.

GERENCIAS	GASOLINA PREMIUM (BLS)
CENTRO	656,500
GOLFO	328,500
NORTE	391,500
PACIFICO	985,000
TOTAL	2,362,500

La generación de sedimento del tanque TV-6 de 55,000 bls fue de 62 bls en un periodo de 5.5 años y en base a esta cuantificación se obtiene el número de barriles que se forman realizando un ajuste a 5 años, que es el periodo en el cual se programan los tanques para su limpieza. La Tabla 14, nos da información sobre el porcentaje aproximado de lodo sedimentado que puede generarse durante 5 años.

Tabla 14. Porcentaje de generación de sedimento cada 5 años.

GASOLINA PREMIUM		
BLS	%	Años
55000	100	
62	0.11272727	5.5
0.1024		5

En base al número de barriles totales de gasolina premium almacenados se estimó de manera aproximada la cantidad de barriles que se generan en promedio cada 5 años de acuerdo al porcentaje formado por el tanque TV-6 que contenía gasolina premium. Se puede observar en la Tabla 15, una estimación de los lodos sedimentados que pueden formarse por zona.

Tabla 15. Estimación de la cantidad generada de sedimento por zona.

GERENCIAS	PREMIUM (BLS)	LODOS SEDIMENTADOS DE GASOLINA PREMIUM (BLS) DURANTE 5 AÑOS
CENTRO	656,500	67,278
GOLFO	328,500	33,664
NORTE	391,500	40,121
PACIFICO	985,000	100,942
TOTAL	2,362,500	242,005

Asumiendo que los lodos de todos los tanques de almacenamiento de gasolina Premium, tendrán una composición similar, se estima la cantidad de energía acumulada que se observa en la Tabla 16.

Tabla 16. Estimación de la energía acumulada en los tanques de almacenamiento de gasolina Premium de la República Mexicana, por año.

GERENCIAS	PREMIUM (BLS)	PREMIUM SEDIMENTO(BLS)	Premium sedimento (L)	Energía acumulada (J)
CENTRO	656,500	67,278	10697152.1	7.70066E+13
GOLFO	328,500	33,664	5352649.59	3.85326E+13
NORTE	391,500	40,121	6379185.12	4.59224E+13
PACIFICO	985,000	100,942	16049801.7	1.15539E+14
TOTAL	2,362,500	242,005	38478788.4	2.77001E+14

Este dato nos da conocimiento sobre la cantidad aproximada la energía contenida en los lodos sedimentados generados anualmente. Será interesante comparar este desecho con similares

como el residuo que se forma en los tanques de la gasolina magna o diésel, y así conocer si tienen características parecidas.

3.2.2. Propuesta de mejoras al procedimiento actual de limpieza de tanques de almacenamiento de hidrocarburos.

Cabe mencionar que un problema común que se observa con el desarrollo del procedimiento de limpieza de los tanques de almacenamiento de hidrocarburos de PEMEX es que no hay un procedimiento estandarizado de limpieza, esto causa que cada contratista realice la operación de limpieza de diferente forma dando como resultado que los residuos de lodos sedimentados tengan diferente composición.

De acuerdo a la recomendación de requisitos de ANSI / API Standard 2015, los empresarios (propietarios, operadores o contratistas) deberán desarrollar e implementar controles apropiados administrativos, procedimientos y planes escritos para la preparación del tanque, la entrada y las operaciones de limpieza de la puesta en marcha a través de una nueva puesta, incluyendo, pero no limitado a, los siguientes:

- Planificación del tanque de pre-limpieza y reunión.
- Tanque de almacenamiento, área, atmosférica, física y producto evaluaciones de peligros.
- Los requisitos de permiso de entrada, limitaciones, emisión y cancelación.
- Identificación, definición y la clasificación por el empleador de los permisos necesarios de espacios confinados, de los que no requiere permiso espacios confinados y los espacios no confinados.
- Los requisitos de ingreso para cada espacio confinado designado.
- Caja de trabajo (frío) y permiso de trabajo en caliente.
- Requisitos de liberación de vapor y gas, desgasificación, pruebas y ventilación.
- Requisitos de entrenamiento y equipos de protección personal para los trabajadores y supervisores.
- Requisitos de respuesta de emergencia, operaciones de rescate y capacidad de rescate.
- Selección y responsabilidades del contratista.
- Las responsabilidades del propietario / operador.
- Los procedimientos de limpieza de tanques, equipos y lodo / residuos disposición.

Los lodos, el producto recuperable y el residuo pueden manejarse insitu o no. Estos pueden almacenarse dependiendo de las características para que sea considerado un residuo peligroso, pueden almacenarse, y tener una disposición final de acuerdo a la facilidad y a las regulaciones gubernamentales (58).

El procedimiento recomendado ANSI/API hace hincapié en la seguridad a emplear en la operación de limpieza de los tanques para evitar accidentes, deja libre el método para la extracción de los lodos sedimentados en el fondo, de acuerdo a que cada país y/o empresa posee procesamientos de producto, normas y características diferentes.

Existen algunos procedimientos patentados de limpieza de tanques, que incluyen una normatividad para la recuperación de los residuos para un aprovechamiento y/o disposición adecuada de los lodos sedimentados, (59; 60).

Procedimiento actual de limpieza de tanques de almacenamiento de hidrocarburos

En México la preparación para la limpieza de los tanques de almacenamiento de hidrocarburos, se lleva a cabo de acuerdo al procedimiento para trabajos en espacios confinados con clave 300-50000-PGO-01 de PEMEX, (50). Dicho procedimiento consiste inicialmente en el retiro de la gasolina a nivel de los sedimentos, una ventilación al tanque para la dilución de compuestos orgánicos volátiles, después se realizará una determinación del grado de explosividad, la cual debe ser cero para seguridad; actualmente de acuerdo a testimonios de contratistas responsables de la limpieza y retiro de los lodos formados dentro de los tanques de almacenamiento de hidrocarburos, no existe un procedimiento claro sobre el método para retirar los lodos sedimentados del interior de los tanques, sin embargo la mayoría de los contratistas siguen comúnmente el procedimiento de limpieza mostrado en la Figura 45, la operación de retiro de lodos de diferente forma da como resultado que los residuos de lodos sedimentados tengan diferente composición así como diferente disposición final.

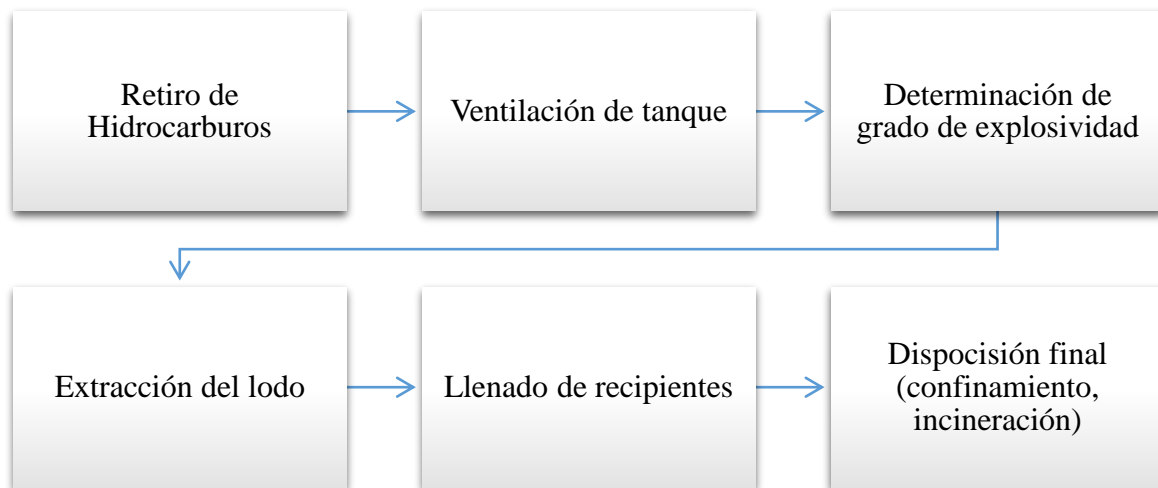


Figura 45. Diagrama de procedimiento actual de limpieza de tanques de almacenamiento de hidrocarburos.

El lodo se deposita en recipientes para la disposición final del residuo. Con la clasificación de residuo peligroso, el lodo sedimentado se confina en barriles o se incinera.

La recomendación ANSI/API 2015 es que el lodo, el residuo y el producto pesado no recuperable pueden deshidratarse y desaceitarse. Por gravedad, filtración o centrifugación para recuperación de hidrocarburos. El agua recuperable es normalmente enviada a un separador y el aceite recuperable es reprocesado.

Los productos pesados no recuperables y el lodo pueden ser tratados por incineración.

Un método utilizado en la producción, implica tierras de cultivo de lodos y residuos a la intemperie mediante tratamiento con agentes de carga y fertilizantes y la difusión en el suelo en un área designada aprobada. Este método no se puede utilizar si los lodos o residuos de un tanque, contienen plomo, (58).

Por esta razón de acuerdo a las características físico-químicas del lodo sedimentado, se propone que se implemente un método estandarizado de retiro de lodos sedimentados, en el cual después de la extracción de estos, se ejecute un pre-tratamiento que involucre una separación de fases con el fin de remover las fases de hidrocarburo, agua y sólidos. Por medio de un procedimiento como el mostrado en la Figura 46.

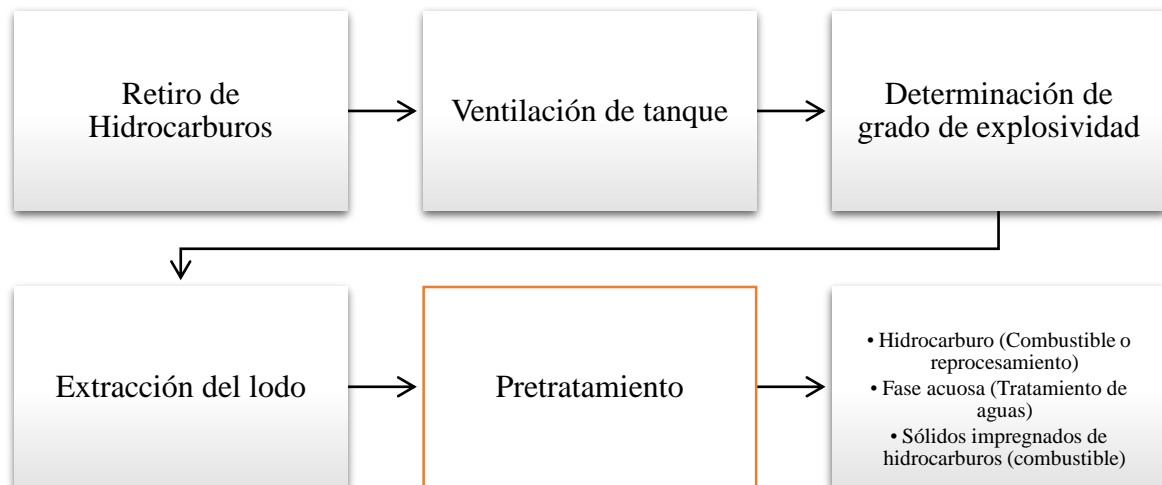


Figura 46. Diagrama propuesto para la limpieza de los tanques de almacenamiento.

Pre-tratamiento

Se propone un sistema móvil cuya función principal es la remoción de la mayor cantidad de agua que está presente en los lodos, así como la separación de los hidrocarburos líquidos que se encuentran en los lodos sedimentados, así se obtienen las 3 fases principales las cuales se les hará una disposición final. Debe ser un sistema móvil para que de esta manera pueda ser usado en diversos lugares para la remoción in situ del agua e hidrocarburos; se eliminaría aproximadamente 60% de peso de los lodos sedimentados.

Esta operación adicional puede ser por método de decantación o centrifugación, como menciona la recomendación ANSI/API.

El método de centrifugación puede llevarse a cabo como se muestra en la Figura 47, el lodo sedimentado es bombeado a una centrifugadora que separa los líquidos de los sólidos; los líquidos son bombeados a una etapa de centrifugación para separar el hidrocarburo que puede ser usado como combustible alternativo y el agua por sus características será llevada a tratamiento; los últimos, los sólidos de la primer centrifugación se encuentran impregnados de hidrocarburo, estos aun poseen contenido energético por lo que puede ser usado como un combustible alternativo de bajo rendimiento con un contenido energético de 1,531.513 J/g, finalmente resultaran óxidos después de ser utilizados.

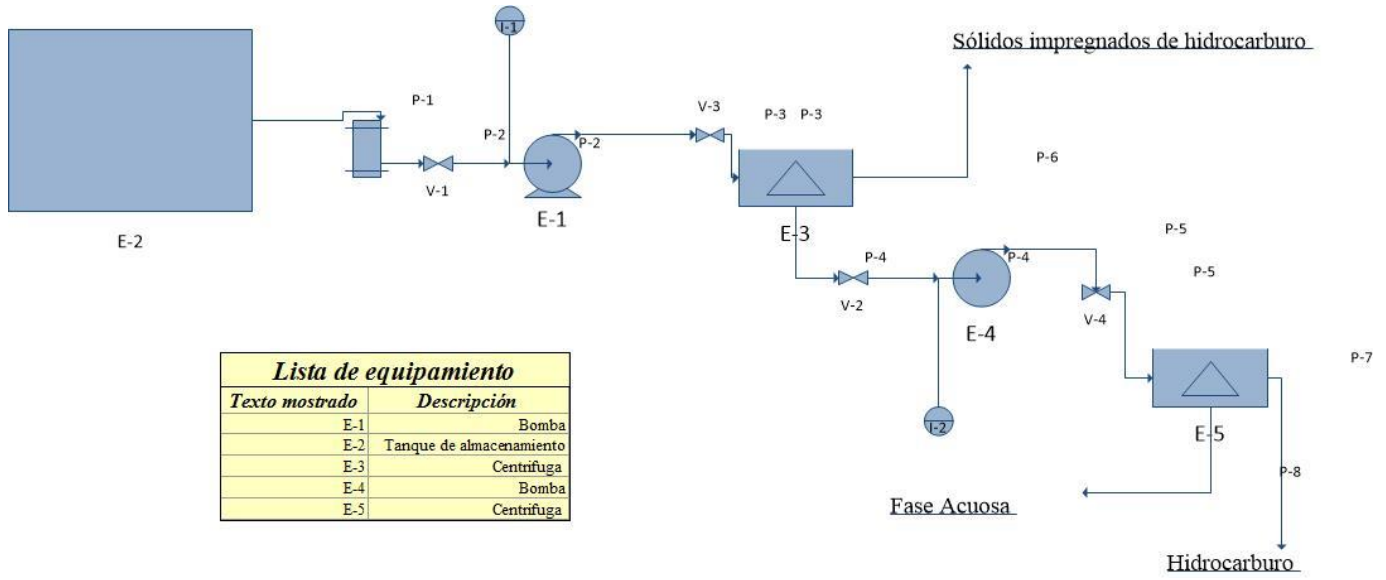


Figura 47. Diagrama propuesto para la separación de fases.

Conclusiones

En base a los resultados se obtiene información sobre la naturaleza de cada una de las fases analizadas, siendo la fase 1 un residuo combustible con 5,491.56 J/g de energía.

La fase dos una grasa de hidrocarburo, con contenido energético de 221.553 J/g.

La fase 3 es una fase acuosa, la cual se encuentra en mayor presencia con metales disueltos. No contiene valor energético.

El sedimento de la fase 4 tiene un contenido energético de 1,309.55 J/g, además mostró que los elementos con mayor presencia después del primer tratamiento térmico son: Hierro (Fe) (16.07%), Oxígeno (O) (27.79%), y Carbón (C) (45.81%); al someter el sedimento a 1000°C los elementos con mayor presencia son: Hierro (Fe) (59.5%) y Oxígeno (O) (33.15%). Por difracción de rayos X, el sedimento tiene fases cristalinas de Goethita (FeO(OH)) y Akaganeita (Fe₈O₈(OH)₈Cl_{1.35}) compuestos que son oxihidroxidos de hierro al someterlo a tratamiento térmico de 1000 °C, los oxihidróxidos de hierro mencionados se transforman en Hematita (Fe₂O₃). Esto nos da información sobre los elementos finales que se encuentran después de una incineración, si esta es la disposición final.

El cálculo de potencial energético global del lodo sedimentado resultó de 7,023.07 J/g, el mínimo requerido por la industria cementera corresponde a 6250 J/g. Se propone que el residuo puede ser utilizado como un combustible de bajo rendimiento, este contenido energético incrementara si se extrae la mayor cantidad de agua dentro del mismo. El residuo final después de la combustión hasta la incineración será la formación de óxidos de hierro principalmente, los cuales vienen a ser de menor peligrosidad al medio ambiente, a su vez estos son reutilizables en pigmentaciones.

Considerando la falta de un procedimiento claro para la extracción y manejo de los lodos sedimentados se propone que PEMEX implemente un procedimiento que involucre el retiro del lodo sedimentado y posteriormente un pre-tratamiento por medio de un sistema de centrifugación móvil, la centrifugación se realizaría in situ con el fin de ahorrar en costos de transporte, se obtendrá los hidrocarburos que se forman en la parte superior del lodo y que puede ser usado como combustible o reprocesado, el agua y el depósito sedimentado se sometería a un tratamiento para que sean ambientalmente apropiadas.

Este sedimento es relevante para PEMEX ya que anualmente se generan grandes cantidades de sedimento en las Terminales de Almacenamiento y Distribución (TAD), faltando de cuantificar los sedimentos generados de los demás productos finales e intermedios así como el de 15 terminales marítimas, 19 buques tanques de 350,000 bls cada uno y 10,000 estaciones de servicio de gasolina en todo el país.

Bibliografía

1. Galván, Beatriz Hernández, 2010. Administración de la integridad en sistemas de transporte de hidrocarburos.
2. SENER-CONACYT-Hidrocarburos. Convocatoria del fondo sectorial. 2012.
3. Chang. Química 10a edición. s.l. : McGraw Hill/ interamericana editores, 2010.
4. Petroleum, American Institute. <http://www.> Entre 32.18 y 34.78 MJ, a su vez un litro de diésel puede contener una energía de 35.86 a 38.65 MJ api.org/. [En línea] Recuperado el 15 de Mayo de 2014.
5. INEGI. <http://www.inegi.org.mx/>. [En línea] 2006. Recuperado el 13 de Agosto de 2014.
6. Indexmundi. <http://www.indexmundi.com/es/>. [En línea] 2012. Recuperado el 20 de Enero de 2013.
7. SENER. <http://sener.gob.mx>.
http://sener.gob.mx/res_PE_Y_DT/pub/2013/Prospectiva_de_Petroleo_y_Petroliferos_2013-2027.pdf. [En línea] 2014. Recuperado el 11 de Febrero de 2013.
8. PEMEX. Anuario estadístico 2011. Producción de petróleo crudo por región y tipo. 2011.
9. —. Glosario de términos usados en la Industria Petrolera. 2014.
10. —. Anuario estadístico de Pemex . s.l. : Pemex, 2012.
11. —. Informe anual Pemex 2013. 2013.
12. Garza, Intervención del Ing. Mario Nieto. Transporte, Almacenamiento y Distribución de Hidrocarburos y sus Derivados. Cd. de México : Foro de debate sobre la Reforma Energética del Senado de la República, 2008.
13. Garza, Ing. Mario Nieto. Transporte, Almacenamiento y Distribución de Hidrocarburos y sus derivados. Ciudad de México : s.n., 2010.
14. SENER. <http://www.sener.gob.mx/res/>.
http://www.sener.gob.mx/res/PE_y_DT/pub/perspectiva_petroliferos_2010. [En línea] 2010. Recuperado el 16 de Febrero de 2013.
15. Boukadi, A., Philp, R.P. y Thanh, N.X. Tunis, Tunisia : Handling by B.R.T Characterization of paraffinic deposits in crude oil storage tanks using high temperature gas chromatography.. Simoneit, 2005.
16. SEMARNAT. [En línea] 2005.
http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Pages/nom_residuos_peligrosos.aspx. Recuperado el 26 de Marzo de 2013.

17. PROFEPA. [En línea] 2011. <http://www.profepa.gob.mx/>. Recuperado el 4 de Abril de 2013.
18. Olkiewicz, M., y otros. s.l. Evaluation of different sludges from WWTP as a potential source for biodiesel production.: Elsevier, 2012.
19. Satinder K., y otros. s.l. Value Addition of Wastewater Sludge: Future Course in Sludge Reutilization. Brar, : Practice periodical of hazardous, and radioactive waste management , 2009.
20. Nadal, Martí, Schuhmacher, Marta y Domingo, Jose L. Catalonia Cost-benefit analysis of using sewage sludge as alternative fuel in a cement plant: a case study. : Springer-Verlag, 2008.
21. Malgorzata, Wzorek. Characterisation of the properties of alternative fuels containing sewage sludge.. Poland : Elsevier, 2012.
22. Hu, Yanjun, y otros Characterization on Heavy Metals Transferring into flue gas during Sewage Sludge Combustion.. China : Elsevier, 2014.
23. Stelmach, Slawomir y Wasielewski, Ryszard . Co-combustion of dried sludge and coal in pulverized coal boiler. Poland : Springer, 2008.
24. Werle, Sebastien. Gliwice. A reburning process using sewage sludge-derived syngas. Poland : Versita, 2011.
25. Wei. 3, wuhan. Combustion of sewage sludge as alternative fuel for cement industry. Fuzhou, LI y ZHANG, China : Journal of Wuhan University of Technology-Mater, 2011, Vol. 26.
26. Kotowski, Marek, y otros. Utilisation of sewage sludge in cement kilns. Poland : s.n., 2010.
27. Yoshikawa, Kunio y Prawisudha, Pandji. s.l. Sewage Sludge Treatment by Hydrothermalk Process for Producing Solid Fuel. : Springer-Vergel, 2014.
28. Marcelo Mendes, Viana, y otros. Sewage sludge cke estimation using thermal analysis. Budapest, Hungary : s.n., 2011.
29. Chiou, Ing-Jia y Wu, I-Tsung. Evaluating the manufacturability and combustion behaviors of sludge-derived fuel briquettes. Taiwan : Elsevier, 2014.
30. Gorlov, E. G. , Seregin, A. I. y Khodakov, G. S. 6, Conditions of Utilization of Coal Minin and Processing Sludges as Slurry Fuel. Moscow, Russia : Allenton Press, 2007, Vol. 41.
31. Yu, Li, Han, Mei y He, Fang. A review of treating oily wastewater. China : Arabian Journal chemistry, 2013.

32. Koolivand, Ali, y otros. Degradation of petroleum hydrocarbons from bottom sludge of crude oil storage tanks using in-vessel composting followed by oxidation with hydrogen peroxide and Fenton.. Japan : Springer, 2013.
33. Dehgahani, Mansooreh, y otros. s.l. Optimizing photo-Fenton like process for the removal of diesel fuel from the aqueous phase.. : Journal of environmental health science and engineering, 2014.
34. Cerqueira, Vanessa S., y otros. Biodegradation potential of oily sludge by pure and mixed bacterial cultures. Porto Alegre : Elsevier, 2001.
35. Solano-Serena, F., y otros. Biodegradation of gasoline: kinetics, mass balance and fate of individual hydrocarbons. Compiègne Cedex : Journal of Applied Microbiology, 1999, Vol. 86.
36. Shperber, E. R. , Bokovikova, T. N. y Shperber, D. R. 6. Use of oil tank bottom deposits in roofing material production. Rusia : Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2012, Vol. 47.
37. Al-Ansary, Marwa S. y Al-Tabbaa, Abir. Stabilisation/solidification of synthetic petroleum drill cuttings.. Cambridge : Elsevier, 2006, Vol. 141.
38. Shuhn-Shyurng, Hou, Min-Cian, Chen y Ta-Hui, Lin. Experimental study of the combustion characteristics of densified refuse derived fuel (RDF-5) produced from oil sludge. Taiwan : Elsevier, 2013.
39. Pivsaev, V. Yu., y otros. Samara. Recovery of the Diesel Fraction of Oil Sludge by Engagin in the Deep Hydrotreating Process for Manufacturing Ultraclean Diesel Fuels. Rusia : s.n., 2012.
40. Elektorowicz, Maria y Habibi, Shiva. Sustainable waste management: recovery of fuels from petroleum sludge. Canada : Sustainable development, 2004.
41. Miliarium. Miliarium. [En línea] 2004.
<http://www.miliarium.com/Proyectos/SuelosContaminados/DescontaminacionSuelos/TecnicasExSitu/TecnicasExSitu.asp>. Recuperado el 17 de junio de 2014.
42. EPA, Environmental Protection Association. A citizen's guide to Thermal Desorption. What is Thermal Desorption. September 2012.
43. Johnson Jr., Lyle A., y otros. Process for recovery of tank bottom wastes. 5,259,945 Estados Unidos de America, 9 de Noviembre de 1993.
44. Clements, Luther D. , y otros. Recovering oil from emulsion by stirring, heating, and settling. 4,123,357 Estados Unidos de America, 31 de Octubre de 1978.
45. Forster, Marc-André. Composition and process for recovering and upgrading petroleum products. 4,474,622 Estados Unidos de America, 2 de Octubre de 1984.

46. Schulmburger Company. Refinery & Terminal Oil Storage Tank Cleaning and Sludge Management Services. Refinery & Terminal Oil Storage Tank Cleaning and Sludge Management Services. Houston : s.n., 2010.
47. Norma Oficial Mexicana. NOM.040-ECOL-2002. Burning tires in Cement Kilns Along the U.S.- Mexico Border: Is it a Good Idea and are there OtherOption? Texas : RAPAM, 2005.
48. Manuel, Ing. Olivares Páez Jose. Tratamiento y disposición final de residuos en pemex refinacion. Residuos peligrosos en México. 1995.
49. CEMBUREAU Association Européenne du ciment the European Cement Association. Alternative fuels in cement manufacture, technical and enviromental review. Alternative fuels in cement manufacture, technical and enviromental review. 1997.
50. PEMEX Refinacion. Clave 300-50000-PGO-01. Procedimiento en espacios confinados. 2007.
51. Agilent technologies. Principios basicos de la tecnica ICP-MS.
52. Agencia estatal consejo superior de investigaciones cientificas departamento de cristalografía y biología estructural - CBE. Introduccion. 2 de Noviembre de 2012.
53. Secretaría de medio ambiente y recursos naturales. Norma oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales . 2003.
54. Motor pasion futuro. Motor pasion futuro. calor energetico de la gasolina. [En línea] 2013. <http://www.motorpasionfuturo.com/coches-electricos/hablemos-de-eficiencia-coche-de-combustion-vs-coche-electrico>.
55. Energy Use in the Cement Industry in North America: Emissions, Waste,Generation and Poluution Control. Jacott, Marisa. Cyrus reed, Texas : s.n., 2001.
56. Unidad minero energética de colombia (UPME). Ahorro de energia en la industria del cemento. [En línea] <http://www.si3ea.gov.co/Portals/0/Gie/Procesos/Cemento.pdf>.
57. Husillos Rodriguez, Nuria, y otros. s.l. The effect of using thermally dried sludge as an alternative fuel on Portland cement clinker production. Elsevier, Marzo 2013.
58. Guidelines and procedures for entering and cleaning petroleum storage tanks. ANSI/API. August 2001.
59. Johnson, Jr. et. al. Process for recovery of tank bottom wastes. 5,259,945 United States, 9 de November de 1993.
60. al., Hilsman et. System and method for cleaning fuel storage tanks. 7,913,856 B2 United States, 29 de March de 2011.

61. Thermonicolet corporation. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. [En línea] 2001. <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>.
62. Universidad de Murcia. www.um.es. La aventura del laser. Capitulo 10 Holografía. [En línea] 1991. <http://www.um.es/LEQ/laser/Ch-10/F10s0p4.htm>. Recuperado 17 de Abril de 2013.
63. Teslar Instrument for solutions. Analisis térmico. [En línea] <http://www.telstarinstrument.com/es/productos/analisis+termico+simultaneo.htm>. Recuperado el 2 de Abril de 2013.
64. Universidad del país Vasco. www.ehu.es. Caracterizacion de Materiales Cristalinos, practica guiada, tecnicas a utilizar. [En línea] <http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/tecnicas.htm>. Recuperado el 23 de Marzo de 2013.
65. Universidad de Murcia. [ww.um.es](http://www.um.es). La aventura del laser. Capítulo 1o Holografía. [En línea] 1991. <http://www.um.es/LEQ/laser/Ch-10/F10s0p4.htm>. Recuperado el 10 de Abril de 2013.
66. Department of crystallography and structural Biology. Cristalografia. Difraccion experimental. Consejo superior de investigaciones científicas de España. 2013.

Anexos

ANEXO I

ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO

La zona de radiación infrarroja del espectro electromagnético está limitada por las regiones del espectro visible de microondas. Como se muestra en la Tabla 17, se distinguen tres zonas, siendo la del infrarrojo medio la que hasta el momento actual tiene mayor aplicación analítica, (61).

Tabla 17. Zona de radiación infrarroja del espectro electromagnético

DENOMINACIÓN	INTERVALO $-\nu$ (cm-1)	INTERVALO
Infrarrojo próximo	12500 – 4000	0.8 – 2.5
Infrarrojo medio	4000 – 660	2.5 – 15.15
Infrarrojo lejano	660 – 50	15.15 – 200

Las moléculas no son asociaciones rígidas de átomos; a temperatura normal, los átomos unidos por un enlace de constante de fuerza que están en continuo movimiento vibratorio sobre sus posiciones de equilibrio, lo que determina unos niveles de energía de vibración en la molécula.

La radiación electromagnética infrarroja tiene una energía que no es suficiente para producir transiciones electrónicas; sin embargo, su energía es similar a las pequeñas diferencias energéticas entre los distintos estados de vibración y rotación existentes en la mayoría de las moléculas. La espectroscopia de absorción en el infrarrojo tiene su origen en las vibraciones moleculares. El espectro de infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación exterior absorbida, para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas absorciones características de energía se corresponde con un movimiento vibracional de los átomos en la molécula.

En moléculas sencillas es posible definir el tipo de vibraciones que tienen lugar entre los distintos átomos enlazados e identificar la radiación electromagnética que es absorbida para modificar su estado vibracional. En moléculas complejas esta posibilidad es más difícil tanto por el elevado número de vibraciones como por las interacciones entre los distintos centros vibracionales que se producen. Hay dos clases de vibraciones básicas o fundamentales, de tensión o alargamiento y de deformación o flexión (Figura 48).



Figura 48. Tipos de vibraciones moleculares.

Las *vibraciones de tensión* producen un cambio continuo de la distancia entre los átomos sin abandonar el eje de enlace.

Las *vibraciones de deformación o flexión* se caracterizan por un cambio en el ángulo de dos enlaces y se clasifican en cuatro tipos, de tijera, de oscilación en el plano o balanceo, de sacudida fuera del plano o cabeceo y de torsión fuera del plano o trenzado. En las moléculas de más de tres átomos, además de las vibraciones descritas, puede producirse interacciones o acoplamientos que dan lugar a cambios en las características de las vibraciones

Equipos de IR

Los equipos IR se clasifican, de acuerdo con la técnica de medición utilizada, en dispersivos y a transformada de Fourier (FT-IR). Los equipos IR dispersivos fueron los primeros desarrollados y funcionan sobre la base de la irradiación secuencial de la muestra con radiaciones IR de diferentes frecuencias. Los equipos FT-IR, basados en determinaciones interferométricas, someten a la muestra a la irradiación simultánea proveniente de la fuente IR policromática. Los equipos FT-IR, que suministran la información en forma digitalizada se han impuesto frente a los de tipo dispersivo en las últimas décadas por la rapidez, sensibilidad y resolución alcanzables.

Equipos IR a Transformada de Fourier

El principio de trabajo del interferómetro de Michelson que es utilizado en los espectrofotómetros FTIR se observa en la Figura 49, (62).

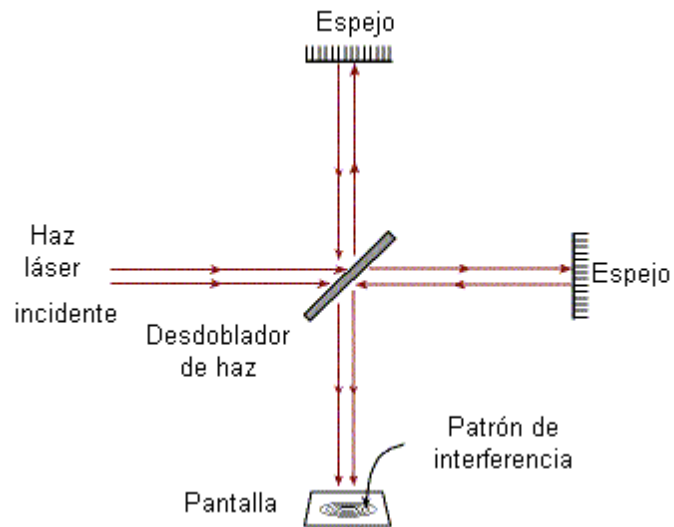


Figura 49. Interferómetro de Michelson.

El instrumento consiste en 2 espejos planos, uno de ellos fijo y el otro móvil y el denominado separador de haces (beam splitter). Este último puede construirse con una fina capa de germanio que cubre a un soporte trasmisor de radiación IR. La radiación procedente de la fuente se hace incidir sobre el separador de haces formando un ángulo de 45° . Este separador tiene la propiedad de transmitir la mitad de la radiación y reflejar la otra mitad. Los haces transmitido y reflejado se dirigen a los 2 espejos orientados perpendicularmente a ambos haces. Los haces son ahora reflejados de regreso al beam splitter. Si solo uno de los espejos está en posición, el haz reflejado por el espejo retorna al beam splitter y envía la mitad de la radiación original al detector. Si ambos espejos están en posición se presentan fenómenos de interferencia en el beam splitter cuando los haces procedentes de ambos espejos se combinan.

Técnicas de reflexión en el infrarrojo.

La espectroscopia IR puede ser utilizada para estudiar una amplia variedad de materiales. No obstante, en muchos casos, los tratamientos utilizados para la preparación de las muestras pueden resultar perjudiciales o simplemente impracticables, como por ejemplo cuando se intenta registrar espectros IR de papel, polímeros de elevada masa molecular, gomas, materiales como el negro de humo, etc. En estos casos las técnicas de reflexión constituyen una alternativa viable. Describiremos algunas de las técnicas de reflexión más utilizadas.

Reflexión total atenuada. (ATR)

La técnica de reflexión o reflectancia total atenuada (Attenuated Total Reflectance: ATR) se basa en el hecho de que cuando la radiación electromagnética que se propaga a través de un medio ópticamente denso llega a una interface con un medio enrarecido (de menor índice de refracción), a un ángulo de incidencia mayor que el ángulo crítico, la radiación no escapa del medio denso sino que es totalmente reflejada internamente. Sin embargo, debido a la naturaleza ondulatoria de la radiación electromagnética, la reflexión no ocurre directamente en la interface de los dos medios; la radiación realmente sale del medio más denso y se extiende una distancia corta del otro lado de la interface en el medio enrarecido antes de

retornar. La extensión con la cual la radiación penetra el medio enrarecido depende de la longitud de onda de la radiación, los índices de refracción de los dos medios y el ángulo de incidencia a la interface.

En esta técnica la muestra es presionada contra un prisma o placa de material óptico denso que trasmite la radiación IR. La penetración controlada de la onda evanescente en la muestra hace que la radiación IR pueda ser selectivamente absorbida en la superficie de la muestra en contacto con el prisma o placa. El espectro de la radiación reflejada internamente es similar al espectro IR de absorción convencional de la muestra.

La técnica ATR es de mucha utilidad para el registro de espectros IR de muestras difíciles de tratar mediante otros métodos de esta espectroscopia. La calidad del espectro obtenido puede ser influida por varios factores externos entre los cuales se destacan el efecto de la presión en el portador de la muestra, la textura de la superficie de la muestra y el índice de refracción de ésta.

ANEXO II

CENTRIFUGACIÓN

Es un método por el cual se pueden separar sólidos de líquidos de diferentes densidades mediante una centrifugadora, la cual imprime a la mezcla un movimiento rotatorio con una fuerza de mayor intensidad que la gravedad, provocando la sedimentación del sólido o de las partículas de mayor densidad. Este es uno de los principios en los que se basa la densidad: Todas las partículas, por poseer masa, se ven afectadas por cualquier fuerza (origen de una aceleración). La centrifugación impone, gracias a la aceleración centrífuga, un efecto parecido al gravitacional: Las partículas experimentan una aceleración que las obliga a sedimentar. La centrifugación puede dividirse en primera instancia en dos grandes grupos: La preparativa y la analítica. En la primera, se obtienen grandes cantidades del material que se desea estudiar, mientras que en la segunda se procede al análisis de las macromoléculas en una ultra centrifugación. Existen diversos métodos de centrifugación y una extensa variedad de técnicas derivadas de esta. El objetivo de la centrifugación es separar partículas de diferentes características. Para ello, se aplica un fuerte campo centrífugo, con lo cual las partículas tenderán a desplazarse a través del medio en el que se encuentren con la aceleración $G.E = velocidad\ angular^2 \cdot radio$.

Principios Físico-Químicos

Todas las partículas suspendidas en un líquido tienden a separarse espontáneamente, en función del tiempo de una manera natural, por acción de un fenómeno llamado sedimentación, debido a la gravedad terrestre. Un soluto suspendido en un líquido por acción de la gravedad terrestre se separa y pasa a ocupar el fondo del recipiente que la contiene, quedando el líquido en la parte superior.

Principio de Arquímedes

Es un principio físico que afirma que un cuerpo total o parcialmente sumergido en un fluido estático, será empujado con una fuerza igual al peso del volumen de fluido desplazado por dicho objeto. De este modo cuando un cuerpo está sumergido en el fluido se genera un empuje hidrostático resultante de las presiones sobre la superficie del cuerpo que actúa siempre hacia arriba a través del centro de gravedad del cuerpo del fluido desplazado y de valor igual al peso del fluido desplazado. Esta fuerza se mide en Newton (en el SI) y su ecuación se describe como:

$$F_y = E - mg = (\rho_f - \rho_s)Vg$$

Donde ρ_f Y ρ_s son respectivamente la densidad del fluido y del sólido sumergido; V el volumen del cuerpo sumergido; y la aceleración de la gravedad.

Principio de Stokes:

Algunos de los principios básicos en la teoría de la sedimentación se derivan de la Ley de Stokes. Para simplificar el problema se suele considerar que las partículas a aislar en Biología son esferas; cuando éstas se encuentran en un campo gravitacional y alcanzan una velocidad

constante, la fuerza neta sobre cada esfera es igual a la fuerza de resistencia que opone el líquido a su movimiento. En este caso particular de la ley de Stokes se comprueba qué:

- La velocidad de sedimentación de cada partícula es proporcional a su tamaño,
- La velocidad de sedimentación es proporcional a la densidad de la partícula y a la del medio,
- La velocidad de sedimentación es nula cuando ambas densidades se igualan,
- La velocidad de sedimentación disminuye al aumentar la viscosidad del medio, y
- La velocidad de sedimentación aumenta al aumentar el campo de fuerza.

Si las partículas están cayendo verticalmente en un fluido viscoso debido a su propio peso puede calcularse su velocidad de caída o sedimentación igualando la fuerza de fricción con la fuerza de gravedad.

$$V_s = \frac{2r^2g(\rho_p - \rho_f)}{9\eta}$$

Donde:

V_s es la velocidad de caída de las partículas (velocidad límite)

G es la aceleración de la gravedad,

ρ_p Es la densidad de las partículas y

ρ_f Es la densidad del fluido.

Componentes de la centrífuga

Una centrifuga es un dispositivo para separar partículas en una solución de acuerdo a su tamaño, textura, densidad, viscosidad del medio y velocidad del rotor. .Sus componentes son:

Rotor: Dispositivo que gira y en el que se colocan los tubos.

Existen varios tipos

Rotor basculante:

Los tubos se colocan en un dispositivo (cestilla) que, al girar el rotor, se coloca en disposición perpendicular al eje de giro. Así pues los tubos siempre giran situados perpendicularmente al eje de giro.

Rotor de ángulo fijo:

Los tubos se insertan en orificios en el interior de rotores macizos. El caso extremo es el de los rotores verticales en los que el tubo se sitúa paralelo al eje de giro. Este tipo de rotores es típico de ultra centrífugas y se emplea en separaciones de moléculas en gradientes de densidad autogenerados (por ej. de cloruro de cesio).

Motor:

Es eléctrico y capaz de girar a docenas de miles de veces por minuto. Permite que la técnica sea ejecutada.

Cámara de Vacío:

Es una pieza cóncava que sirve para contener dentro de ella el rotor y su respectivo soporte que lo une o conecta con el motor.

Control de velocidad, tiempo y temperatura:

Regula la velocidad del dispositivo al igual que el dispositivo regulador de la temperatura necesaria para la centrifugación de las muestras.

ANEXO III

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El análisis térmico es un grupo de procedimientos en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de su temperatura, mientras las sustancias se someten a un programa de temperatura controlado. Podemos diferenciar entre una serie de métodos térmicos en función de las diferentes propiedades medidas y de los programas de temperatura. Estos métodos tienen aplicación tanto en el control de calidad como en la investigación de productos industriales.

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo, al ir aumentando la temperatura de la muestra. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica

La temperatura registrada en un termograma es idealmente la temperatura real de la muestra. Esta temperatura puede, en principio, obtenerse introduciendo un pequeño termopar cerca de la muestra. Las termobalanzas utilizan normalmente la tensión de salida del termopar con una tabla que se almacena en la memoria y relaciona las tensiones con la temperatura.

Se estudia la variación de la masa con respecto a la temperatura, esta puede ser la pérdida de la masa por descomposición o ganancia de masa por proceso de oxidación. Estos equipos pueden fácilmente resolver los aspectos de control de calidad en un amplio rango de temperatura de -150°C a 2000°C (Figura 50), (63).

Existen una serie de condiciones de ensayo que afectan los procesos de análisis, como son:

- La atmósfera en que se realiza el análisis, debe de ser inerte y no debe afectar las reacciones que pueden transcurrir en el material.
- Velocidad de calentamiento puede provocar que los picos se acerquen más o se alejen
- La cantidad de muestra también se afecta
- El estado de la muestra, grado de pulverización
- La naturaleza del crisol, los más comunes son de Pt o de alúmina

Es importante mantener siempre las mismas condiciones.

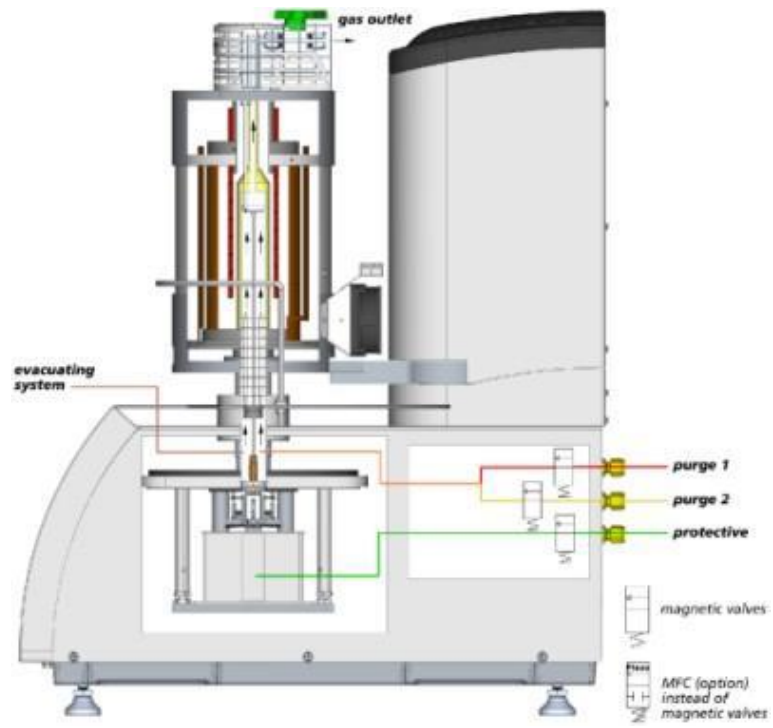


Figura 50. Equipo de análisis termogravimétrico.

ANEXO IV

MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

El Microscopio electrónico de barrido o MEB, es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de MEB sólo requiere que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital.

Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Fue inventado en 1931 por Ernst Ruska, y permite una aproximación profunda al mundo atómico. Además proporciona imágenes de gran resolución de materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie.

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 voltios. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional, o muestras muy aislantes. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra; haber por ejemplo, puede electrones rebotados como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "Chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

Podemos también adquirir la señal de Rayos X que se produce cuando se desprenden estos mismos de la muestra, y posteriormente hacer un análisis espectrográfico de la composición de la muestra.

El MEB es una herramienta muy útil para la investigación de materiales y análisis de fallas ya que puede generar imágenes de gran aumento (hasta 20.000X) comparado con el microscopio óptico con una mayor profundidad de campo. Además, el contraste en una micrografía electrónica representa la topografía y la composición de la superficie como elementos diferentes y la topografía de la superficie emite cierta cantidad de electrones característicos del elemento y de la superficie.

La espectroscopía de energía dispersiva (EDS) es una técnica analítica utilizada en conjunto con el MEB. La EDS se usa para la caracterización química de un espécimen utilizado en conjunto con el MEB para microanálisis composicional (Figura 51). Es útil para la caracterización de materiales ya que puede realizar microanálisis cualitativos y semicuantitativos de un espécimen con un aumento relativamente bajo (~25X) hasta llegar a un aumento importante (~20.000X), (64).



Figura 51. Microscopio electrónico de barrido.

ANEXO V

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X son la radiación electromagnética invisible capaz de atravesar cuerpos opacos. Su longitud de onda se encuentra entre los 10 a 10.1 nanómetros (nm), correspondiendo a frecuencias del rango de 30-30 PHz. Los rayos X surgen de fenómenos extra nucleares, a nivel de la órbita electrónica, principalmente producidos por desaceleraciones de electrones.

La energía de los rayos X es del orden de 12.3KeV (kilo electronvoltio).

Cristalografía de rayos X

Es una técnica que utiliza un haz de rayos X que atraviesa un cristal. Al entrar en contacto con el cristal, el haz se divide en varias direcciones debido a la simetría y agrupación de los átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos de los cristales, aplicando la ley de Bragg.

Métodos de difracción de Rayos X

Cuando el haz de rayos X incide sobre un cristal, provocara que los átomos que conforman a este dispersen a la onda incidente tal que cada uno de ellos produce un fenómeno de interferencia que para determinadas direcciones de incidencia será destructivo y para otras constructivo surgiendo así el fenómeno de difracción. La información que proporciona el patrón de difracción de Rayos X, se puede ver como dos aspectos diferentes pero complementarios: por un lado, la geometría de las direcciones de difracción (condicionadas por el tamaño y forma de la celdilla elemental del cristal) nos ofrecen información sobre el sistema cristalino. Y por otro lado la intensidad de los rayos difractados, están íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red, talque su medida constituye la información tridimensional necesaria para conocer la estructura interna del cristal. En general, existen tres grandes métodos de difracción de rayos X utilizados, como lo son:

- Método de Laue
- Método de movimiento o Rotación total o parcial del cristal
- Método del Polvo.

Método de Laue

Históricamente fue el primer método de difracción. Se utiliza un Poli cromático de Rayos X que incide sobre un cristal fijo y perpendicularmente a este se sitúa una placa fotográfica plana encerrada en un sobre a prueba de luz. El haz directo produce un ennegrecimiento en el centro de la película y por lo tanto, se pone un pequeño disco de plomo delante de la película para interceptarlo y absorberlo. En sus primero experimentos usó radiación continua incidido sobre un cristal estacionario. El cristal generaba un conjunto de haces que representan la simetría interna del cristal.

El diagrama de Laue es simplemente una proyección estereográfica de los planos del cristal (ver Figura 52), (65).

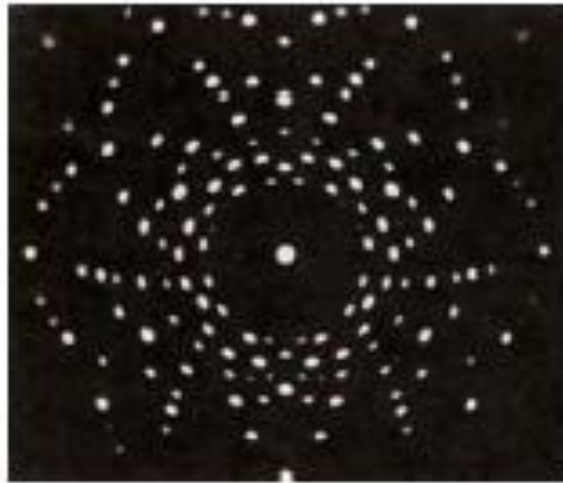


Figura 52. Figura de Laue, (65).

Existen dos variantes de dicho modelo, dependiendo de la posición del cristal respecto a la placa fotográfica, y puede ser:

Método de Laue en modo transmisión.

La película se coloca detrás del cristal para registrar los rayos que son transmitidos por el cristal. Un lado del cono de reflexiones de Laue es definido por el rayo de transmisión. La película cruza el cono, de manera que las manchas de difracción generalmente se encuentren sobre una elipse (ver Figura 53).



Figura 53. Esquema del método de Laue de transmisión, (66)

Método de Laue en modo reflexión.

La película es colocada entre la fuente de rayo X y el cristal. Los rayos que son difractados en una dirección anterior son registrados. Una parte del cono de reflexiones de Laue es definido por el rayo transmitido. La película cruza el cono, de manera tal que las manchas de difracción se encuentran generalmente están sobre una hipérbola (ver Figura 54), (66).

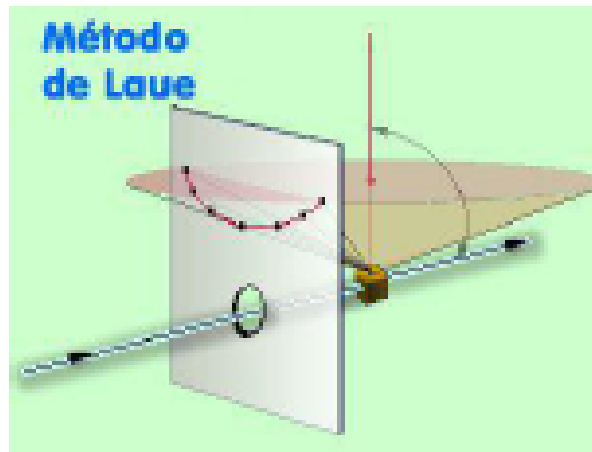


Figura 54. Esquema del método de Laue de reflexión, (66).