



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DEPURACIÓN FISCOQUÍMICA Y
BIOLÓGICA DE SOLUCIONES
ACUOSAS DE DIETANOLAMINA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A :

NANCY GUTIÉRREZ MENDOZA



MÉXICO, D.F.

2005

m349004



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado

| | |
|---------------|----------------------------------|
| Presidente | Prof. José Antonio Ortíz Ramírez |
| Vocal | Prof. Rodolfo Torres Barrera |
| Secretario | Prof. Alfonso Durán Moreno |
| 1er. Suplente | Profa. Landy Ramírez Burgos |
| 2do. Suplente | Prof. Gabriel Baldomero Pérez |

Sitio donde se desarrolló el tema:

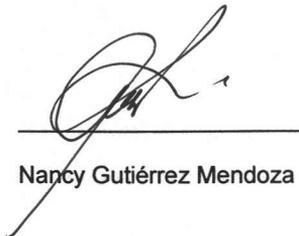
Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Lab. 301
Edificio E, Facultad de Química, UNAM.

Asesor del tema:



Dr. Alfonso Durán Moreno

Sustentante:



Nancy Gutiérrez Mendoza

Agradecimientos.

A la Facultad de Química de la UNAM, por brindarme la oportunidad de formarme como ingeniera pero sobre todo como persona.

Al Dr. Alfonso Durán Moreno

Por su amistad, paciencia y por ser el principal participe en mi formación profesional.

A los ingenieros José Antonio Ortiz y Rodolfo Torres
Por su tiempo y recomendaciones brindadas para mejorar este trabajo escrito.

A mi familia, amigos y conocidos

Por su apoyo, por creer en mí, por sus consejos y comentarios buenos y malos que fueron siempre los cimientos de mi persona, por las fiestas y no tan fiestas, por todo el tiempo compartido al igual que las experiencias vividas. ¡Los quiero!

A Enrique.

Mmm! Es demasiado como para resumirlo en unas líneas, pero sabes lo que significas para mí ¡Te Amo!

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM a través del proyecto PAPIIT IN10905 por el apoyo financiero.

**ÍNDICE**

| | |
|--|-----------|
| RESUMEN | 5 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 7 |
| 1.1 OBJETIVOS | 9 |
| 1.1.1 <i>Objetivo General</i> | 9 |
| 1.1.2 <i>Objetivos Particulares</i> | 9 |
| 1.2 ALCANCES | 10 |
| 2. FUNDAMENTOS | 11 |
| 2.1 GAS NATURAL | 11 |
| 2.2 ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL | 12 |
| 2.2.1 <i>Endulzamiento por absorción con reacción.</i> | 12 |
| 2.2.2 <i>Proceso Girbotol.</i> | 13 |
| 2.2.3 <i>Solventes</i> | 15 |
| 2.2.3.1 Solventes químicos | 16 |
| 2.2.3.1.1 <i>Dietanolamina (DEA)</i> | 17 |
| 2.3 RUTAS METABÓLICAS DE DEGRADACIÓN DE AMINAS. | 19 |
| 2.4 TECNOLOGÍAS DE DESTRUCCIÓN DE AMINAS GASTADAS. | 20 |
| 2.5 PROCESOS BIOLÓGICOS PARA LA DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS NITROGENADOS. | 20 |
| 2.5.1 <i>Transformación Biológica del Nitrógeno.</i> | 21 |
| 2.5.2 <i>Sistemas de Remoción Biológica de Nitrógeno.</i> | 24 |
| 2.5.3 <i>Condiciones de Operación y Problemas en la Remoción Biológica de Nitrógeno.</i> | 26 |
| 2.6 PROCESO FISISQUÍMICO PARA LA DEGRADACIÓN DE AMINAS GASTADAS. MÉTODO FENTON | 28 |
| 2.6.1 <i>Generalidades del Método Fenton</i> | 28 |
| 2.6.1.1 Coagulación-floculación. | 29 |
| 2.6.1.2 Oxidación avanzada. | 29 |
| 2.6.1.3 Reacción Térmica de Fenton. | 30 |
| 2.6.1.4 Reactividad de los radicales hidroxilo. | 31 |
| 2.6.1.5 Oxidación de la materia orgánica. | 31 |
| 2.6.1.6 Factores que influyen en la reacción de Fenton. | 32 |
| 2.6.1.6.1 <i>Efecto del pH</i> | 32 |
| 2.6.1.6.2 <i>Efecto de la temperatura.</i> | 32 |
| 2.6.1.6.3 <i>Efecto de la concentración de peróxido y de hierro.</i> | 33 |
| 2.6.1.7 Aplicación del método Fenton en el tratamiento de aguas. | 33 |
| 2.7 SBR (SEQUENCING BATCH REACTORS) | 34 |
| 2.7.1 <i>Operación de un SBR</i> | 35 |
| 2.7.2 <i>Diseño del Reactor.</i> | 36 |
| 2.7.3 <i>Costos</i> | 38 |
| 2.7.4 <i>Ventajas de un SBR.</i> | 39 |
| 2.7.5 <i>Desventajas en un SBR</i> | 40 |
| 2.8 REMOCIÓN DE NITRÓGENO EN UN SBR. | 40 |
| | 1 |



| | |
|---|-----------|
| 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 43 |
| 3.1 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA EXPERIMENTAL | 44 |
| 3.1.1 <i>Aclimatación de la biomasa.</i> | 44 |
| 3.1.2 <i>Sistema Batch.</i> | 46 |
| 3.1.3 <i>Sistema SBR</i> | 47 |
| 3.1.4 <i>Método de Fenton.</i> | 49 |
| 3.1.4.1 Cálculo de las concentraciones de FeSO_4 y de H_2O_2 para la producción del reactivo de Fenton | 49 |
| 3.1.4.1.1 Cálculos para conocer la concentración de FeSO_4 a agregar | 49 |
| 3.1.4.1.2 Cálculos para conocer la concentración de H_2O_2 | 49 |
| 3.1.4.2 Metodología para el método Fenton | 50 |
| 3.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS | 53 |
| 3.2.1 <i>Sólidos en Suspensión Totales (SST).</i> | 53 |
| 3.2.2 <i>Demanda Química de Oxígeno</i> | 54 |
| 3.2.3 <i>Nitrógeno Amoniacal (N-NH_4^+)</i> | 55 |
| 3.2.4 <i>Nitritos (N-NO_2).</i> | 55 |
| 3.2.5 <i>Nitratos (N-NO_3).</i> | 55 |
| 3.2.6 <i>pH</i> | 56 |
| 3.2.7 <i>Oxígeno Disuelto.</i> | 56 |
| 3.2.8 <i>Color y Turbiedad</i> | 56 |
| 4. ANÁLISIS Y RESULTADOS. | 57 |
| 4.1 SISTEMAS BATCH. | 57 |
| 4.2 SISTEMA SBR. | 59 |
| 4.2.1 <i>Demanda Química de Oxígeno (DQO)</i> | 59 |
| 4.2.2 <i>Nitrógeno Amoniacal, Nitratos y Nitritos.</i> | 59 |
| 4.2.3 <i>Potencial Oxido-Reductor (OPR)</i> | 62 |
| 4.3 MÉTODO FENTON | 63 |
| 4.3.1 <i>Demanda Química de Oxígeno</i> | 63 |
| 4.3.2 <i>Nitrógeno Total y Amoniacal.</i> | 64 |
| 4.3.3 <i>Sólidos en Suspensión y Sedimentables.</i> | 65 |
| 4.3.4 <i>Turbidez y Color</i> | 66 |
| 4.4 TRATAMIENTO CON LODOS ACTIVADOS | 67 |
| 5. CONCLUSIONES | 70 |
| 6. BIBLIOGRAFIA | 72 |
| 7. ANEXOS | 75 |
| 7.1 ANEXO I TÉCNICAS ANALÍTICAS | 75 |
| COLOR | 75 |



| | |
|---|----|
| TURBIEDAD | 75 |
| DEMANDA QUÍMICA DE OXIGENO (DQO) (MERCK) | 76 |
| NITRÓGENO TOTAL Y AMONICAL. | 77 |
| SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN TOTALES. | 78 |
| DETERMINACIÓN DE NITRITOS | 79 |
| DETERMINACIÓN DE NITRATOS | 80 |
| PRUEBA DE JARRAS PARA FENTON | 82 |
| 7.2 ANEXO II FOTOGRAFICO | 83 |
| 7.3 ANEXO III REGLAMENTO SOBRE EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES E INDUSTRIALES. | 84 |
| 7.3.1 <i>Ley de Aguas Nacionales (LAN)</i> | 84 |
| 7.3.2 <i>Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA)</i> | 85 |

**INDICE DE TABLAS**

| | | |
|------------------|---|-----------|
| TABLA 1. | COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL GAS NATURAL | 11 |
| TABLA 2. | ESTRUCTURAS DE LAS ALCANOLAMINAS | 16 |
| TABLA 3. | PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LA DEA | 18 |
| TABLA 4. | VALORES TÍPICOS DE LOS COEFICIENTES CINÉTICOS PARA EL PROCESO DE NITRIFICACIÓN EN CULTIVOS EN SUSPENSIÓN | 23 |
| TABLA 5. | COEFICIENTES TÍPICOS PARA EL PROCESO DE DESNITRIFICACIÓN EN CULTIVOS PUROS | 24 |
| TABLA 6. | COEFICIENTES CINÉTICOS EN CULTIVOS DE SUSPENSIÓN MIXTOS EN LA FASE ANÓXICA | 25 |
| TABLA 7. | COEFICIENTES CINÉTICOS EN CULTIVOS MIXTOS EN LA FASE AEROBIA | 25 |
| TABLA 8. | COMPUESTOS ORGÁNICOS INHIBIDORES DE LA NITRIFICACIÓN | 28 |
| TABLA 9. | COSTO DE LOS EQUIPOS SBR CON BASE EN DIFERENTES PROYECTOS | 38 |
| TABLA 10. | COSTO DE EQUIPO A NIVEL PRESUPUESTO CON BASE A DIFERENTES CAUDALES | 39 |
| TABLA 11. | COSTO DE CONSTRUCCIÓN PARA UN SISTEMA COMPLETO DE SBR | 39 |
| TABLA 12. | COMPOSICIÓN MEDIO NUTRITIVO | 44 |
| TABLA 13. | RELACIONES DE DQO GLUCOSA-DIETANOLAMINA | 45 |
| TABLA 14. | CONCENTRACIONES INICIALES DE DEA | 47 |
| TABLA 15. | CANTIDAD DE HIERRO A ADICIONAR A LAS PRUEBAS DE JARRAS | 49 |
| TABLA 16. | CANTIDAD DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO A AGREGAR A LAS PRUEBAS DE JARRAS | 50 |
| TABLA 17. | CANTIDAD DE AMINAS ALIMENTADAS A LOS REACTORES BIOLÓGICOS | 52 |
| TABLA 18. | TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE LOS PARÁMETROS SELECCIONADOS .. | 53 |
| TABLA 19. | RELACIONES EN LAS PRUEBAS DE DQO | 54 |
| TABLA 20. | PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE DIETANOLAMINA EN EL SISTEMA BATCH | 57 |
| TABLA 21. | VALORES DE LAS CONCENTRACIONES DEL DQO A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE HIERRO .. | 63 |
| TABLA 22. | CONCENTRACIÓN DE NITRÓGENO TOTAL Y AMONICAL A LAS DIFERENTES CONCENTRACIONES DE HIERRO | 64 |



INDICE FIGURAS

| | | |
|-------------------|---|----|
| Figura 1. | Esquema del proceso Girbotol..... | 14 |
| Figura 2. | Ruta propuesta para el metabolismo de TEA, DEA Y MEA; por una bacteria gram-negativa. TCA, ácido tricarbólico)..... | 19 |
| Figura 3. | Ciclo del Nitrógeno en el tratamiento de aguas residuales..... | 21 |
| Figura 4. | Influencia del pH en la Nitrificación..... | 26 |
| Figura 5. | Efecto de la Temperatura en la remoción de Nitrógeno..... | 27 |
| Figura 6. | Esquema de un proceso cíclico de reactores secuenciales en Batch para la eliminación de nitrógeno.)..... | 36 |
| Figura 7. | Ciclo SBR incorporando una remoción parcial de nitrógeno..... | 42 |
| Figura 8. | Fermentador usado en la experimentación..... | 46 |
| Figura 9. | Diagrama del sistema de reactores batch..... | 47 |
| Figura 10. | Sistema SBR (Sequential Reactor Batch)..... | 48 |
| Figura 11. | Prueba de jarras con el método de Fenton..... | 51 |
| Figura 12. | Jarra con reactivo de Fenton..... | 51 |
| Figura 13. | Aminas Gastadas antes y después del tratamiento de Fenton..... | 52 |
| Figura 14. | Coloración de las aminas gastadas antes de cualquier tratamiento y al finalizar el tratamiento biológico..... | 52 |
| Figura 15. | Columna de Cadmio Cuperizado..... | 56 |
| Figura 16. | Porcentajes de remoción de DQO..... | 58 |
| Figura 17. | Remoción de dietanolamina en el sistema..... | 59 |
| Figura 18. | Comportamiento del Nitrógeno total, amoniacal y orgánico..... | 60 |
| Figura 19. | Concentración de nitratos y nitritos en el sistema..... | 61 |
| Figura 20. | Comportamiento de O.D y del OPR..... | 62 |
| Figura 21. | Comportamiento de la amina gastada en la prueba de Jarras de Fenton..... | 64 |
| Figura 22. | Comportamiento del Nitrógeno Total y Amoniacal en las pruebas de Jarras..... | 65 |
| Figura 23. | Sólidos Suspendidos Totales..... | 65 |
| Figura 24. | Sólidos Sedimentables..... | 66 |
| Figura 25. | Turbidez en las distintas pruebas con el método Fenton..... | 66 |
| Figura 26. | Remoción de DQO en los diferentes reactores..... | 67 |
| Figura 27. | Remoción de Nitrógeno Total..... | 68 |
| Figura 28. | Remoción de Nitrógeno Amoniacal..... | 68 |
| Figura 29. | Remoción de color en sistema biológico..... | 69 |
| Figura 30. | Fotómetro MERCK Spectroquant Nova 60 (DQO)..... | 83 |
| Figura 31. | Termo reactor TH904 para la digestión de muestras para la determinación de DQO..... | 83 |
| Figura 32. | Celdas para la determinación de la demanda química de oxígeno..... | 83 |
| Figura 33. | Turbidímetro ORBECHELLIGE 966..... | 83 |
| Figura 34. | Colorímetro HANNA HI 93727..... | 83 |
| Figura 35. | Aparato de Destilación Labconco 65000 (Prueba de Nitrógeno Total y Amoniacal) y coloración de las muestras después de la destilación..... | 83 |



RESUMEN

Uno de los procesos más importantes en el endulzamiento de gas natural es la eliminación de gases ácidos por absorción química con soluciones acuosas de alcanolaminas, como la Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA), Metildietanolamina (MDEA) y Dimetiletanolamina (DMEA), tras varios ciclos de uso estas aminas van perdiendo su poder absorbente, convirtiéndose en sales estables al calor, conocidas como "aminas gastadas". No es común que en los centros de trabajo donde se generan aminas gastadas exista un tratamiento para su recuperación o destrucción, por lo que son desechadas al agua residual. Por lo anterior es importante encontrar alternativas para su tratamiento. Por tal motivo, el objetivo del presente estudio es determinar la biodegradabilidad de la DEA en una serie de reactores por lotes, en el reactor SBR por ser ésta la alcanolamina más utilizada en México en la operación de endulzamiento antes descrita. En las pruebas realizadas por lotes los porcentajes de degradación fueron superiores al 90% en 72 h de tratamiento. En el sistema SBR, a una concentración fija de amina de 1500mg/L (medida en término de DQO) y 7 h de tratamiento se obtiene un porcentaje de remoción del 91% de DQO, además de que se obtiene una disminución del nitrógeno amoniacal. A una concentración de 1000 mgO₂/L, la DEA es eliminada en menor tiempo (7 h) en el SBR que en el sistema por lotes.



1. INTRODUCCIÓN

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos gaseosos formado principalmente por metano. Sin embargo, debido a que se encuentra en depósitos naturales subterráneos viene acompañado de diversas impurezas o contaminantes, entre los cuales están los gases ácidos H_2S y CO_2 que provocan corrosión en las líneas y equipos de proceso dificultando su distribución, disminuyen su poder energético e incrementan la toxicidad en los gases emitidos durante la combustión.

Para la remoción o eliminación de estos compuestos ácidos del gas se utilizan sistemas de absorción-desorción utilizando un solvente selectivo. El gas alimentado se denomina "amargo", el producto "gas dulce" y el proceso se conoce generalmente como "endulzamiento". Existen diversas patentes para llevar a cabo el proceso de endulzamiento del gas natural, las cuales difieren en el tipo y composición del solvente empleado.

El aumento en la demanda del gas natural obliga a mejorar el proceso de endulzamiento, al incrementar la producción de gas dulce y disminuir los costos de operación, reduciendo las pérdidas de amina, mediante la manipulación de las variables operativas e implementación de dispositivos, sin alterar la capacidad ni la calidad de endulzamiento.

Actualmente el enfoque está dirigido hacia las aminas secundarias y terciarias, particularmente sobre el uso de mezclas de dietanolamina (DEA) y metildietanolamina (MDEA) para llevar a cabo la separación del CO_2 .

Cabe resaltar que la dietanolamina (DEA) se recomienda en cantidades menores al 35% en peso para evitar que se presente el fenómeno de corrosión; esta amina en particular es selectiva hacia el CO_2 y H_2S mientras que la metildietanolamina (MDEA) es selectiva hacia el H_2S .



El problema principal que surge a raíz de estos procesos es que eventualmente se presenten prácticas anómalas de operación desechando las aminas gastadas mezclándolas con aguas residuales de proceso, corrientes aceitosas, aguas amargas, etc., causando un gran impacto en el ambiente. Las aminas sufren una degradación paulatina que se manifiesta en la disminución de su poder absorbente al cabo de repetidos ciclos de absorción y regeneración cuando se llega a esta etapa se les denomina "aminas gastadas". La solución de amina es continuamente regenerada mediante la remoción de H_2S y CO_2 .

El vertido incontrolado de estos efluentes industriales produce un grave impacto en el medio acuático que los recibe. Niveles por encima de 0.2 mg/L de amoníaco libre disuelto en agua son extremadamente tóxicos para la vida acuática y producen una causada disminución del oxígeno disuelto en el agua. Por esta razón la eliminación de nitrógeno de las aguas residuales no es sólo deseable sino que está explícitamente exigida por la Ley de Aguas Nacionales (publicada en el Diario Oficial de la Nación el 1 de diciembre de 1992) y por la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA, publicada en el Diario Oficial de la Nación el 28 de enero de 1988) sobre el tratamiento de aguas residuales e industriales.

En la industria petrolera mexicana es necesario profundizar en el desarrollo de tecnologías que purifiquen o eliminen los compuestos nitrogenados, evaluando en el presente trabajo el sistema SBR empleado para la eliminación de los mismos.



1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo General

Estudiar la degradación de la dietanolamina en un sistema biológico aerobio a concentraciones equivalentes a las encontradas en aminas gastadas provenientes de procesos de endulzamiento de gas natural.

1.1.2 Objetivos Particulares

- Realizar pruebas en reactores tipo batch para determinar la degradación de soluciones acuosas de dietanolamina por tratamiento biológico.
- Diseño de un sistema de tratamiento biológico con lodos activados que permita la remoción de nitrógeno en todas sus formas para que las aguas residuales conteniendo aminas gastadas puedan ser descargadas al medio ambiente con cumplimiento de la normatividad ambiental vigente.
- Demostrar el tratamiento SBR a escala laboratorio del agua y determinar la eficiencia del tratamiento.



1.2 ALCANCES

- Realizar pruebas de biodegradabilidad de dietanolamina a escala de laboratorio.
- Caracterización del agua sintética basada en la medición de los parámetros de DQO, nitrógeno total, nitrógeno amoniacal, nitrógeno orgánico, nitratos y nitritos, sólidos suspendidos totales y volátiles, y la demanda de oxígeno sobre los reactores biológicos.
- Realizar pruebas de tratabilidad para determinar las condiciones óptimas de tratamiento de aminos gastadas, poniendo a consideración dos tratamientos, uno de ellos fisicoquímico: método de Fenton y el otro biológico con lodos activados.
- Caracterización de las aminos gastadas basada en la medición de los parámetros de DQO, nitrógeno total, nitrógeno amoniacal, nitrógeno orgánico, nitratos y nitritos, sólidos suspendidos totales, turbiedad, color y la demanda de oxígeno sobre las pruebas de jarra y los reactores biológicos.



2. FUNDAMENTOS

2.1 GAS NATURAL

Se define al gas natural como una mezcla de hidrocarburos como metano, etano, propano, butano y pentano, así como pequeñas cantidades de otros compuestos como bióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, nitrógeno y helio. Todos ellos existentes en fase gaseosa o en solución con petróleo en depósitos naturales subterráneos y en las condiciones correspondientes a dichos depósitos. (Martínez, 2000)

La composición del gas natural varía dependiendo del depósito del cual es extraído.

Tabla 1. Composición química del gas natural.

| HIDROCARBURO | COMPOSICIÓN QUÍMICA | INTERVALO (% en mol) |
|----------------------|--------------------------------|----------------------|
| Metano | CH ₄ | 50-92 |
| Etano | C ₂ H ₆ | 5-15 |
| Propano | C ₃ H ₈ | 2-14 |
| Butano | C ₄ H ₁₀ | 1-10 |
| Pentano | C ₅ H ₁₂ | 0-5 |
| Sulfuro de Hidrógeno | H ₂ S | 0-6 |
| Dióxido de Carbono | CO ₂ | 0-5 |
| Nitrógeno | N ₂ | 0-10 |

Al H₂S y al CO₂ se les denomina gases ácidos del gas natural. En muchos campos de donde es extraído el gas natural la presencia de estos compuestos es elevada los cuales le dan la denominación de "amargo". El ácido sulfhídrico, también conocido como sulfuro de hidrógeno, tiene la característica de tener un desagradable olor y ser muy tóxico. Cuando es separado del gas natural mediante el proceso de endulzamiento, es enviado a plantas recuperadoras de azufre en



donde es vendido en formal líquida para sus diversos usos industriales (producción de pólvora o usos médicos)

Por su parte el dióxido de carbono es un gas incoloro e inodoro, que a concentraciones bajas no es tóxico pero en concentraciones elevadas incrementa la frecuencia respiratoria y puede llegar a producir sofocación. Se puede licuar fácilmente por compresión, sin embargo, cuando se enfría a presión atmosférica se condensa como sólido en lugar de hacerlo como líquido. El dióxido de carbono es soluble en agua y la solución resultante puede ser ácida como resultado de la formación de ácido carbonilo, he aquí la propiedad corrosiva que el CO_2 presenta en presencia de agua.

2.2 ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL

2.2.1 Endulzamiento por absorción con reacción.

El proceso de absorción consiste en el contacto del gas amargo con solventes que atrapan selectivamente los compuestos ácidos y tiene como propósito endulzar el gas natural ácido que contiene cantidades significativas de compuestos de azufre o mezclas de compuestos de azufre y bióxido de carbono para convertirlo en gas dulce. Dentro de los solventes empleados existen dos tipos, los físicos y los químicos.

En los procesos de *absorción química* se utiliza como medio de separación un solvente químico, el cual reacciona con los gases ácidos para formar compuestos regenerables por medio de la acción directa ó indirecta del calor. Normalmente eliminan ácido sulfhídrico y dióxido de carbono en un amplio rango de composiciones en alimentación, obteniendo especificaciones de línea en el producto purificado. Un ejemplo es la remoción de CO_2 ó H_2S con NaOH ó



también con monoetanolamina (MEA). Para reacciones irreversibles el líquido resultante debe ser depuesto, mientras que en las reacciones reversibles el líquido se puede regenerar. Por lo tanto las reacciones reversibles son preferidas.

En los procesos de *absorción física* el medio de separación es un agente físico, basándose en la afinidad de éste por los compuestos ácidos. Normalmente las presiones de operación son altas, así como las composiciones de alimentación, por lo cual la separación se efectúa disminuyendo la presión en etapas consecutivas, ya sea por medio de aire ó usando calor a baja presión.

Cuando se utilizan soluciones de alcanolaminas como solventes, se denominan procesos químicos debido a que la base de alcanolaminas en solución acuosa reacciona con los gases ácidos para reducir altas concentraciones de ácido sulfhídrico y bióxido de carbono a niveles muy bajos.

Existen diversos procesos de endulzamiento de gas natural basados en principios de absorción y desorción de compuestos amargos los cuales difieren en el tipo de solvente utilizado. El proceso más utilizado en la industria petrolera mexicana es el Girbotol (*Texta, 1998*).

2.2.2 Proceso Girbotol.

El proceso Girbotol es un método de absorción por aminas para la eliminar el ácido sulfhídrico o el dióxido de carbono de una mezcla gaseosa. La absorción es la transferencia de un componente soluble de una mezcla en fase gaseosa a un absorbente líquido, cuya volatilidad es baja en condiciones de proceso (*Perry, 1992*). En el proceso Girbotol, ya sea etanolamina o dietanolamina, ambas aminas orgánicas altamente básicas, se deja fluir por pasos estrechos a través de una torre en donde se pone en contacto directo con el H₂S y el CO₂ para absorberlos del gas que se desea purificar, el cual va subiendo por la torre.



La amina contaminada se lleva desde el fondo de la torre a un extractor con vapor donde fluye a contracorriente con el vapor, el cual tiene función de extraer estos compuestos de la amina. Después de esto la amina se regresa a la parte superior de la torre de absorción.

El método donde se emplea la dietanolamina es el más usado en la industria del petróleo para la purificación de los gases naturales y de refinería, donde se recupera el ácido sulfhídrico para la fabricación de azufre. La eliminación del bióxido de carbono se hace normalmente con monoetanolamina.

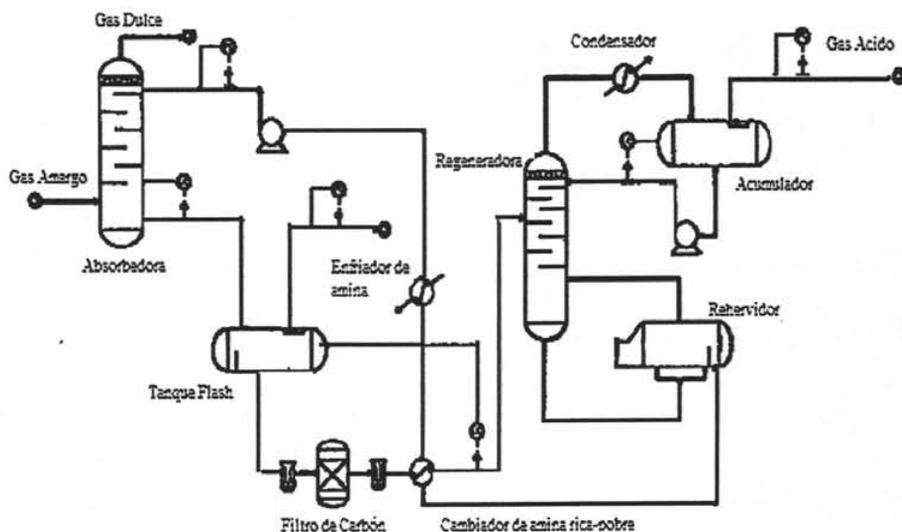
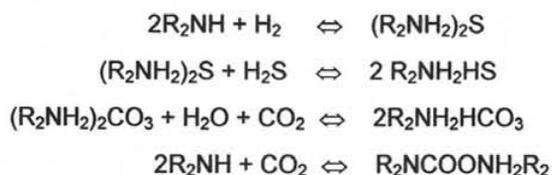


Figura 1. Esquema del proceso Girbotol. (Martínez, 2000)

El principio de los procesos de amina se basa en una reacción reversible de una base débil con un ácido débil para formar una sal soluble en agua. La naturaleza reversible de estas reacciones permite la regeneración de la solución de amina.

A continuación se presenta el esquema de reacción para la DEA:



Donde: R = C₂H₄OH

A temperaturas bajas las reacciones anteriores se desplazan hacia la derecha y a temperaturas altas se desplazan hacia la izquierda. Por lo que, si la amina se pone en contacto con el gas amargo a una temperatura que va de 27°C a 38°C, los gases ácidos se absorberán para formar las sales de amina. Si a esta solución se le suministra calor y la temperatura aumenta de 115°C a 121°C, la reacción se hace reversible, los gases ácidos son desplazados y la amina se regenera, empleándose nuevamente en el proceso. (*Texta, 1998*)

2.2.3 Solventes

Hay dos clases de solventes utilizados en el proceso de endulzamiento, los físicos y los químicos.

A continuación se enlistan las consideraciones que se debe tener en cuenta al elegir el tipo de solvente con el que se va a trabajar en un proceso de endulzamiento:

1. La presión y la temperatura de operación.
2. La cantidad de gases contenidos y los que se desean remover, la selectividad y la especificaciones del gas a tratar.
3. Eliminación de los gases ácidos (recuperación de azufre, incineración)
4. Contaminantes en el gas de entrada (oxígeno, compuestos de azufre)
5. Preferencias del cliente (capital y costos de operación, eficiencia del combustible, costos de los solventes, etc.)



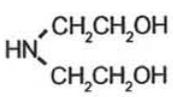
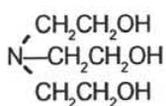
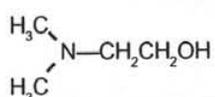
2.2.3.1 Solventes químicos

Por lo general son alcanolaminas en solución acuosa que reaccionan química y reversiblemente con los gases ácidos, por consiguiente al elevar la temperatura se puede recuperar el solvente.

Las aminas son compuestos derivados del amoniacó (NH_3), son bases orgánicas donde uno, dos o tres grupos alquilo pueden ser sustituidos en lugar de los hidrógenos en el amoniacó para dar aminas primarias, secundarias y terciarias, respectivamente.

Las aminas se dividen en primarias (monoetanolamina, diglicolamina), secundarias (dietanolamina) y terciarias (metildietanolamina, trietanolamina) dependiendo del número de sustituciones que se haga sobre el nitrógeno.

Tabla 2. Estructuras de las alcanolaminas (Marín, 2003).

| ALCANOLAMINAS (fórmulas estructurales) | |
|--|---|
| Monoetanolamina | $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ |
| Dietanolamina |  |
| Trietanolamina |  |
| Dimetiletanolamina |  |



Las aminas se han convertido en sustancias químicas muy importantes ya que son empleadas como solventes en los procesos de endulzamiento de gas natural. En un inicio la monoetanolamina (MEA) era la más utilizada en cualquier aplicación de endulzamiento, después fue sustituida por la dietanolamina (DEA) ya que da mejores resultados. El uso de estas aminas depende de su grado de selectividad para la remoción de los contaminantes ácidos.

2.2.3.1.1 Dietanolamina (DEA)

Es una amina secundaria comúnmente utilizada en cantidades menores al 35% en peso, sin embargo, su uso aumenta la posibilidad de corrosión en la tubería y equipos de proceso.

Su uso tiene las siguientes ventajas:

- ◆ Selectividad hacia el H_2S y CO_2
- ◆ Se usa a presiones altas.
- ◆ Volatilidad relativamente baja.
- ◆ Baja energía de regeneración (relativa inestabilidad de sus productos de reacción).

| | |
|--------------------|---|
| Dietanolamina | di(2-hidroxietilamiona) |
| Fórmula: | $NH(CH_2CH_2OH)_2$ |
| Nombres en inglés: | <i>2,2'-iminodiethanol</i> <i>Diethyloamine</i> <i>Bis (hydroxyethyl) amine</i> <i>2,2'-dihydroxydiethylamine</i> <i>Bis (2-hydroxyethyl) amine</i> |



Tabla 3. Propiedades físicas y químicas de la DEA.

| PROPIEDAD | VALOR O CARACTERÍSTICA |
|--------------------------------|--|
| Apariencia | Líquido incoloro que con el tiempo cambia a un color amarillo, viscoso, olor ligeramente amoniacal |
| Peso molecular | 105.14 g/mol |
| Fórmula Molecular | $C_4H_{11}NO_2$ |
| Composición Porcentual | C 45.69%, H 10.55%, N 13.32%, O 30.43% |
| Fórmula lineal | $(HOCH_2CH_2)_2NH$ |
| Densidad experimental | 1.0942 g/mL |
| Punto de fusión | 28 °C |
| Punto de ebullición | 268.8 °C a 760 mmHg |
| Punto de ebullición | 217 °C a 150 mmHg |
| Viscosidad a 30° | 351.9 cP; |
| pH (sol. acuosa al 10%) a 25°C | 12.00 |
| Temperatura de auto ignición: | 410°C |
| Peligro | Se descompone al arder, produciendo humos tóxicos. |
| Peligro de Fuego | Al exponer al calor o flama |
| Combatir fuego con: | Polvos, pulverización con agua. Espuma de alcohol, agua y CO ₂ |
| Reacciona con: | Puede reaccionar violentamente con ácidos fuertes y anhídridos y con materiales oxidándolos, en especial el cobre. La solución en agua es moderadamente básica. |

(Kraeling, 2004; The Merck Index, 2004)



2.3 RUTAS METABÓLICAS DE DEGRADACIÓN DE AMINAS.

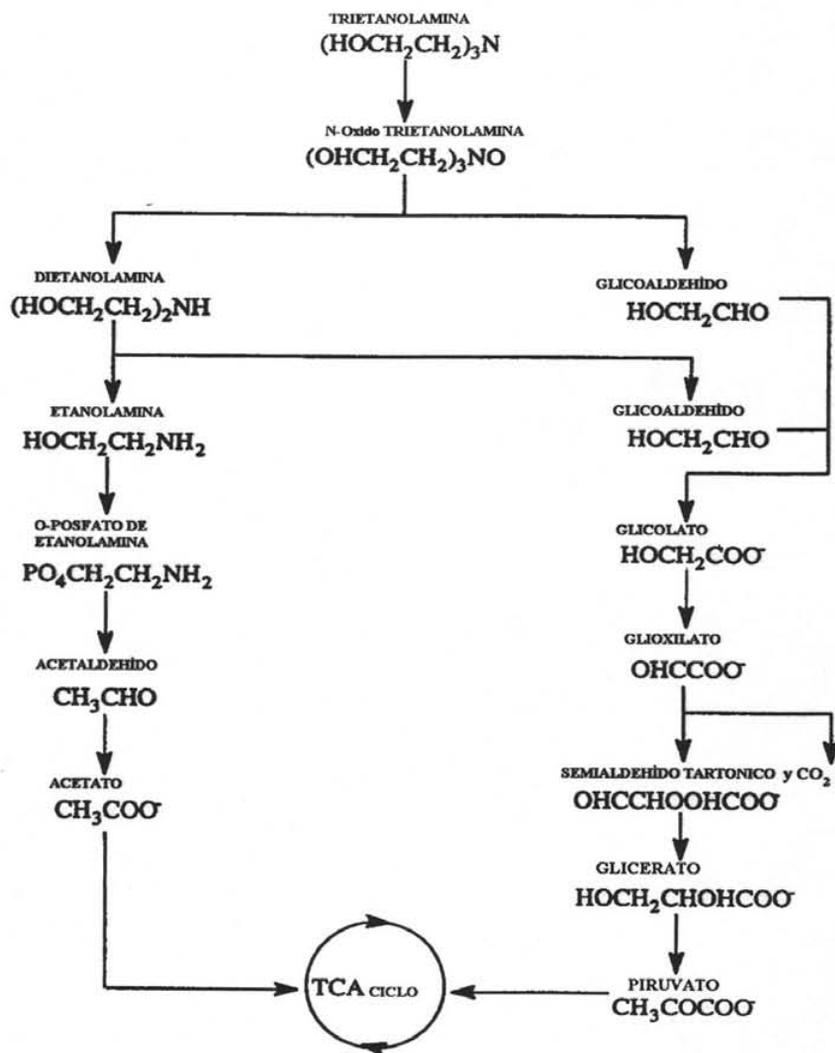


Figura 2. Ruta propuesta para el metabolismo de TEA, DEA Y MEA; por una bacteria gram-negativa. TCA, ácido tricarbóxico. (Marín, 2003)



2.4 TECNOLOGÍAS DE DESTRUCCIÓN DE AMINAS GASTADAS.

Tradicionalmente en el campo de la depuración se acostumbra distinguir dos tipos de procesos: los biológicos y los fisicoquímicos, combinados con tres niveles de tratamiento:

1. Primario.
2. Secundario.
3. Terciario.

Esta clasificación tradicional se originó por la evaluación de las necesidades de control de la contaminación del agua. Los procesos biológicos son aquellos que emplean microorganismos para eliminar la materia orgánica y se usan asociados con sedimentadores.

En cambio en los procesos fisicoquímicos, como la coagulación-floculación, se recurre a la adición de reactivos para atrapar y formar floculos pesados a partir del material coloidal en suspensión. Dado que en los lodos, producto del tratamiento, se encuentran tanto los contaminantes originales como los reactivos añadidos, estos lodos se generan en una mayor cantidad.

2.5 PROCESOS BIOLÓGICOS PARA LA DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS NITROGENADOS.

Los métodos más usados en la remoción de nitrógeno en el tratamiento de aguas residuales son los físicos y los biológicos. Los procesos físicos son limitados para remover el nitrógeno orgánico contenido en los sólidos suspendidos, el punto en estos procesos es que muchos de los nutrientes incluidos en el agua se mantienen después de estos tratamientos. Los estudios realizados por Powers (1993)



muestran menos del 10% de la remoción de nitrógeno y menos del 5% en la remoción de fósforo a través de un tratamiento físico. En el tratamiento biológico puede remover algunos nutrientes, pero no puede quitar la mayoría.

2.5.1 Transformación Biológica del Nitrógeno.

Los tres procesos biológicos directamente involucrados en la remoción biológica de nitrógeno en el tratamiento de aguas residuales son la amonificación, nitrificación y desnitrificación. En la Figura 3 muestra la interacción entre los tres procesos en el Ciclo de Nitrógeno.

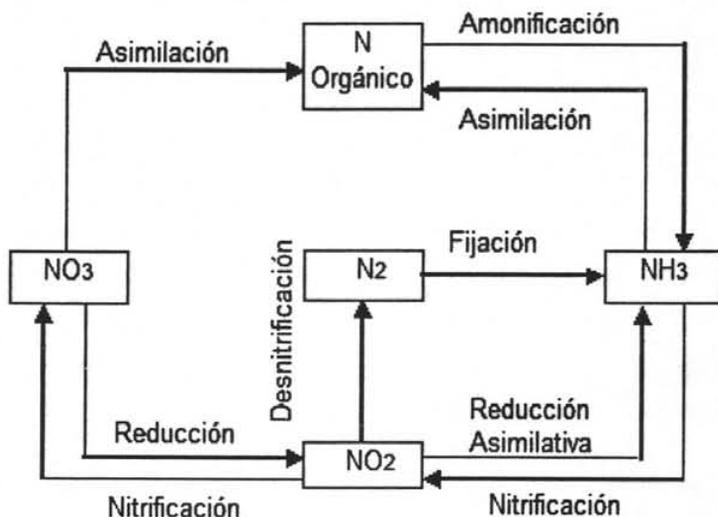


Figura 3. Ciclo del Nitrógeno en el tratamiento de aguas residuales.

La amonificación ocurre cuando el nitrógeno orgánico es convertido en amoníaco, este es un mecanismo importante que permite que el nitrógeno sea removido a través de la hidrólisis del amoníaco, donde son rotos los enlaces para producir amonio o es directamente incorporado en la biosíntesis en el crecimiento bacterial.



El nitrógeno como amonio o nitrato puede ser asimilado por bacterias para formar su masa celular con la asimilación de nitrógeno donde hay una pérdida de nitrógeno soluble. Está no es una de las mejores formas para la remoción de nitrógeno. En muchas aguas residuales domésticas y agrícolas requieren la remoción de nitrógeno ya que la concentración inicial de los nutrientes es tan elevada que una vez que las bacterias lo han asimilado para su crecimiento existe un remanente todavía alto.

La nitrificación es la oxidación biológica del nitrógeno de amonio el cual es oxidado a nitrito por bacterias y a su vez es oxidado a nitratos, muchos de estos procesos son autotróficos, a través de una bacteria heterotrófica y cuya función es la nitrificación. En muchos casos, poca cantidad de nitrito existe en el sistema porque la conversión de amonio a nitrito es generalmente un proceso intermediario. La formación de nitrato puede ser usado como fuente de nitrógeno o como un aceptor de electrones. Por consiguiente al sistema de remoción de nitrógeno se le incorpora la desnitrificación y es común en regiones en donde la eutroficación ocurre.

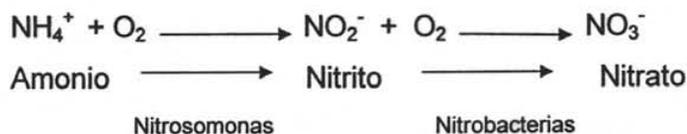




Tabla 4. Valores típicos de los coeficientes cinéticos para el proceso de nitrificación en cultivos en suspensión (valores para cultivos puros). (Metcalf, 1996).

| COEFICIENTE | BASE | VALOR | |
|--------------|-------------------------|-------------|--------|
| | | Intervalo | Típico |
| Nitrosomonas | | | |
| μ_m | d^{-1} | 0.3 – 2.0 | 0.7 |
| K_S | $NH_4^+ - N, mg/L$ | 0.2 – 2.0 | 0.6 |
| Nitobacter | | | |
| μ_m | d^{-1} | 0.4 – 3.0 | 1.0 |
| K_S | $NO_2^- - N, mg/L$ | 0.2 – 5.0 | 1.4 |
| Global | | | |
| μ_m | d^{-1} | 0.3 – 3.0 | 1.0 |
| K_S | $NH_4^+ - N, mg/L$ | 0.2 – 5.0 | 1.4 |
| Y | $NH_4^+ - N, mg SSV/mg$ | 0.1 – 0.3 | 0.2 |
| k_d | d^{-1} | 0.03 – 0.06 | 0.05 |

μ_m : tasa máxima de crecimiento específico; K_S constante de media velocidad; Y coeficiente de rendimiento máximo durante un período de crecimiento logarítmico; k_d coeficiente de degradación endógena.

La desnitrificación es el proceso clave para la remoción de nitrógeno en el agua residual, esto ocurre cuando la concentración de oxígeno en el agua comienza a disminuir lo suficiente para que la bacteria empiece a utilizar el nitrato como un aceptor de electrones bajo condiciones anóxicas. El nitrato es reducido por la bacteria heterotrófica a nitrito para después reducirlo a nitrógeno gaseoso, entonces deja el agua como un gas inerte.





Tabla 5. Coeficientes típicos para el proceso de desnitrificación en cultivos puros (Metcalf, 1996).

| COEFICIENTE | BASE | VALOR | |
|-------------|--------------------------|-------------|--------|
| | | Intervalo | Típico |
| μ_m | d^{-1} | 0.3 – 0.9 | 0.3 |
| K_S | $NO_3^- - N$, mg/L | 0.06 – 0.20 | 0.1 |
| Y | $NO_3^- - N$, mg SSV/mg | 0.4 – 0.9 | 0.8 |
| k_d | d^{-1} | 0.04 – 0.08 | 0.05 |

μ_m tasa máxima de crecimiento específico; K_S constante de media velocidad; Y coeficiente de rendimiento máximo durante un período de crecimiento logarítmico; k_d coeficiente de degradación endógena.

2.5.2 Sistemas de Remoción Biológica de Nitrógeno.

Muchos tipos de sistemas de remoción biológica de nitrógeno han sido desarrollados, lo común entre ellos son las secuencias de las zonas aerobias y anóxicas, donde son requeridas las condiciones para producir la nitrificación y la desnitrificación. Algunos esquemas de tratamiento conducen la nitrificación y la desnitrificación en sistemas separados y se conocen como procesos duales de lodos activados. Una desventaja de estos procesos es la utilización de más equipo, como las tuberías y clarificadores. Los sistemas sencillos de lodos también son usados, donde la nitrificación y la desnitrificación ocurren en un sistema pero en diferentes zonas, esto puede aumentar el número de tanques.

Lo más reciente es el desarrollo de sistemas para la remoción de nitrógeno es utilizar una secuencia de reactores tipo batch. Este tipo de reactores no opera continuamente como los antes mencionados, pero lo realiza como un sistema en serie, utilizando diferentes estrategias de alimentación y aeración, esto es posible al desarrollar el mismo proceso en un solo tanque.



Tabla 6. Coeficientes cinéticos en cultivos de suspensión mixtos en la fase anóxica. (Lyberatos, 2003)

| COEFICIENTE | BASE | VALOR | |
|-------------|--------------------------|--------------------------|--------------------|
| | | <i>Ps. denitrificans</i> | <i>B. Subtilis</i> |
| μ_m | h^{-1} | 0.10 | 0.52 |
| K_n | $NO_3^- - N$, mg/L | 0.77 | 0.676 |
| Y | mg SSV/mg $NO_3^- - N$, | 1.02 | 1.647 |
| K | $NO_3^- - N$, mg/L | 8.75 | 0.877 |
| μ_{m2} | h^{-1} | 0.10 | 0.0442 |
| K_{n2} | $NO_2^- - N$, mg/L | 0.28 | 0.0015 |
| Y_n | mg SSV/mg $NO_2^- - N$, | 1.41 | 2.699 |

μ_m : tasa máxima de crecimiento específico en la reducción de nitrato a nitrito, K_n : constante media de saturación de nitrato, Y: coeficiente de rendimiento de crecimiento en la reducción de nitrato a nitrito, K: constante de inhibición, μ_{m2} : tasa máxima de crecimiento específico en la reducción de nitrito a nitrógeno gas, K_{n2} : constante media de saturación de nitrito, Y_n : coeficiente de rendimiento de crecimiento en la reducción de nitrito a nitrógeno gas.

Tabla 7. Coeficientes cinéticos en cultivos mixtos en la fase aerobia. (Lyberatos, 2003)

| COEFICIENTE | BASE | VALOR | |
|-------------|--------------------|--------------------------|--------------------|
| | | <i>Ps. denitrificans</i> | <i>B. Subtilis</i> |
| μ | h^{-1} | 0.41 | 0.245 |
| K_s | mg Sustrato /L | 3.68 | 290 |
| Y | mg SSV/mg sustrato | 0.652 | 0.248 |

μ : tasa máxima de crecimiento específico, K_s : constante media de saturación del sustrato, Y: coeficiente de rendimiento de crecimiento en la utilización del sustrato.



2.5.3 Condiciones de Operación y Problemas en la Remoción Biológica de Nitrógeno.

Muchos son los parámetros como el tiempo de retención de celular y el tiempo de retención hidráulico afectan la operación del sistema de tratamiento de aguas residuales y otras como la relación de carbono-nitrógeno en el agua residual, el pH en el reactor y la inhibición de la nitrificación.

La relación carbono-nitrógeno (C:N) es un importante parámetro cuando comienza la determinación de la remoción de nitrógeno en el agua residual. *Grady (1999)* sugieren que se obtienen excelentes remociones de nitrógeno cuando en las aguas existe una relación COD:N > 9. Un alto contenido de carbono orgánico incrementa la eficiencia de la remoción de nitrógeno porque provee mayor cantidad de donadores de electrones para la desnitrificación.

Los procesos de nitrificación y desnitrificación son eficientes en un cierto intervalo de temperatura y pH. La desnitrificación es más eficiente en pH neutro, mientras tanto la nitrificación puede ser óptima en hasta un pH de 8. (*Metcalf, 1996*)

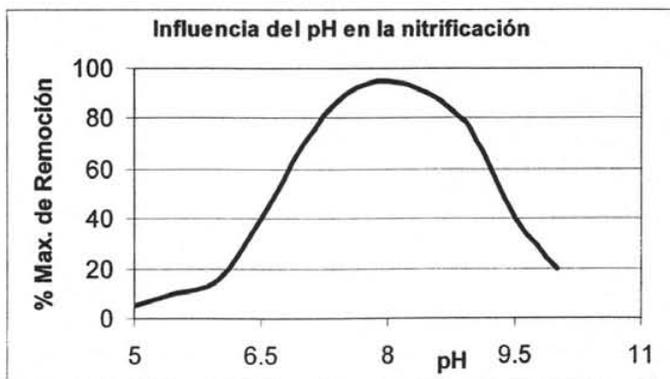


Figura 4. Influencia del pH en la Nitrificación



Las eficiencias de nitrificación y desnitrificación decrecen con la disminución de la temperatura sobre un intervalo normal de operación (5 – 30 °C), en donde los intervalos óptimos se dan a altas temperaturas. (Metcalf, 1996)

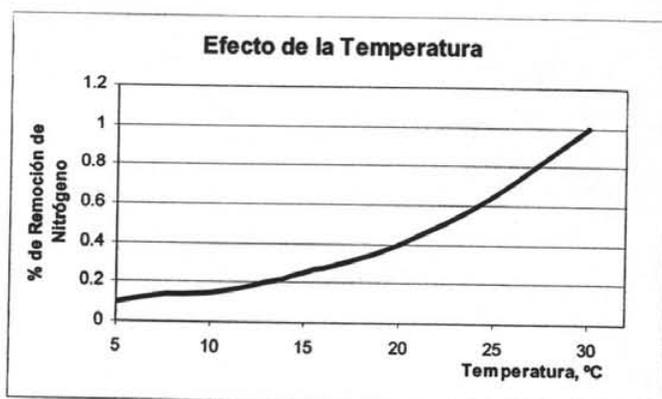


Figura 5. Efecto de la Temperatura en la remoción de Nitrógeno.

La inhibición de la nitrificación usualmente no es un problema en el agua residual doméstica o en aguas residuales que contienen bajas concentraciones de amoníaco. La nitrificación puede ser inhibida por la disminución de la temperatura, la baja concentración de Oxígeno Disuelto (O.D.), inhibidores orgánicos, amoníaco y ácido nitroso libre con una concentración entre 0.22 – 2.8 mg de N/L. Niveles de 10 – 150 mg de N/L de amoníaco libre inhiben a la producción de nitrito por las nitrosomonas, mientras que concentraciones entre 0.1 – 1.0 mg de N/L inhiben a las nitrobacterias que oxidan los nitritos a nitratos.

La tabla siguiente se muestra una lista de sustancias orgánicas que causan algún grado de inhibición.

**Tabla 8.** *Compuestos Orgánicos inhibidores de la Nitrificación.*

| COMPUESTO | CONC. QUE GENERA 50% INHIBICION, (mg/L) |
|-----------------------------|--|
| <i>Acetona</i> | 2,000 |
| <i>Bisulfato de Carbono</i> | 38 |
| <i>Cloroformo</i> | 18 |
| <i>Etanol</i> | 2,400 |
| <i>Fenol</i> | 5.6 |
| <i>Etilendiamina</i> | 17 |
| <i>Hexametildiamina</i> | 85 |
| <i>Anilina</i> | > 1 |
| <i>Monoetanolamina</i> | > 200 |

(Metcalf, 1996)

2.6 PROCESO FISICOQUIMICO PARA LA DEGRADACIÓN DE AMINAS GASTADAS. MÉTODO FENTON

2.6.1 Generalidades del Método Fenton

El método Fenton fue descubierto hace casi cien años pero su aplicación en el tratamiento de aguas contaminadas con biocidas, compuestos orgánicos tóxicos o no biodegradables no fue practicada sino hasta los 60. Este método presenta dos variantes en cuanto a su aplicación, estas son: la reacción fotocatalítica y la reacción térmica de Fenton.

En el proceso del Fenton se reportó que el ión ferroso promovía fuertemente la oxidación de ácido málico por peróxido de hidrógeno. Estudios posteriores han



demostrado que la combinación del peróxido de hidrógeno y una sal ferrosa dan origen a un oxidante muy eficaz, conocido como "reactivo de Fenton".

El método del Fenton implica 2 procesos en un solo paso, estos son: Coagulación-floculación y oxidación avanzada.

2.6.1.1 Coagulación-floculación.

La coagulación-floculación es un proceso en el que sales metálicas y/u otros compuestos de naturaleza orgánica son adicionados a los efluentes con la finalidad de desestabilizar el material coloidal y causar la agregación de pequeñas partículas formando agregados de mayor tamaño llamados flóculos, los cuales son fácilmente removidos por sedimentación.

2.6.1.2 Oxidación avanzada.

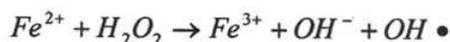
La oxidación química es el único proceso capaz de convertir compuestos considerados como recalcitrantes y tóxicos a compuestos inocuos como el dióxido de carbono y el agua. Los oxidantes químicos pueden ser aplicados en diferentes etapas del tratamiento dependiendo del efecto deseado. Entre las aplicaciones de los agentes oxidantes se incluye: la desinfección, control de color y sabor, eliminación de contaminantes específicos, oxidación de metales a su estado insoluble, oxidación y biodegradación de material orgánico. También se postula como un medio para mejorar la floculación y como coagulante auxiliar, aunque este mecanismo aún no es muy claro.

Se sabe que los radicales hidroxilo ($\text{OH}\bullet$) poseen un potencial de oxidación más fuerte que el ozono (O_3), 2.8 V para radicales hidroxilo ($\text{OH}\bullet$) y 2.07 para el ozono (O_3).



2.6.1.3 Reacción Térmica de Fenton.

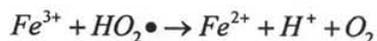
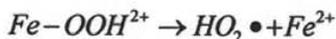
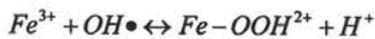
Para la reacción térmica de Fenton, hay mecanismos que proponen a los radicales hidroxilo como la especie oxidante, que son generados en la siguiente ecuación química:



Los radicales hidroxilo reaccionan con otro ión Fe^{2+}



El Fe^{3+} descompone catalíticamente H_2O_2 siguiendo un mecanismo de radicales libres que incluye a los radicales hidroxilo perhidroxilo, incluyendo las ecuaciones anteriores:



Durante el proceso de oxidación de Fenton, una gran cantidad de flocúlos de diversos tamaños se forman en el agua residual. De acuerdo a *Walling (1971)*



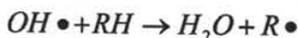
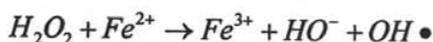
esos flocúlos son complejos hidroxio-férricos formados por complejas reacciones en cadena entre el peróxido y los iones ferrosos.

2.6.1.4 Reactividad de los radicales hidroxilo.

Algunos metales presentan propiedades especiales para transferir oxígeno, lo cual requiere del empleo del peróxido de hidrógeno. Los radicales hidroxilo son una de las especies químicas más reactivas, solamente anteceditas por el ión fluoruro. Sin embargo, se encuentran especies que presentan resistencias a la oxidación por la reacción de Fenton. Estas especies son pequeños alcanos clorados (tetracloroetano, tricloroetano), n-parafinas y pequeñas cadenas de ácidos carboxílicos (maléico, oxálico, acético, malónico).

2.6.1.5 Oxidación de la materia orgánica.

En un medio ácido el peróxido de hidrógeno en presencia del ión ferroso participa en las siguientes reacciones redox:



El radical hidroxilo $HO \bullet$ ataca a los compuestos orgánicos RH en el agua residual y ocasiona su descomposición.

Generalmente, el proceso de oxidación de Fenton se compone de cuatro etapas que son:

- ♦ Ajustamiento de pH.
- ♦ Reacción de oxidación.



- ◆ Neutralización y coagulación.
- ◆ Precipitación.

Entonces, las sustancias orgánicas se remueven en dos etapas de la oxidación y la coagulación.

2.6.1.6 Factores que influyen en la reacción de Fenton.

2.6.1.6.1 Efecto del pH

En estudios previos se ha demostrado que el efecto del pH en la oxidación Fenton es muy significativo, observando resultados óptimos con un pH cercano a 3. En una reacción de Fenton con un pH mayor a 5, la eficiencia de remoción de la DQO disminuye rápidamente, no sólo por la descomposición del peróxido de hidrógeno, sino además por la desactivación del catalizador ferroso con la formación de complejos hidroxio-ferricos. La eficiencia de remoción de la DQO por oxidación depende del pH de la reacción.

La coagulación apenas ocurre a un pH de 2. Sin embargo, el intervalo óptimo de pH para una remoción de DQO por coagulación es de 3-6. Teniendo la máxima eficiencia de remoción de DQO en un pH cercano 3.5, y esta rápidamente decae a un pH superior a 6.

2.6.1.6.2 Efecto de la temperatura.

Se recomienda trabajar con el reactivo de Fenton entre 30 y 40 °C de temperatura, de bajo de esta temperatura, hay incremento en la concentración de la DQO, debido a una baja rapidez de reacción $H_2O_2/FeSO_4$. Pero arriba de esta temperatura, el incremento en la concentración de la DQO es más ligero debido a



la descomposición de H_2O_2 . Además, cuando la dosis de peróxido de hidrógeno se encuentra en el intervalo de 10 a 20 g/L se debe moderar la temperatura, no sólo por razones económicas sino también por seguridad.

2.6.1.6.3 Efecto de la concentración de peróxido y de hierro.

En ausencia de hierro, no existe evidencia de la formación de radicales hidroxilo y las concentraciones del reactivo de Fenton son variables de acuerdo a la composición del agua residual a manejar. Para dosis bajas de reactivo (por ejemplo: 10-285 mg/L de Fe^{2+}) se sugiere utilizar sulfato ferroso. Puede utilizarse tanto las sales de cloruro o sulfato de hierro, sin embargo, cuando se utiliza las primeras, se forman cloruros rápidamente, sobre todo a concentraciones importantes, los cuales pueden interferir negativamente en la medición de la DQO.

La dosis de peróxido es importante para obtener una mejor eficiencia de degradación, mientras que la concentración de hierro es importante para la cinética de la reacción. Se aprecia que la concentración del peróxido de hidrógeno y del hierro influye en el rango de degradación. La extensión de la oxidación es determinada por la cantidad de peróxido de hidrógeno presente en el sistema. En estudios anteriores realizados para el tratamiento de distintas aguas residuales industriales, la mejor relación de $H_2O_2:FeSO_4$ fué 1:1. La diferencia entre estas relaciones se debe principalmente a la diferencia en las propiedades de las aguas residuales.

2.6.1.7 Aplicación del método Fenton en el tratamiento de aguas.

Las aguas residuales, lodos y suelos contaminados pueden ser tratados eficientemente con el método de Fenton con lo que puede lograrse la:



- ◆ Degradación de contaminantes orgánicos
- ◆ Reducción de toxicidad
- ◆ Aumento de la biodegradabilidad
- ◆ Remoción de material contaminante, medido como DBO y DQO
- ◆ Remoción de olor y de color.

Se ha comprobado con diversos estudios realizados en el tratamiento de contaminantes considerados por la Agencia de Protección Ambiental de los EEUU (EPA) como sustancias con propiedades cancerígenas y efectos al sistema nervioso (pruebas realizadas en animales) que el método de Fenton es un proceso de tratamiento eficiente, por los subproductos generados (Fe^{3+} y H_2O), altamente seguro y confiable. (González, 2001)

2.7 SBR (SEQUENCING BATCH REACTORS)

Un reactor secuencial discontinuo consiste de un reactor batch que opera bajo una serie de periodos los cuales constituyen un ciclo. Un ciclo generalmente es constituido del llenado, reacción, agitación, sedimentación y vaciado. El uso de estos periodos permite que un simple reactor actúe como un tren de reactores y un clarificador. Por manipulación de estos periodos durante un ciclo, un SBR puede complementarse con una planta de flujo continuo, que con otros reactores opera bajo diferentes condiciones.

Como ya se ha visto los SBR son reactores secuenciales discontinuos para un sistema de lodos activados, de llenado y vaciado, para un sistema de tratamiento de aguas residuales con condiciones de flujo bajo e intermitente.

Existen muchas formas para la caracterización de un sistema de tratamiento biológico de aguas residuales, en las más comunes se distinguen:



- ◆ Sistema de película fija; en el cual el crecimiento de los organismos se realiza en la superficie.
- ◆ Sistema de lodos activados; en el cual los organismos crecen en suspensión.

En ambos casos el mezclado no es tan puro, el cultivo de microorganismo presente en los contaminantes de aguas residuales municipales, industriales y aguas residuales tóxicas transforman nuevas células, dióxido de carbono, agua y todos los productos finales los cuales dependen de los contaminantes naturales y la distribución de organismos presentes.

2.7.1 Operación de un SBR

Irvine y Ketchum (1989) describen el SBR y estos periodos en detalle. Durante el periodo de llenado, a la biomasa se le adicionada el influente. La cantidad de periodos de llenado depende del número de SBR's, del volumen y de la naturaleza del agua residual, que puede ser intermitente o continuo.

El reactor puede o no ser mezclado durante este periodo. El llenado finaliza cuando el agua residual alcanza el máximo nivel o alguna fracción de llenado que son usados durante el ciclo. El periodo de reacción ocurre después del de llenado, en muchos casos el reactor es mezclado durante este periodo. La aeración puede o no ser usada dependiendo del objetivo del reactor y la operación. En adición, el periodo de reacción puede ser interrumpido con el periodo de llenado y/o el lavado de lodos. Durante el periodo de reacción puede tomar lugar la nitrificación, desnitrificación, remoción de COD, remoción de fósforo y muchos otros. Después del periodo de reacción, el periodo de sedimentación toma lugar donde el SBR es clarificado. Los sólidos, incluyendo la biomasa y parte del sustrato se dejan en sedimentación normalmente entre 0.5 y 1.5 horas después de este tiempo los sólidos comienzan a flotar con la producción de gas. La decantación ocurre al final



de la sedimentación y es el tiempo de remoción del efluente, el nivel puede ser adaptado a los cambios del SBR.



Figura 6. Esquema de un proceso cíclico de reactores secuenciales en Batch para la eliminación de nitrógeno. (Gómez, 2000)

2.7.2 Diseño del Reactor.

El diseño de un SBR para descargas industriales generalmente requiere un extensivo estudio de tratabilidad, por otro lado para el tratamiento de efluentes domésticos es relativamente simple y se puede centrar en la selección del tamaño correcto del tanque, la configuración de entradas y salidas, el sistema de aeración y el mecanismo de control. (EPA US, 1999)

Cuando se tiene un sistema de dos tanques, el tiempo de reacción (t_r), sedimentación (t_s), vaciado (t_v) y muerto (t_m) de uno, es el tiempo de llenado del otro (t_T).

$$t_T = t_r + t_s + t_v + t_m \quad (1)$$

El tiempo de llenado también es igual al volumen disponible para llenar en el tanque dividido entre el flujo de entrada



$$V_f = V_{\max} - V_o \quad (2)$$

$$t_T = V_f / Q \quad (3)$$

Donde V_{\max} es el volumen máximo (m^3) de líquido que el reactor puede soportar y V_o es el volumen mínimo o inicial (m^3) antes del llenado. V_f es el volumen de agua que se intercambia en cada ciclo, regularmente está entre el 40 y 60% del volumen máximo. Se puede desarrollar ecuaciones similares si la cantidad de reactores es de tres o mayor donde los tiempos de reacción, sedimentación, vaciado y muerto para cualquiera de los tanques, sea igual al tiempo total de llenado de los siguientes tanques del sistema. La suma de t_s y t_v regularmente es de 3 horas. Para tratamientos industriales se deben realizar estudios de cinética para la degradación de los contaminantes por lo que t_r es variable. El tamaño del tanque permite seleccionar un t_m mínimo aceptable.

Debido a que el sistema tiene cinco funciones no aeradas (llenado estático, llenado mezclado, sedimentación, vaciado y tiempo muerto) la entrada de DBO_5 (en $kg\ DBO_5 / día$) y la masa total de sólidos suspendidos volátiles mezclados ($kg\ SSV$) en los tanques. Una definición más apropiada incluiría la fracción de tiempo (f) que la mezcla está en aeración cada día.

$$L = Q S_o / (f V_t B) \quad (4)$$

Donde L es la masa que entra ($kg\ DBO_5 / kg\ SSV\ día$); Q es el flujo volumétrico promedio del influente ($m^3/día$); S_o es la concentración de DBO_5 promedio del influente (g/m^3); f es la fracción promedio, se toma de la relación entre el tiempo que dura la aeración en un ciclo total, V_t es el volumen máximo en todos los tanques y B es la concentración promedio de organismos para todos los reactores al final de llenado o de la reacción.



2.7.3 Costos

Las estimaciones de costo a nivel de presupuesto, presentadas a continuación se basan en proyectos realizados entre 1997 y 1998. Los costos incluyen los sopladores, difusores, válvulas operadas electrónicamente, mezcladores, bombas de lodo, los decantadores, y los paneles de control.

Tabla 9. Costo de los equipos SBR con base en diferentes proyectos.

| CAUDAL DE DISEÑO (MGD) | COSTO DE EQUIPOS A NIVEL PRESUPUESTO (dólares) |
|------------------------|--|
| 0.012 | 94,000 |
| 0.015 | 137,000 |
| 1.0 | 339,000 |
| 1.4 | 405,000 |
| 1.46 | 405,000 |
| 2.0 | 564,000 |
| 4.25 | 1,170,000 |

(Aqua Aerobics, 1998)

En la tabla 10 se proporciona un rango de costos de equipos para diferentes caudales de diseño. Los costos de equipo no incluyen los tanques, las obras en el sitio de trabajo, la excavación y relleno, la instalación y los gastos fijos.



Tabla 10. Costo de equipo a nivel presupuesto con base a diferentes caudales

| CAUDAL DE DISEÑO (MGD) | COSTO DE EQUIPOS A NIVEL PRESUPUESTO (dólares) |
|------------------------|--|
| 1 | 150,000 – 350,000 |
| 5 | 459,000 – 730,000 |
| 10 | 1,089,000 – 1,370,000 |
| 15 | 2,200,000 |
| 20 | 2,100,000 – 3,000,000 |

(EPA US, 1999)

Los rangos de costos de construcción para un sistema completo de SBR instalado para el tratamiento de aguas residuales se presentan en la tabla 11.

Tabla 11. Costo de construcción para un sistema completo de SBR.

| CAUDAL DE DISEÑO (MGD) | COSTO DE EQUIPOS A NIVEL PRESUPUESTO (dólares) |
|------------------------|--|
| 0.5 – 1.0 | 196,000 – 500,000 |
| 1.1 – 1.5 | 183,000 – 269,000 |
| 1.6 – 2.0 | 165,000 – 329,000 |

(Bretti, 2002)

2.7.4 Ventajas de un SBR.

- ◆ Los lodos pueden ser mantenidos por largos tiempos en el reactor.
- ◆ Permite que los flóculos más pequeños sedimenten sin problemas.
- ◆ Reducciones significativas de nitrato, incorporando un ciclo anóxico.
- ◆ Mejor control de crecimiento de organismos filamentosos mediante la variación de las estrategias del proceso, como el llenado en ausencia de oxígeno.
- ◆ Menores costos constructivos que una planta convencional continua, ya que no necesita de un clarificador o sedimentador secundario.



- ◆ Produce menor cantidad de lodos, como subproducto que los sistemas de lodos activados continuo
- ◆ Menor espacio requerido, para igual capacidad de tratamiento.
- ◆ Puede realizar nitrificación así como también desnitrificación y remoción de fósforo.
- ◆ Gran flexibilidad operacional.

2.7.5 Desventajas en un SBR

- ◆ Necesita un nivel más sofisticado de instalación y mantenimiento, asociados a la automatización de interruptores y válvulas.
- ◆ Riesgos de obstrucción de los dispositivos de aeración durante los ciclos operativos, dependiendo del sistema de aeración usado.
- ◆ Los lodos pueden ser eliminados frecuentemente (operación de purga).
- ◆ Gran dificultad de ajustar los ciclos o etapas de tratamiento en plantas pequeñas.
- ◆ Riesgo de descargar lodo sedimentado o en suspensión, durante algunas de las fases de descarga o extracción.

(Bretti, 2002)

2.8 REMOCIÓN DE NITRÓGENO EN UN SBR.

En general, todos los SBR's diseñados para la remoción de nitrógeno tienen periodos anóxicos y aerobios en el ciclo. Las características que son manipuladas en la remoción de nitrógeno son el tiempo de retención hidráulico (HRT), tiempo de retención celular, relación anóxico/aerobio, número de periodos anóxico/aerobio y la estrategia de llenado.



Dos diferentes escenarios pueden ser usados para completar la remoción de nitrógeno con un SBR. Uno de los escenarios sería tener por separado dos fases de nitrificación y desnitrificación y la otra es crear condiciones macroscópicas de nitrificación y desnitrificación en el reactor.

En la siguiente figura se muestra un perfil de las especies solubles de nitrógeno y la demanda química de oxígeno (DQO) en el reactor, en los periodos que toman lugar en el ciclo. Donde solo es en una secuencia de un ciclo, toda la remoción de nitrógeno en un ciclo envuelve las mismas partes, durante el llenado y la primera fase anóxica, con nitratos/nitritos que se quedan en el reactor para un ciclo previo que es la desnitrificación. Una vez que la desnitrificación termina la aeración comienza. Durante el periodo de aeración, el carbón es oxidado y la nitrificación toma lugar, este periodo puede ser tan largo como se necesite para que el carbón y el amonio puedan ser oxidados, cuando la aeración cesa, la fase anóxica comienza de nuevo. En este periodo, la oxidación de las especies de nitrógeno son desnitrificadas por heterótrofas endógenas o que degradan lentamente la COD como fuente de carbón y de energía. La cantidad total de nitrógeno oxidado puede o no ser por la desnitrificación, depende de la cantidad biodegradable de COD. Usualmente se adiciona una fase corta de aeración al final del ciclo para remover la formación de gas nitrógeno formado durante la desnitrificación. Una vez que la fase de reacción termina, la sedimentación comienza y al terminar, la decantación o vaciado ocurre.

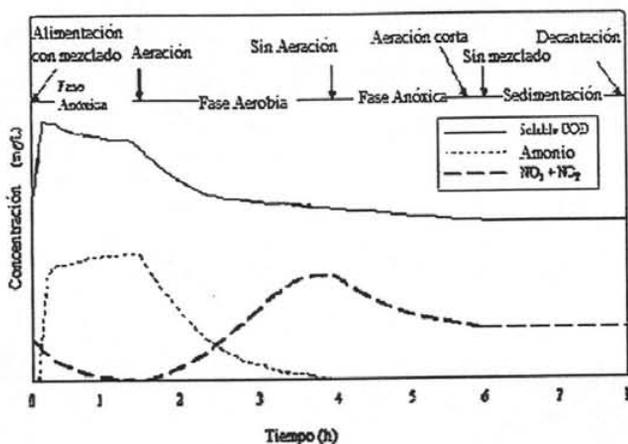


Figura 7. Ciclo SBR incorporando una remoción parcial de nitrógeno.
(Whichard, 2001)

El carbón es usado como fuente donador de electrones para la desnitrificación. Usando un influente con un alto contenido de contaminación, demuestra que la remoción puede ser del 92% usando 10 días en un SRT



3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental que se propuso para este trabajo fue realizada en dos fases, en la primera se llevó a cabo la experimentación con el proceso biológico y el segundo con el proceso fisicoquímico. A continuación se mencionan las actividades realizadas en cada fase:

♦ *Proceso Biológico*

1. Recolección de la biomasa.
2. Adaptación de la biomasa en el sistema de cultivo (periodo de dos semanas).
3. Realización de cinéticas a diferentes concentraciones de dietanolamina en sistemas batch.
4. Adaptación de la biomasa para operar de forma SBR.
5. Pruebas analíticas durante el ciclo de experimentación en el sistema SBR.

♦ *Proceso Fisicoquímico*

Fenton Clásico

1. Determinar las concentraciones de los reactivos a utilizar (FeSO_4 y H_2O_2) para la producción del reactivo de Fenton.
2. Realizar pruebas de tratabilidad para determinar las condiciones óptimas de tratamiento de aminas gastadas a diferentes concentraciones.
3. Determinación de la cantidad de Nitrógeno Total, Amoniacal y DQO en las aminas gastadas procedentes de los centros de tratamiento de gas natural.
4. Realizar un segundo tratamiento, sometiendo las muestras procedentes de las pruebas de jarras al tratamiento de lodos activados.



♦ Segundo proceso biológico

1. Realizar las distintas pruebas analíticas a las muestras obtenidas del método de Fenton en sistemas batch con lodos activados.

A continuación se dará una descripción de los pasos experimentales realizados.

3.1 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA EXPERIMENTAL

3.1.1 Aclimatación de la biomasa.

La biomasa usada en la aclimatación o adaptación fue obtenida de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de Ciudad Universitaria (PTAR). El efluente recolectado de esta planta fue tamizado para remover los sólidos suspendidos con una malla de número 100 (abertura de 149 micrones) y el líquido obtenido fue usado como sustrato para la aclimatación la cual se realizó en un fermentador. La alimentación de la biomasa estuvo compuesta de nutrientes básicos (tabla 3.1) para favorecer la actividad biológica y como fuente de carbono se utilizó glucosa y DEA en un periodo de 2 semanas. El tiempo para la aclimatación de la biomasa recomendado por otros autores oscila entre 5 y 12 días (Saito, 2004; Masse, 2005)

Tabla 12. Composición medio nutritivo

| ESPECIES | CONC (mg/L) | SALES | VOL. AGREG. (ml) |
|------------------------------|-------------|----------------|------------------|
| $N(NH_4^+)$ | 0.5 | $(NH_4)_2SO_4$ | 5 |
| Mg | 10. | $MgSO_4$ | 5 |
| Fe | 0.05 | FeCl | 5 |
| Mn | 0.05 | $MnSO_4$ | 5 |
| Tampón pH = 7.5 | 203.2 | KH_2PO_4 | 50 |
| $H_2PO_4^-$, $H_2PO_4^{2-}$ | 1079.3 | Na_2HPO_4 | |



Las soluciones de glucosa y dietanolamina en este lapso de tiempo fueron variando en cantidad para que mezcladas tuvieran una concentración equivalente a 1000 mgO₂/L de DQO, esto es disminuyendo la cantidad de glucosa y aumentando la cantidad de la amina cada día para propiciar la alimentación de los microorganismos en su totalidad por amina.

Tabla 13. *Relaciones de DQO glucosa-dietanolamina.*

| DÍA | DQO GLUCOSA (mg/L) | DQO AMINA (mg/L) |
|------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 1 | 900 | 100 |
| 2 | 800 | 200 |
| 3 | 700 | 300 |
| 4 | 600 | 400 |
| 5 | 500 | 500 |
| 6 | 400 | 600 |
| 7 | 300 | 700 |
| 8 | 200 | 800 |
| 9 | 100 | 900 |
| 10 | 0 | 1000 |

El fermentador fue llenado con el agua sintética y el inóculo, operado en modo batch con aeración y agitación durante estos días hasta que se obtuvo una densa cantidad para comenzar el siguiente paso. Cada 24 horas después de la sedimentación de los organismos el sobrenadante era removido y de nuevo el reactor era llenado con 5 L de volumen total con el medio nutritivo.



Figura 8. Fermentador usado en la experimentación.

3.1.2 Sistema Batch.

En esta etapa se realizaron dos series de experimentos, los cuales consistían en lotes de 6 reactores manejando diferentes concentraciones para observar la tendencia de la biodegradación de la DEA. En la primera serie las concentraciones utilizadas estaban comprendidas entre 500 y 2000 mg/L; en la segunda serie las concentraciones utilizadas eran de 500 a 7500 mg/L.

En cada prueba de cada serie se midieron los parámetros de DQO, SSV y $N-NH_4$. Cada prueba tuvo una duración de 7 días. La concentración inicial de biomasa fue la misma para todos los reactores siendo de 2 mgSST/L, todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente en un intervalo de 19-24 °C. El valor de pH se mantuvo en 7.0 y la oxigenación fue tal que se obtuvieron concentraciones de oxígeno disuelto mayores o igual a 2 mg/L. La única variable en los experimentos fue la concentración inicial de DEA.

El sistema de reactores consistía en 6 matraces Erlen Meyer de 2 L, cada uno fue llenado con agua sintética y con microorganismos, la aeración fue proporcionada por una bomba y las mezclas se homogeneizaron con agitación magnética en todos los reactores. A continuación se presenta el diagrama del sistema.

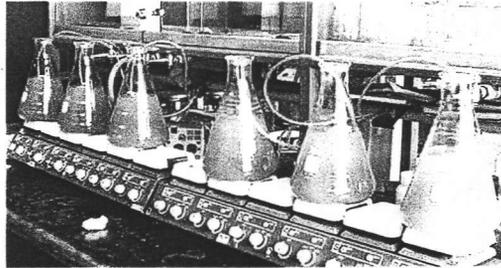


Figura 9. Diagrama del sistema de reactores batch.

La concentración inicial de dietanolamina para la cinética en las dos series se presenta en la Tabla 14.

Tabla 14. Concentraciones iniciales de DEA.

| EXPERIMENTO | DEA (mg/L) | DQO (mg/L) | TIEMPO DE AIREACIÓN |
|-------------|------------|------------|---------------------|
| SERIE I | | | |
| A | 0.22 | 500 | 72 |
| B | 0.86 | 2000 | 72 |
| C | 4.30 | 10000 | 216 |
| D | 6.45 | 15000 | 216 |
| E | 8.60 | 20000 | 216 |
| F | 10.75 | 25000 | 216 |
| SERIE II | | | |
| 2 A | 0.22 | 500 | 48 |
| 2 B | 0.32 | 750 | 48 |
| 2 C | 0.43 | 1000 | 72 |
| 2 D | 0.54 | 1250 | 72 |
| 2 E | 2.15 | 5000 | 168 |
| 2 F | 3.23 | 7500 | 168 |

3.1.3 Sistema SBR

El reactor fue un tanque cilíndrico de vidrio con un volumen de 5 L, provisto con un mezclador y un sistema de oxigenación, éste fue complementado con dos bombas



peristálticas, una para la alimentación y otra para la decantación del efluente y el exceso de lodos. El SBR operado en ciclos fue controlado por temporizadores.

Se realizó el monitoreo continuo de la temperatura, pH y del potencial de oxidación-reducción (ORP). El pH óptimo fue fijado en 7.0, esto se logró con un exceso de buffer en el sistema.

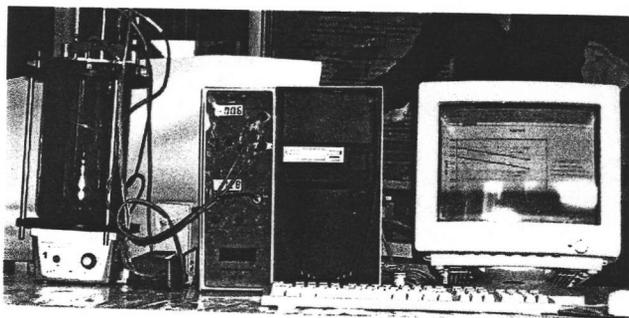


Figura 10. Sistema SBR (Sequential Reactor Batch)

Una de las bases para el estudio fue obtenido por otros autores (*Mata, 2003*) donde los experimentos fueron operados en 3 ciclos de 8 horas por día, de la misma manera que se fijó el tiempo de retención hidráulica (HTR).

El ciclo de 8 horas comienza con el estado anóxico de 1 hora para la remoción de nitratos y nitritos, donde el reactor tuvo agitación pero no oxigenación.

Entre la primera y quinta hora del ciclo empieza el estado aerobio para la nitrificación habiendo agitación y oxigenación con una concentración de 2-4 mg/L. Al terminar la quinta hora comienza una segunda fase anóxica durando 2 horas, dando paso a la desnitrificación. Después de las siete horas, el lodo se dejó sedimentar y el líquido fue drenado (aproximadamente una tercera parte del reactor era ocupado por los sólidos), para comenzar otra vez el ciclo.



3.1.4 Método de Fenton.

3.1.4.1 Cálculo de las concentraciones de FeSO_4 y de H_2O_2 para la producción del reactivo de Fenton

3.1.4.1.1 Cálculos para conocer la concentración de FeSO_4 a agregar

$$\frac{60\text{gFeSO}_4}{500\text{ml}} \times \frac{55.5\text{gFe}}{278.02\text{gFeSO}_4} = 23.9 \frac{\text{gFe}}{\text{L}}$$

Se disolvieron 60 g de FeSO_4 en 500 mL de agua, para obtener las concentraciones que se adicionarán a cada jarra.

Tabla 15. Cantidad de Hierro a adicionar a las pruebas de jarras

| # DE JARRA | mL DE SOLUCIÓN. | mg Fe/L |
|------------|-----------------|---------|
| | 1 | 23.9 |
| 1 | 21 | 500 |
| 2 | 42 | 1000 |
| 3 | 63 | 1500 |
| 4 | 84 | 2000 |
| 5 | 104 | 2500 |
| 6 | 125 | 3000 |

3.1.4.1.2 Cálculos para conocer la concentración de H_2O_2

Se realizaron los cálculos a partir del H_2O_2 al 30%, con una densidad 1110 mg/mL

$$\frac{33\text{ml}}{250\text{ml}} \times 0.3 \times 1110 \frac{\text{mg}}{\text{ml}} = 43.956 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$$



De lo anterior, se partió de 33 mL de H_2O_2 en 250 ml de agua

Tabla 16. Cantidad de peróxido de Hidrógeno a agregar a las pruebas de jarras

| # DE JARRA | mL DE SOLUCIÓN | mg H_2O_2 |
|------------|----------------|-------------|
| | 1 | 43.956 |
| 1 | 11.5 | 500 |
| 2 | 23 | 1000 |
| 3 | 34.5 | 1500 |
| 4 | 46 | 2000 |
| 5 | 57.5 | 2500 |
| 6 | 68 | 3000 |

3.1.4.2 Metodología para el método Fenton

Las pruebas con el método Fenton se realizaron en los aparatos clásicos de pruebas de jarras. Los reactores fueron vasos de 1 L de volumen. Las variables de estudio seleccionadas fueron las dosis y relaciones en peso de los reactivos de sales de hierro y de peróxido de hidrógeno.

A un litro de agua con aminas gastadas se le ajusta el pH a 4 por adición de ácido sulfúrico 0.1 N. Este líquido es puesto bajo agitación a 80 rpm. Posteriormente, se le adiciona de forma simultánea cantidades conocidas y crecientes de las soluciones de sulfato ferroso y peróxido de hidrógeno, la mezcla es agitada durante 5 minutos a 80 rpm y después durante 30 minutos a 30 rpm. Al término de este tiempo, se suspende la agitación y se deja sedimentar durante 30 minutos para eliminar los flóculos.

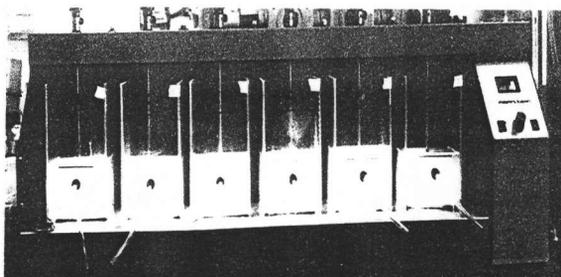


Figura 11. Prueba de jarras con el método de Fenton

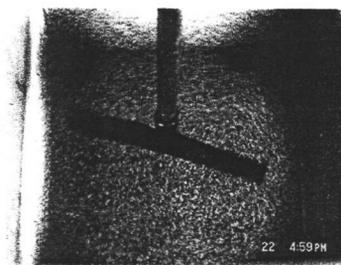


Figura 12. Jarra con reactivo de Fenton.

Al sobrenadante de cada jarra se le aplicó las técnicas de Nitrógeno Total y Amoniacal, DQO, color, turbiedad y sólidos en suspensión. Cada una de estas técnicas es descrita en el apéndice.

Para los resultados del método Fenton, se sometieron a un segundo proceso en este caso biológico utilizando lodos activados, las muestras se colocaron en cuatro reactores con las mismas concentraciones de lodos donde se mantuvieron durante 12 días, tiempo en el cual se determinaron los parámetros: DQO, Nitrógeno Total y Amoniacal, color y sólidos en suspensión.

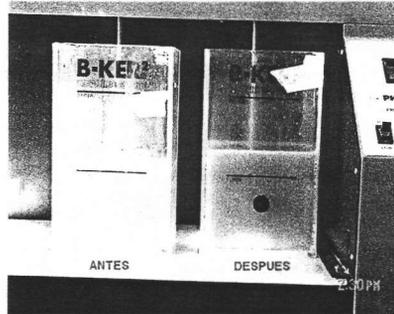


Figura 13. Aminas Gastadas antes y después del tratamiento de Fenton

Tabla 17. Cantidad de aminas alimentadas a los reactores biológicos

| REACTOR | SUBSTANCIA | VOLUMEN (mL) |
|---------|--|--------------|
| 1 | Aminas Gastadas pretratadas con Fenton | 100 |
| 2 | | 20 |
| 3 | | 10 |
| 4 | Amina Nueva | 20 |

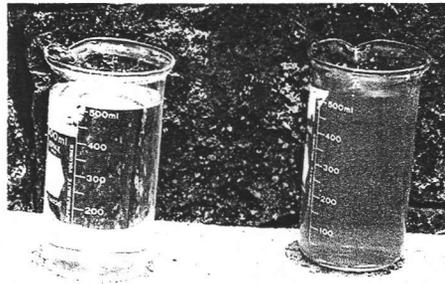


Figura 14. Coloración de las aminas gastadas antes de cualquier tratamiento (derecha) y al finalizar el tratamiento biológico (izquierda).



3.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS

En la tabla 18 se muestran las técnicas analíticas a utilizar para la determinación de los parámetros a cuantificar. Las técnicas analíticas se encuentran detalladas en el Anexo.

Tabla 18. *Técnicas analíticas para la cuantificación de los parámetros seleccionados.*

| PARÁMETRO | UNIDADES | TÉCNICA |
|--------------------------|----------------------|----------------------|
| SST | g/L | NMX-AA-034-SCFI-2001 |
| SSV | g/L | NMX-AA-034-SCFI-2001 |
| DQO | mg O ₂ /L | |
| Nitrógeno amoniacal | mg/L | NMX-AA-026-SCFI-2001 |
| Nitratos | mg/L | NMX-AA-079-SCFI-2001 |
| Nitritos | mg/L | NMX-AA-079-SCFI-2001 |
| pH | Unidades de pH | PAPEL pH |
| O ₂ disuelto. | mg O ₂ /L | POTENCIOMETRO |
| Color | u Pt - Co | COLORIMÉTRICA |
| Turbiedad | UTN | |

3.2.1 Sólidos en Suspensión Totales (SST).

Para cuantificar los SST se utilizó la NMX-AA-034-SCFI-2001 la cual establece la determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Este método se basa en la medición cuantitativa de los sólidos y sales disueltas, así como la cantidad de materia orgánica contenidos en aguas naturales y residuales, mediante la evaporación y calcinación de la muestra



filtrada, en donde los residuos son pesados y sirven de base para el cálculo del contenido de estos.

3.2.2 Demanda Química de Oxígeno

Una manera práctica de analizar el consumo de oxígeno en la degradación de la materia orgánica en general, es medir el parámetro de Demanda Química de Oxígeno (DQO) el cual consiste en la oxidación química de esta materia por un oxidante poderoso. La Demanda Química de Oxígeno es el monto de oxígeno requerido para la oxidación química de los constituyentes orgánicos e inorgánicos del agua.

El sistema de medición de DQO Spectroquant de Merck está basado en las metodologías del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20ª edición método 5220D y EPA Methods and Guidance for Analysis of Water 2ª versión, método 410.4 de la US EPA.

Tabla 19. Relaciones en las pruebas de DQO

| PRUEBA | 14540 | 14541 | 14555 |
|---|---------------------|-----------------------|-------------------------|
| Número de la solución A | 14538 | 14538 | 14679 |
| Volumen de solución A | 0.3 mL | 0.3 mL | 2.2 mL |
| Número de la solución B | 14682 | 14539 | 14680 |
| Volumen de solución B | 2.85 mL | 2.3 mL | 1.8 mL |
| Volumen de la muestra a mezclar | 3 mL | 3 mL | 1 mL |
| Intervalo de medición | 10 -150 mg/L DQO | 100 -1500 mg/L DQO | 500 - 10000 mg/L DQO |
| Número de método en el sistema Spectroquant | 014 | 138 | 024 |



3.2.3 Nitrógeno Amoniacal (N- NH_4^+)

Este método toma como referencia la NMX-AA-026-SCFI-2001. El amoniaco de una muestra se destila y luego se recibe en una solución de ácido bórico. El amoniaco (NH_3) en el destilado se determina volumétricamente con H_2SO_4 y un indicador mixto.

3.2.4 Nitritos (N- NO_2^-).

Para la determinación de este parámetro se tomó como referencia la NMX-AA-079-SCFI-2001 y la NOM-AA-99-1987. El principio del método consiste en que los nitritos presentes reaccionan en medio ácido, por diazotación con la sulfanilamida para formar una sal de diazonio, la cual reacciona con el N-(1-Naftil) etilendiamina para formar un colorante azoico de color púrpura rojizo que se mide espectrofotométrica a 550 nm.

3.2.5 Nitratos (N- NO_3^-).

Para la determinación de este parámetro se toma como referencia la NMX-AA-079-SCFI-2001 en el método de reducción de cadmio cuperizado. En este método El nitrato (NO_3^-) siempre se reduce cuantitativamente a nitrito (NO_2^-) en presencia de cadmio (Cd). Este método emplea gránulos de cadmio, disponible comercialmente tratado con sulfato de cobre (CuSO_4) y empacado en columna de vidrio.

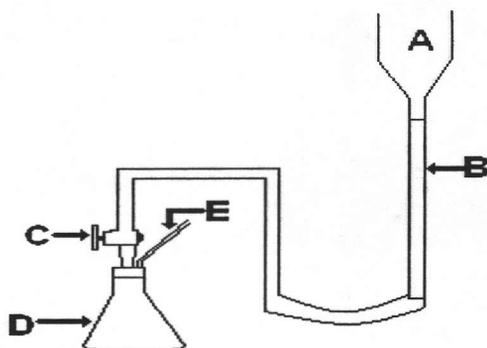


Figura 15. Columna de Cadmio Cuperizado.

A: entrada a la columna, B: Cadmio Cuperizado empacado, C: Llave para el control de flujo, D: Matraz Erlen Meyer, E: Manguera conector de vacío.

3.2.6 pH

Para la cuantificación del pH en los reactores se utilizó el papel indicador de pH (Whatman pH indicador paper), esto se debió a que la amina es corrosiva, y el electrodo de inmersión del potenciómetro sufriría daños, por lo cual se decidió utilizar el papel indicador.

3.2.7 Oxígeno Disuelto.

Para determinar el oxígeno disuelto se utilizó un medidor de oxígeno (WTW Oxi197). El O_2 disuelto se determina por la inmersión del sensor de oxígeno (WTW Cellox 325) mostrando el valor en una pantalla de cristal líquido.

3.2.8 Color y Turbiedad

Para determinar el color y la turbiedad se utilizaron los medidores Colorímetro HANNA HI 93727 y el Turbidímetro ORBECHELLIGE 966.



4. ANÁLISIS Y RESULTADOS.

4.1 SISTEMAS BATCH.

Una vez que las concentraciones de DQO fueron establecidas, los estudios en los reactores batch determinaron la actividad específica de la biomasa. Estas pruebas de actividad se basaron en la medición de la demanda química de oxígeno en los diferentes reactores.

Tabla 20. *Porcentaje de remoción de dietanolamina en el sistema batch.*

| REACTOR | HORAS de TRATAMIENTO | CONC. INICIAL | CONC. FINAL | % REMOCIÓN |
|----------|----------------------|---------------|-------------|------------|
| SERIE I | | | | |
| A | 72 | 436 | 7 | 98,39 |
| B | 72 | 1855 | 166 | 91,05 |
| C | 216 | 7505 | 4410 | 41,23 |
| D | 216 | 9950 | 6780 | 31,85 |
| E | 216 | 12080 | 9820 | 18,7 |
| F | 216 | 17180 | 15580 | 9,31 |
| SERIE II | | | | |
| 2A | 48 | 488 | 0 | 100 |
| 2B | 48 | 670 | 0 | 100 |
| 2C | 72 | 822 | 0 | 100 |
| 2D | 72 | 1154 | 32 | 97,22 |
| 2E | 168 | 4485 | 1295 | 71,12 |
| 2F | 168 | 7290 | 3970 | 45,54 |

Como se observa en la figura 16 el porcentaje de remoción disminuye conforme aumenta la concentración de amina, uno de los parámetros utilizados en la determinación para elegir la concentración en el sistema SBR fue en base en esta parte de la experimentación.

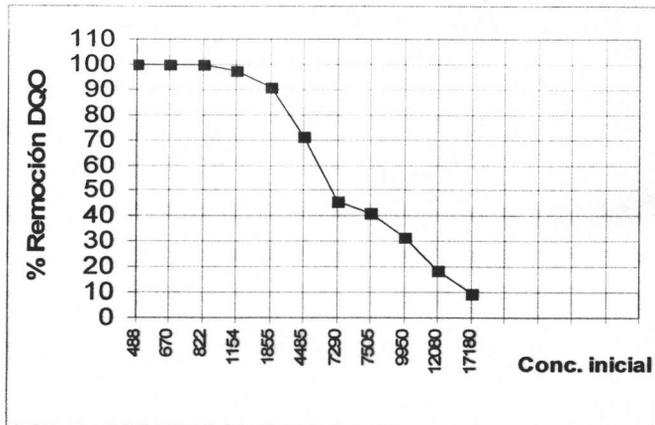


Figura 16. Porcentajes de remoción de DQO.

Se observa que a concentraciones mayores de 7000 mg O₂/L el porcentaje de remoción disminuye, esto se debe a que la biomasa sufre una intoxicación, provocando la muerte de los microorganismos, por lo cual el trabajo con estas concentraciones se descartaron.

Con concentraciones menores de 1000 mg O₂/L las remociones se lograron en menor tiempo y con porcentajes del 97 al 100 %. La concentración que se eligió para efectos de este trabajo fue de 1500 mg O₂/L ya que se encuentra entre los porcentajes de remoción alrededor del 91 y 97 % en un intervalo de tiempo de tres días, con lo cual se deseó disminuir el tiempo.



4.2 SISTEMA SBR.

4.2.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La remoción de dietanolamina en el sistema toma lugar en cada fase del sistema como se muestra en la Figura 17.

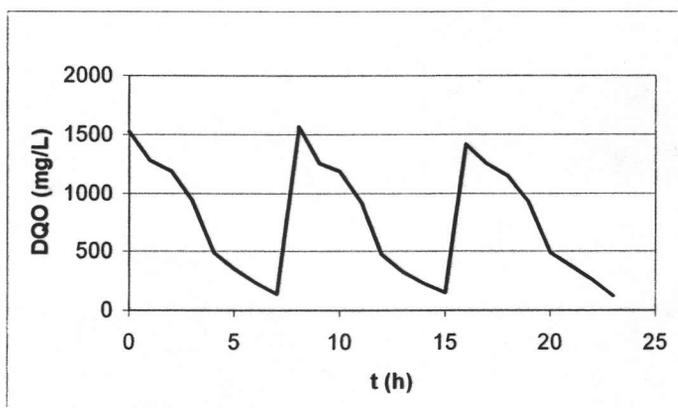


Figura 17. Remoción de dietanolamina en el sistema.

La remoción de DQO es casi completa siendo alrededor de un 91% al final del ciclo de 7 horas de operación del SBR donde la concentración inicial en el sistema fue de 1500 mg/L y la cantidad de biomasa en el sistema fue de 5 mg SSV/L manteniéndose constante en todos los ciclos durante la experimentación.

4.2.2 Nitrógeno Amoniacal, Nitratos y Nitritos.

En las figuras 18 y 19 se observan los resultados obtenidos en la determinación del nitrógeno en sus diferentes formas.

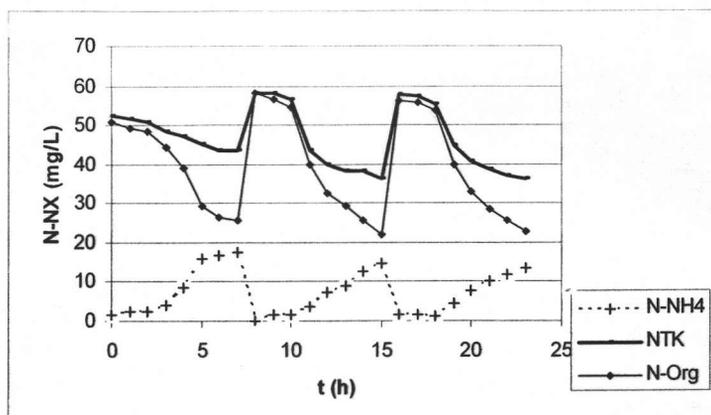


Figura 18. Comportamiento del Nitrógeno total, amoniacal y orgánico.

Se puede observar en la figura 18 que la remoción de nitrógeno orgánico en las primeras horas de cada ciclo es lenta debido a la fase anóxica, pero en la fase aerobia la remoción es mayor, se puede decir que en esta fase la remoción del nitrógeno orgánico es la principal, disminuyendo también la concentración del nitrógeno total contenido en el sistema.

Aunque parte del amoníaco se asimila a la biomasa, el proceso más significativo para su remoción es la nitrificación, la cual suministra la fuente de energía para las bacterias nitrificantes; aunque la nitrificación por si misma no elimina el amoníaco, solo lo modifica a una forma diferente (nitratos y nitritos).

Los nitratos y nitritos producidos por nitrificación o presentes en el influente a tratar se pueden eliminar por reducción microbiológica a nitrógeno gaseoso.

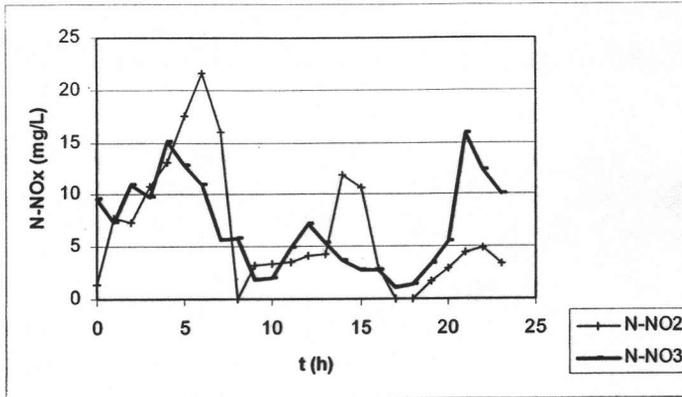


Figura 19. Concentración de nitratos y nitritos en el sistema.

Al inicio del ciclo se tiene presente el nitrógeno en su forma amoniacal y en nitratos, al iniciar la reacción se llevan procesos de nitrificación y desnitrificación, lo cual supondría un incremento en la concentración de nitratos y nitritos como sucede en los ciclos, sin embargo, la concentración del amoniaco aumenta igualmente, esto se debe a que en el reactor hay gran cantidad de nitrógeno orgánico disuelto, el cual es asimilado por las bacterias y convertido a amoniaco, éste a su vez es nitrificado simultáneamente, pero la tasa de producción del amoniaco es mayor a la de nitrificación. Por otro lado, dado que la nitrificación produce acidificación en el reactor, en caso de que la alcalinidad no fuera lo suficiente para soportar estas variaciones en el pH, el grado de acidez puede disminuir a niveles en que se detenga por completo la nitrificación provocando acumulación de nitrógeno amoniacal y el envenenamiento del reactor. En la etapa de desnitrificación continuaron con la reducción de la materia orgánica, disminuyendo la concentración de los nitrógenos de nitratos y nitritos y disminuyendo también la DQO, dando como resultado un eficiente del sistema para la remoción de estos contaminantes.



4.2.3 Potencial Oxido-Reductor (OPR)

El OPR es un parámetro muy sensible que sigue los estados del sistema SBR: las fases del ciclo (anóxico, aerobio, anóxico) pueden ser bien distinguidas por un perfil de medición del Potencial Oxido-Reductor.

El comportamiento del potencial óxido-reducción es importante para el adecuado funcionamiento de la población en el biorreactor, dándose las condiciones reductoras inferiores a 55 mV, esto se logró aproximadamente a una hora de operación en etapa anóxica, una vez que todo el oxígeno disuelto presente en el influente fue consumido por las bacterias. Este parámetro siguió la evolución del proceso fielmente como se muestra a continuación.

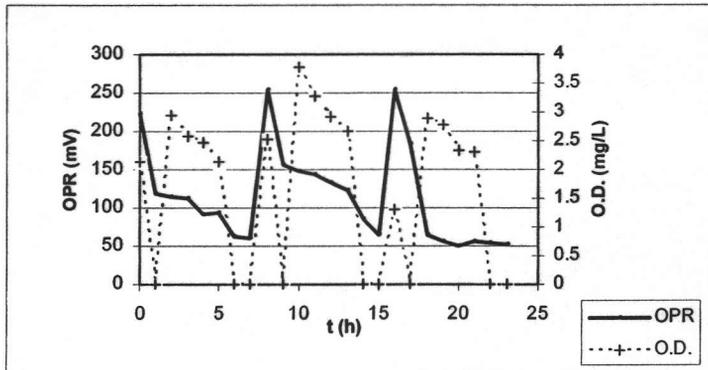


Figura 20. Comportamiento de O.D y del OPR

En todo el proceso, el perfil del OPR demostró una pronunciada disminución en las condiciones anóxicas y se detiene siendo casi constante cuando aparece el oxígeno disuelto en la fase aerobia. Durante la fase de aeración, esta tendencia se notaba cuando la concentración de amonio aumentaba en vez de disminuir habiendo una acumulación en la concentración de nitritos. En todos los ciclos el comportamiento de este parámetro de control fue muy similar en donde se



observan dos inflexiones una al comienzo del ciclo y la otra al final de la fase de nitrificación.

4.3 MÉTODO FENTON

4.3.1 Demanda Química de Oxígeno

El agua de cada jarra fue diluida 1 a 50, y se determinó el DQO por duplicado.

Tabla 21. *Valores de las concentraciones del DQO a diferentes concentraciones de Hierro.*

| Conc. Teórica de Fe | DQO (mg O ₂ /L) | DQO (mg O ₂ /L) promedio | DQO por factor de dilución |
|---------------------|----------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| 500 | 450 | 457 | 22850 |
| 500 | 464 | | |
| 1000 | 400 | 411 | 20550 |
| 1000 | 422 | | |
| 1500 | 396 | 397 | 19850 |
| 1500 | 398 | | |
| 2000 | 366 | 364 | 18200 |
| 2000 | 362 | | |
| 2500 | 350 | 354 | 17700 |
| 2500 | 358 | | |
| 3000 | 356 | 352 | 17600 |
| 3000 | 348 | | |

Como se puede observar en la siguiente figura al aumentar la concentración de hierro la Demanda Química de Oxígeno disminuye aunque no notablemente, esto se debe a que las concentraciones de Hierro son menores a las que realmente son necesarias para la oxidación de la materia orgánica, pero con las concentraciones utilizadas de hierro el color aumenta considerablemente por lo cual las concentraciones se siguieron utilizando.

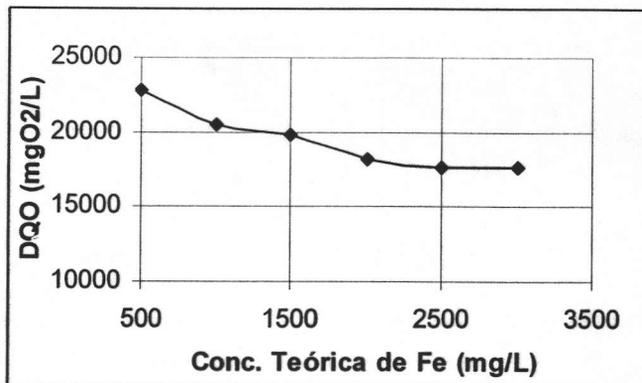


Figura 21. Comportamiento de la amina gastada en la prueba de Jarras de Fenton.

4.3.2 Nitrógeno Total y Amoniacal.

Tabla 22. Concentración de Nitrógeno Total y Amoniacal a las diferentes concentraciones de Hierro.

| # DE JARRA | Conc.Fe (mg Fe/L) | N tot (mg/L) | N-NH ₄ ⁺ (mg/L) |
|---------------|-------------------|--------------|---------------------------------------|
| Amina Gastada | | 1820 | 176.4 |
| 1 | 500 | 1607.2 | 56 |
| 2 | 1000 | 1512 | 53.2 |
| 3 | 1500 | 1663.2 | 51.8 |
| 4 | 2000 | 1568 | 50.4 |
| 5 | 2500 | 1467.2 | 47.6 |
| 6 | 3000 | 1288 | 46.2 |

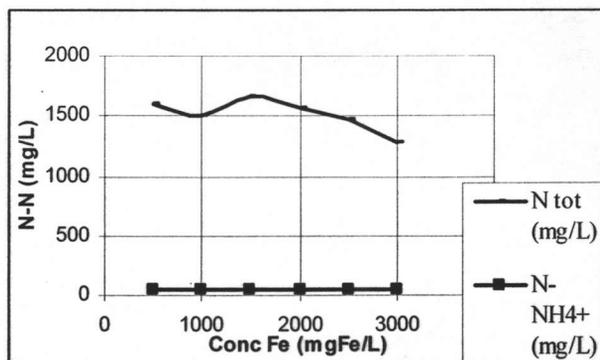


Figura 22. Comportamiento del Nitrógeno Total y Amoniacal en las pruebas de Jarras.

Las concentraciones de las formas de Nitrógeno Total y Amoniacal en estas pruebas ambas disminuyen pero no es significativo, por lo cual se puede confirmar que a estas muestras se les de otro tratamiento.

4.3.3 Sólidos en Suspensión y Sedimentables.

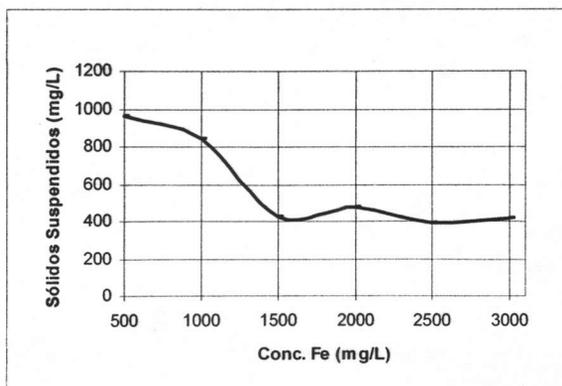


Figura 23. Sólidos Suspendidos Totales

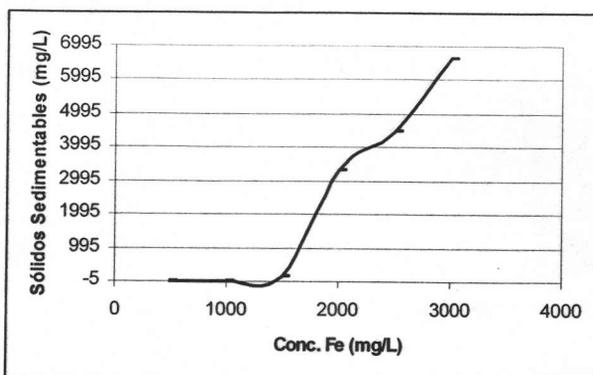


Figura 24. Sólidos Sedimentables

En cuanto a los sólidos suspendidos se observó que a mayor concentración de reactivos, estos disminuían, debido a que tendían a sedimentarse por el tamaño de floculo producido. De esta manera al agregar más cantidad de reactivos los sólidos sedimentales aumentan.

4.3.4 Turbidez y Color

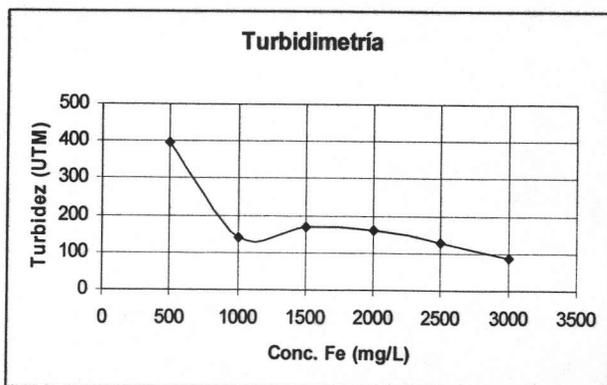


Figura 25. Turbidez en las distintas pruebas con el método Fenton

Cuando disminuyen los sólidos suspendidos, también disminuye la turbidez. Para este método no se pudo medir el color debido a que por la adición de Hierro la solución que se obtenía resultaba tener un color muy alto que con la menor



cantidad adicionada de Hierro, la coloración ya era muy alta (>500) que el colorímetro no pudo medirlo.

4.4 TRATAMIENTO CON LODOS ACTIVADOS

En la prueba de DQO la degradación de las aminas durante los doce días disminuyó en los cuatro reactores, presentándose una mejor tendencia en los tres últimos, puede deberse a que las concentraciones de amina en cada uno es menor comparada con el primer reactor.

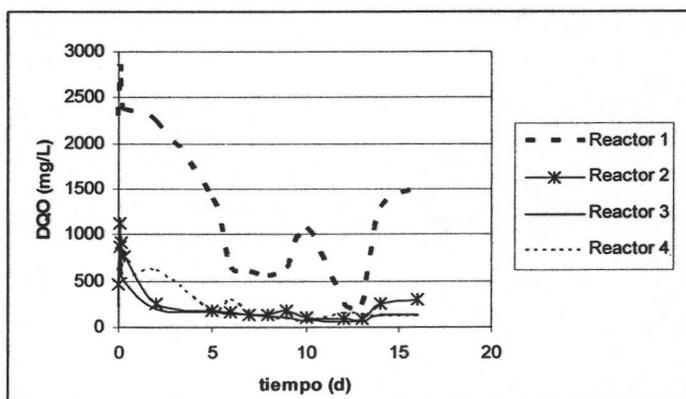


Figura 26. Remoción de DQO en los diferentes reactores

Como se puede observar en las figuras 27 y 28, la concentración de Nitrógeno Total y Amoniacal en el sistema disminuye considerablemente, con lo cual se puede suponer que la formación de nitratos y nitritos aumentan en el sistema afectando nitrificación.

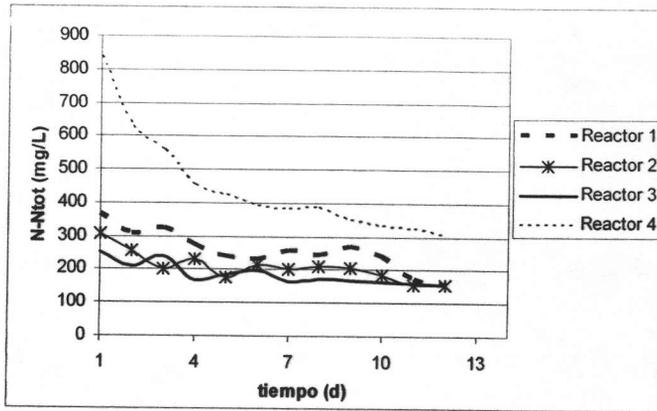


Figura 27. Remoción de Nitrógeno Total

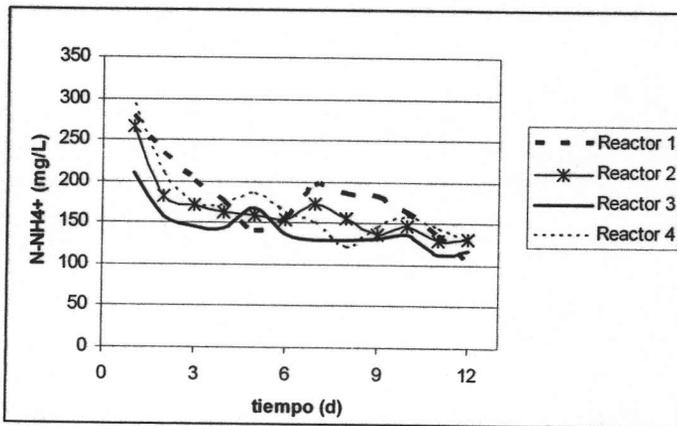


Figura 28. Remoción de Nitrógeno Amoniacal

En las muestras al finalizar el proceso biológico y al realizar las pruebas de color se observa que el color amarillento persiste aunque en menor cantidad, ya que en el sistema se encuentra un exceso de Hierro que los microorganismos no asimilan, provocando este color en el agua.

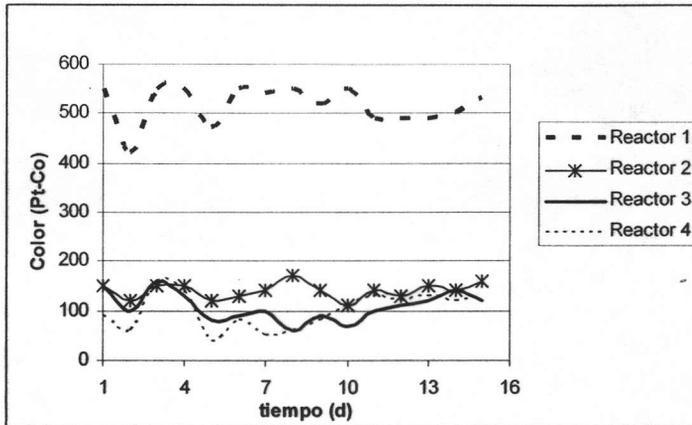


Figura 29. Remoción de color en sistema biológico

Si realizamos una comparación con el sistema bach manejado con amina grado analítico con los resultados obtenidos en esta fase, nos encontramos con que los valores no son tan buenos, esto puede se debe a que la alta concentración de DEA en el sistema inhibe la nitrificación, por lo que se recomienda una etapa anóxica con un mayor tiempo de reacción para mejorar el sistema y la remoción.



5. CONCLUSIONES

En la literatura científica sobre el tratamiento que se les da a las aminas se distinguen las tecnologías de depuración para su reutilización y las tecnologías de destrucción.

Las aminas representan una grave fuente de contaminación por las altas concentraciones de DQO ($>3000 \text{ mgO}_2/\text{L}$), de nitrógeno total ($>200 \text{ mg/L}$) y de sulfuros ($>10 \text{ mg/L}$) que infieren a las aguas residuales donde están contenidas. En este trabajo se realizaron experimentos con concentraciones de aminas equivalentes e incluso superiores a las que presentan las aminas gastadas reales. En la primera etapa experimental en este trabajo se encontró que concentraciones de DEA superiores a $6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$ en términos de DQO, puede causar efectos inhibitorios a la degradación de ésta.

Se observa una buena adaptación de la biomasa a concentraciones de 2 mg/L para eliminar dietanolamina con una eficiencia de remoción del 45 al 100% en un intervalo de concentración de dietanolamina de 7200 a $488 \text{ mgO}_2/\text{L}$ en términos de DQO.

Concentraciones mayores a $7000 \text{ mgO}_2/\text{L}$ de dietanolamina resultan tóxicas para la biomasa en concentraciones iguales o menores que 2 mg/L . Por ello, es conveniente trabajar por debajo de esta relación sustrato-biomasa.

La concentración de oxígeno disuelto OD tiene un efecto significativo en la tasa de crecimiento de las bacterias nitrificantes, a una concentración fija de amina de 1500 mg/L (medida en término de DQO) y 7 horas de tratamiento se obtiene un porcentaje de remoción del 91% de DQO, además de que se obtiene una disminución del nitrógeno amoniacal. En este caso un alto tiempo de retención de sólidos puede ser necesario para garantizar una completa nitrificación.



El tiempo de retención de sólidos puede variar dependiendo de la carga orgánica y/o inorgánica en el efluente, en este caso se recomienda 3 horas de retención en la etapa aerobia para oxidar la mayor concentración de nitrógeno amoniacal a nitratos y nitritos, y de 5 a 6 horas en la etapa anóxica para reducir los nitratos y nitritos formados en nitrógeno gaseoso.

Las pruebas de tratabilidad realizada con el método clásico de Fenton muestra que se obtienen porcentajes importantes de remoción de turbiedad, color, DQO y nitrógeno total, pero los valores residuales de dichos parámetros aún son muy elevados. Los procesos de oxidación deberán entonces acoplarse a procesos suplementarios de degradación biológica.

Con el proceso de Fenton se logra la disminución de DQO mínima, para remover mayor cantidad de DQO en el agua se observa que es necesario un gasto de reactivos considerablemente alto, en comparación con concentraciones menores de aminos gastadas.

Otra desventaja que se tiene es la gran cantidad de sólidos sedimentales que se generan al aumentar la concentración de DQO, pues sería necesario tener un tratamiento alternativo para estos lodos.

Por otra parte el sobrenadante obtenido tiene una coloración amarillenta muy notoria que tendría que eliminarse posteriormente con otro tipo de tratamientos, lo cual elevaría el costo aún más. También se presenta alta turbidez por la presencia de sólidos suspendidos.

Los resultados obtenidos permiten concluir que la combinación de procesos fisicoquímicos (Fenton) y biológicos permiten lograr una depuración conveniente de soluciones de DEA aún a concentraciones altas del orden de 7000 mg/L.



6. BIBLIOGRAFIA

1. Bretti Mandarano, J. F. (2002). "Sistema de tratamiento SBR". Pontificia Universidad Católica Argentina. Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas e Ingeniería.
2. Chávez Pérez, Ernesto. (1980). Análisis de los procesos de endulzamiento de gas natural. UNAM. Facultad de Química. pp. 170.
3. EPA 832-F-99-073. (1999). "Folleto Informativo de Tecnología de aguas residuales. Reactores Secuenciales por tandas". United States Environmental Protection Agency.
4. Gómez J., *et al.*, (2004). "Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification". *Water Research*. No. 38, pp 3313-3321.
5. Gómez J., *et.al.*, (2000). "Avances en la eliminación biológica del Nitrógeno de las aguas residuales". *Revista Latinoamericana de Microbiología*. No. 42, pp 73-82.
6. Grady, C.P.L., Smets, B.F. Lim, H. (1999). "Biological Wastewater Treatment" Marcel Dekker, Inc., New York, NY.
7. Irvine, R.L. Ketchum, L.H. (1989) "Sequencing Batch Reactors for Biological Wastewater Treatment" *CRC Critical Reviews in Environmental Control* Vol.18, pp. 255-294.
8. Kraeling, M.E.K., *et. al.*, (2004). "In vitro human skin penetration of diethanolamine". *Food and Chemical Toxicology*. No. 42, pp 1553-1561.
9. Lyberatos G., Marazioti C., (2003). "Kinetic modeling of a mixed culture of *Pseudomonas denitrificans* and *Bacillus subtilis* under aerobic and anoxic operating conditions". *Water Research*. No. 37, pp 1239-1251.
10. Marín Zarate, Fausto (2003). Tecnologías de depuración y eliminación de aminas gastadas provenientes de los procesos de endulzamiento de gas natural. UNAM. Facultad de Química, Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química.



11. Martínez R.E (2000). "Criterios de diseño y operación para endulzadoras de gas a base de aminos". UNAM. Facultad de Química, Tesis de licenciatura en Ingeniería Química
12. Masse L., Massé D. I., (2005). "Effect of soluble organic, particulate organic and hydraulic shock loads on anaerobic sequencing batch reactors treating slaughterhouse wastewater at 20 °C". *Process Biochemistry*. No. 40, pp 1225–1232.
13. Mata Álvarez, J. *et al.* (2003). "Nitrification, denitrification and biological phosphorus removal in piggery wastewater using a sequencing Batch reactor. *Bioresource Technology*. No. 87. pp. 103-111.
14. Metcalf y Eddy (1996). "Ingeniería de aguas residuales (tratamiento, vertido y reutilización)". Ed McGraw-Hill, México D.F
15. Perry H.R (1992). "Manual de ingeniero químico". 3ª Edición en español. McGraw-Hill. México
16. Powers, W.J. (1993). "Effects of variable sources of distillers dried grains plus soluble on milk yield, composition and manure characteristics of lactating dairy cows" M:S Thesis, Univ. Florida, Gainesville.
17. Saito, T. *et al.* (2004) "Effect of nitrite on phosphate uptake by phosphate accumulating organisms". *Water Research*. No. 38. pp. 3760-3768.
18. Texta G.C (1998). "Estudio técnico-económico para determinar el tipo de amina más rentable en el proceso de endulzamiento de gas". UNAM. Facultad de Química, Tesis de licenciatura en ingeniería química
19. Whichard, David. (2001). Nitrogen removal from dairy manure wastewater using sequencing batch reactor. Tesis de maestría en Ingeniería Ambiental. Instituto Politécnico de Virginia, EE.UU.



OTRAS REFERENCIAS

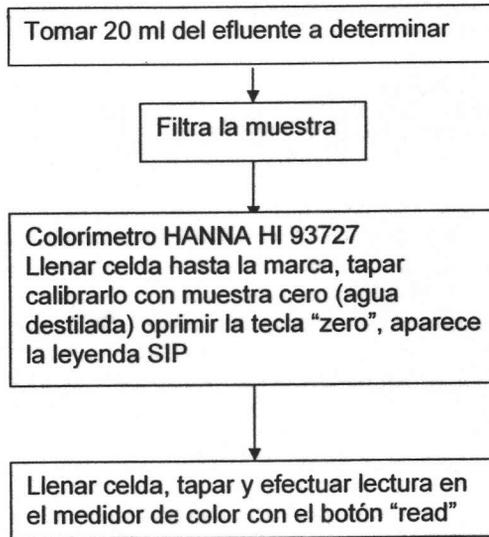
1. <http://www.aqua-aerobic.com/sbr.htm>
2. Ley de Aguas Nacionales (publicada en el Diario Oficial de la Nación el 1 de diciembre de 1992)
3. Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA, publicada en el Diario Oficial de la Nación el 28 de enero de 1988)
4. NMX-AA-026-SCFI-2001
5. NMX-AA-034-SCFI-2001
6. NMX-AA-079-SCFI-2001
7. Merck & Co. (2004). The Merck Index, Fifteen edition. Rahway, NJ, EE.UU
8. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20ª edición



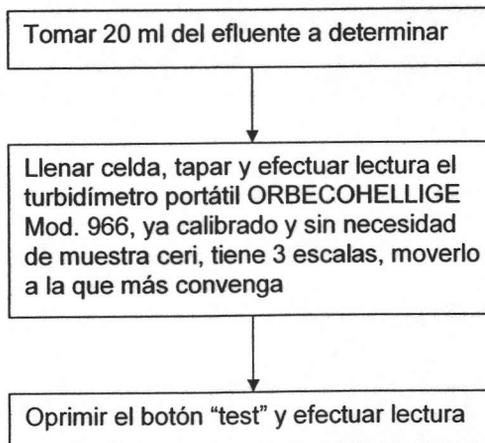
7. ANEXOS

7.1 ANEXO I TÉCNICAS ANALÍTICAS

COLOR

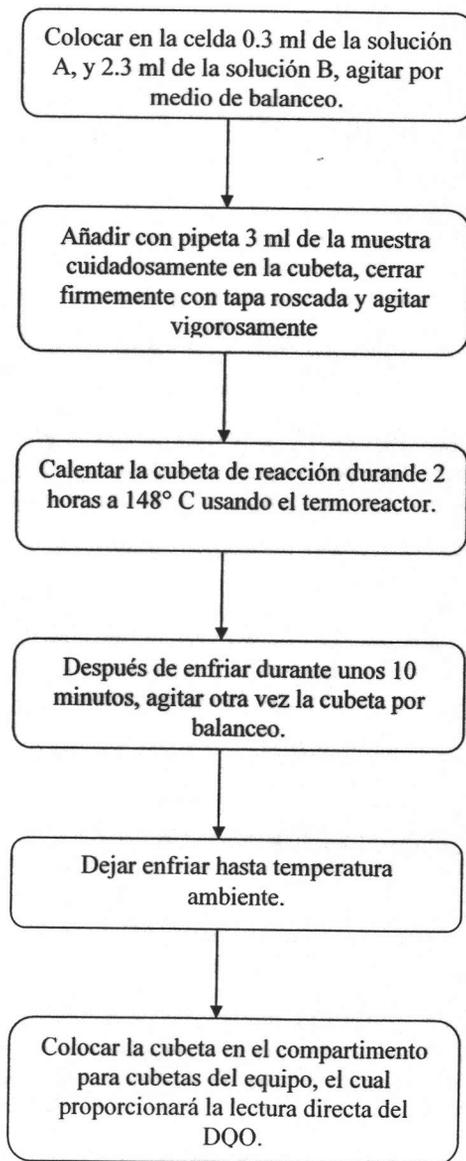


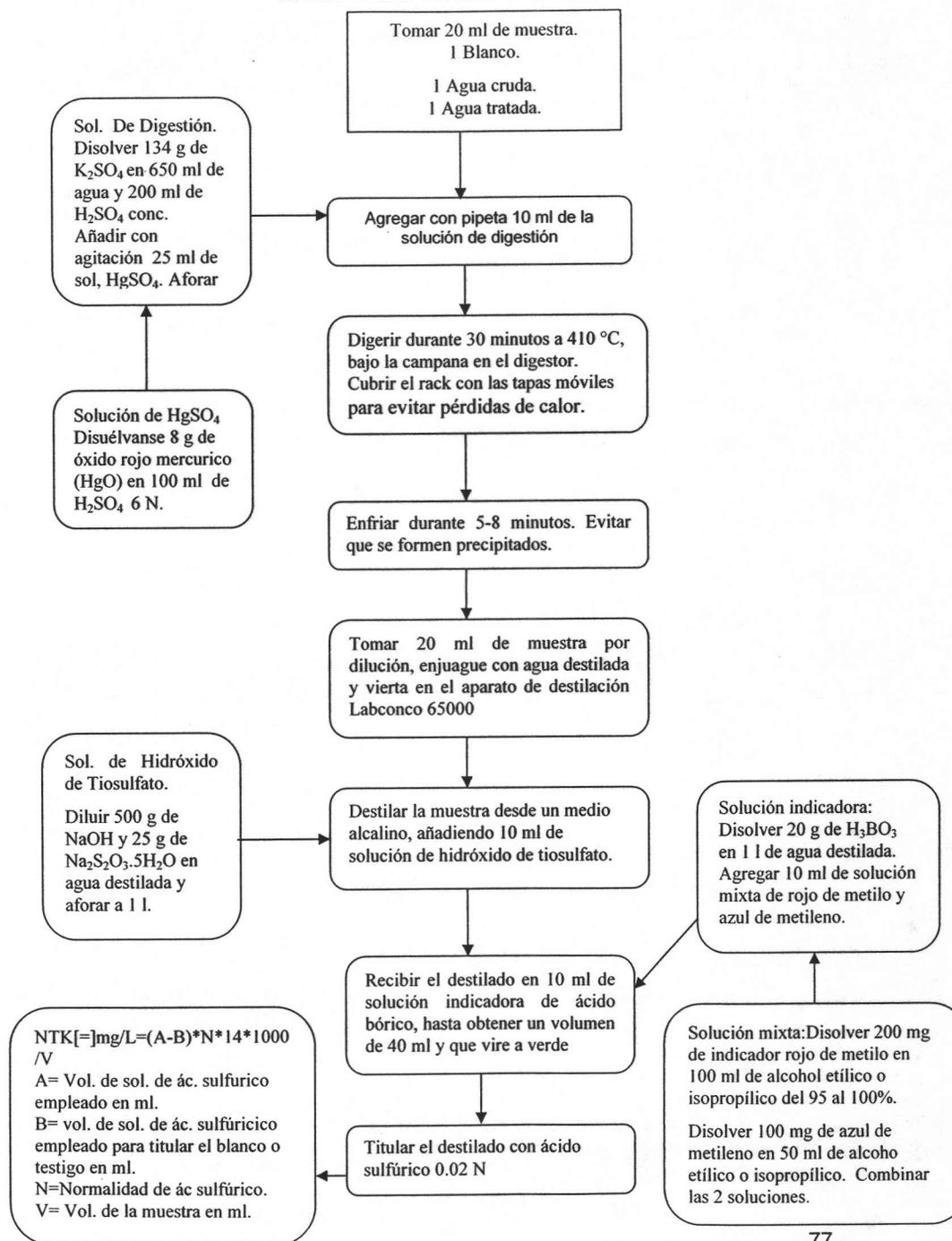
TURBIEDAD





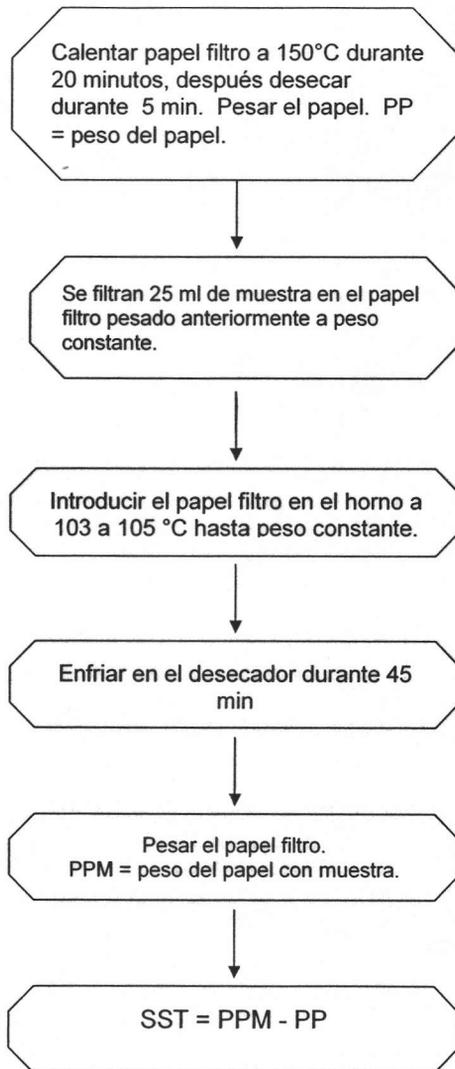
DEMANDA QUÍMICA DE OXIGENO (DQO) (MERCK)



**NITRÓGENO TOTAL Y AMONICAL.**



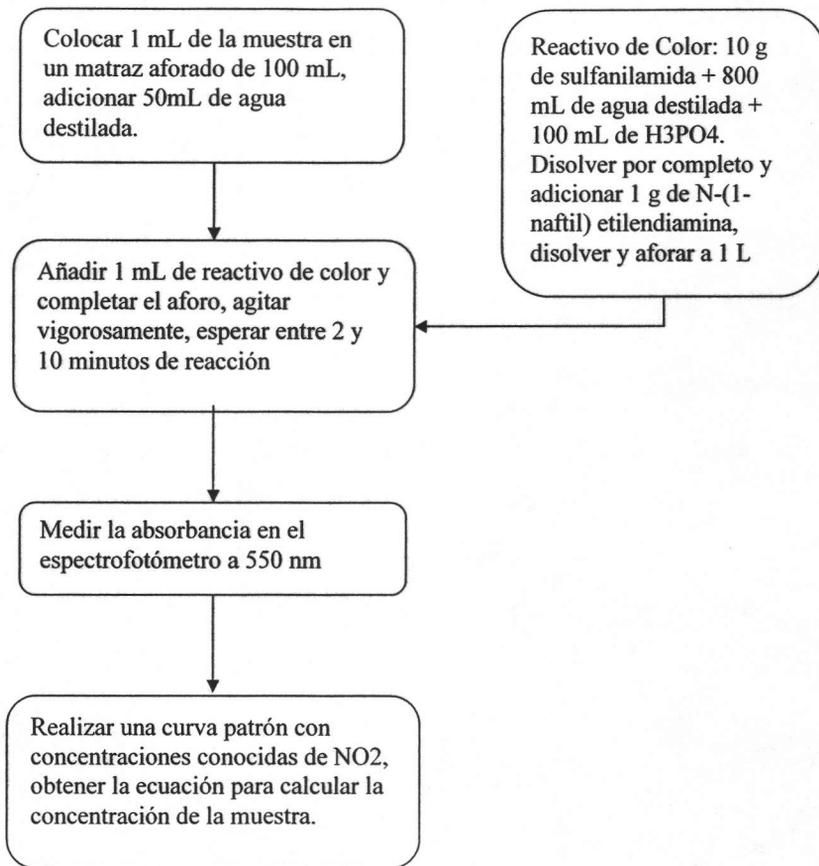
SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN TOTALES.





DETERMINACIÓN DE NITRITOS

NOM-AA-99-1987

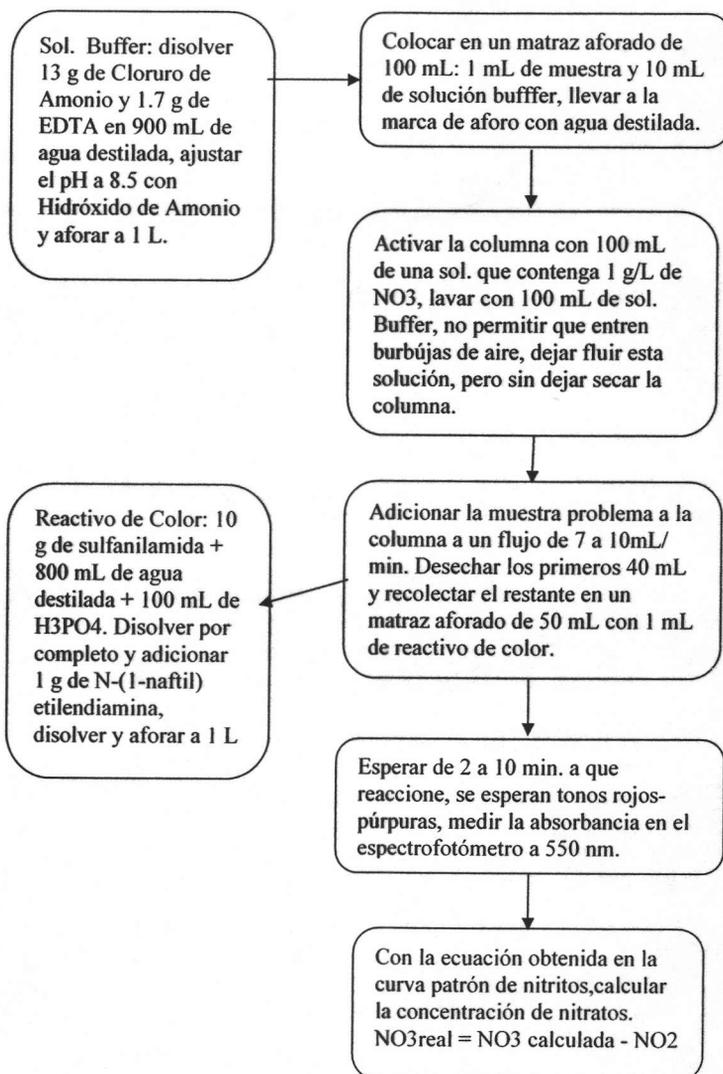


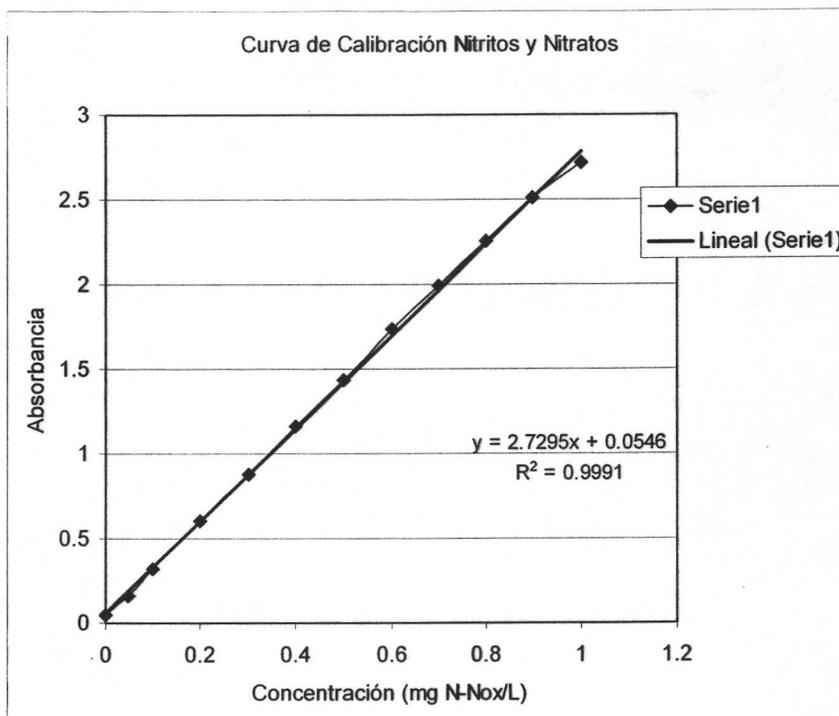
**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**



DETERMINACIÓN DE NITRATOS

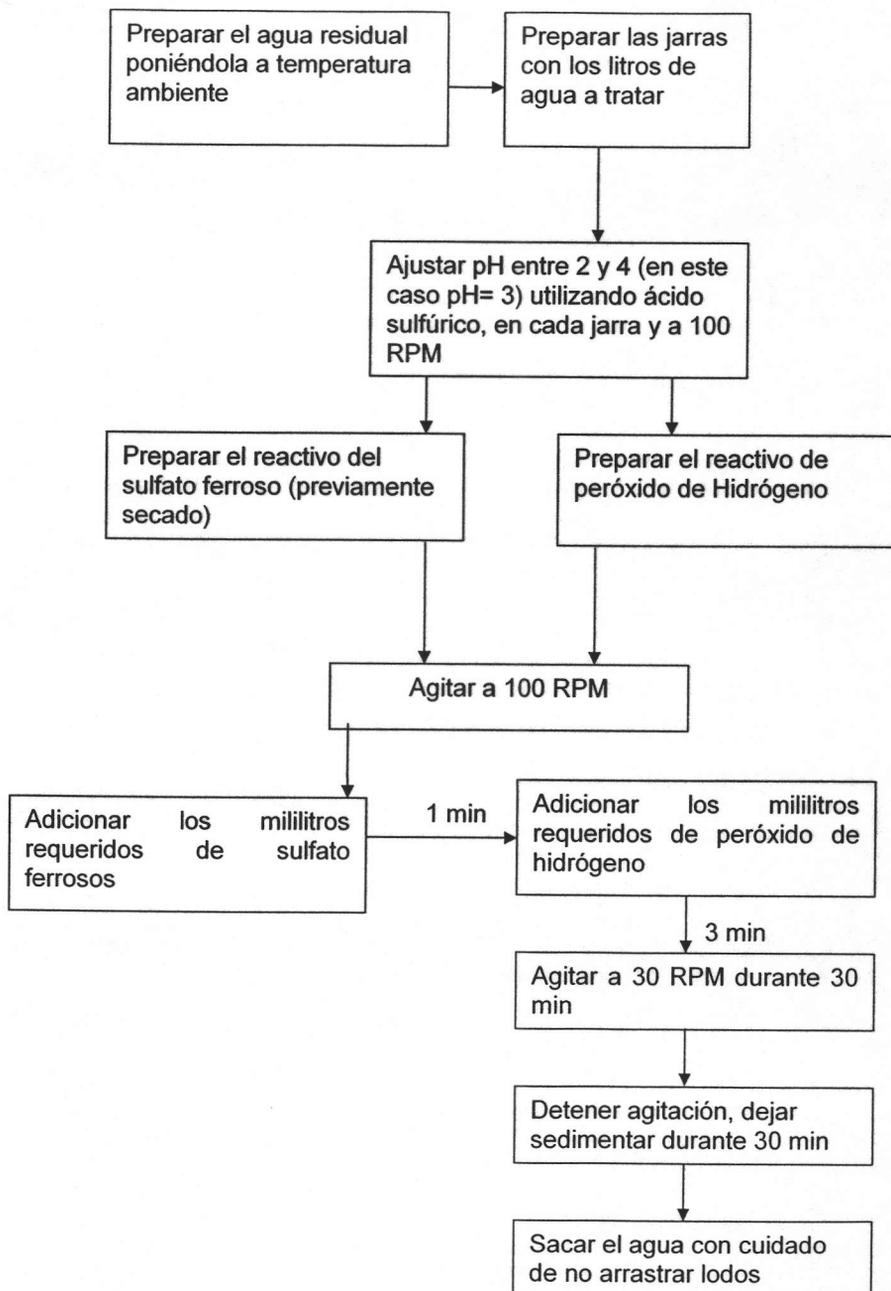
NMX-AA-079-SCFI-2001







PRUEBA DE JARRAS PARA FENTON





7.2 ANEXO II FOTOGRÁFICO



Figura 30. Fotómetro MERCK Spectroquant Nova 60 (DQO).

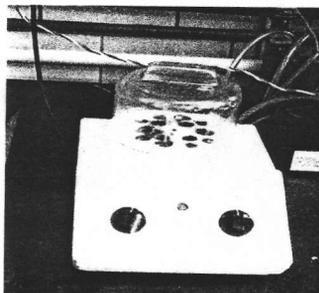


Figura 31. Termo reactor TH904 para la digestión de muestras para la determinación de DQO.

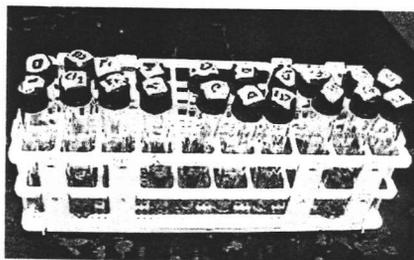


Figura 32. Celdas para la determinación de la demanda química de oxígeno.



Figura 33. Turbidímetro ORBECHELLIGE 966



Figura 34. Colorímetro HANNA HI 93727

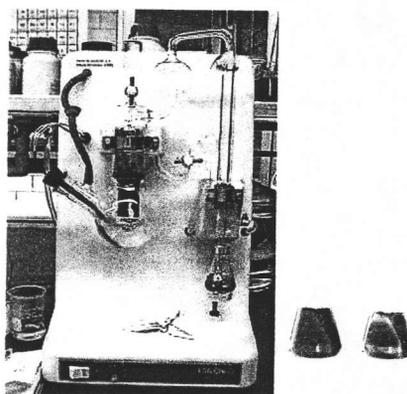


Figura 35. Aparato de Destilación Labconco 65000 (Prueba de Nitrógeno Total y Amoniacal) y coloración de las



muestras después de la destilación.

7.3 ANEXO III LEGISLACIÓN SOBRE EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES E INDUSTRIALES.

7.3.1 Ley de Aguas Nacionales (LAN)

La Ley de Aguas Nacionales (LAN) es reglamentaria de los párrafos quinto y sexto del artículo 27 de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, que establece la propiedad originaria de la nación sobre las tierras y aguas. La LAN atribuye a la Comisión Nacional de Aguas en su artículo 86 el promover y ejecutar y operar la infraestructura federal y los servicios para la preservación, mejoramiento y conservación de la calidad del agua en las cuencas hidrológicas y acuíferos de acuerdo con lo establecido por las Normas Oficiales Mexicanas. Formular programas integrales para la protección de los recursos hidrológicos así como establecer y vigilar las condiciones particulares de descarga que deben satisfacer las aguas residuales.

Para hacer posible la aplicación de las disposiciones oficiales al uso y tratamiento de aguas residuales se requiere la existencia de normas reglamentarias y técnicas, las cuales, las primeras están contenidas el reglamento de la Ley de Aguas Nacionales. Por su parte, las normas técnicas hacen posible la aplicación de las disposiciones legales sobre la materia. Están contenidas en un conjunto de Normas Oficiales Mexicanas. Son tres las normas oficiales Mexicanas sobre la materia: La NOM-001-SEMARNAT-1996, NOM-0021-SEMARNAT-1996 y la NOM-001-SEMARNAT-1997; su finalidad es prevenir y controlar la contaminación de las aguas y son de carácter obligatorio para los responsables de las descargas.



7.3.2 Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA)

En su artículo 92, establece que las autoridades deben promover, el tratamiento de las aguas residuales y su reúso, con el propósito de asegurar la disponibilidad del agua y abatir los niveles de desperdicio. Uno de los criterios ecológicos establecidos por la LGEEPA en materia de prevención y control de la contaminación consiste en que el aprovechamiento del agua en actividades productivas susceptibles de producir contaminación conlleva a la responsabilidad de un tratamiento de las descargas, para reintegrarla en condiciones adecuadas para su uso en otras actividades y para mantener el equilibrio en los ecosistemas (artículo 17, fracción III). El artículo 129 dispone que el otorgamiento de asignaciones, autorizaciones, concesiones o permisos para la explotación uso o aprovechamiento del agua en actividades económicas susceptibles a la contaminación de dicho recurso, estarán condicionadas al tratamiento previo necesario de aguas residuales que se generen. Para ello deberán cumplir con lo establecido en la Normas Oficiales Mexicanas.