



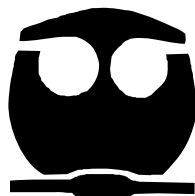
**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**DEGRADACIÓN DE
ALCANOLAMINAS UTILIZADAS
EN LOS PROCESOS DE
DESULFURACIÓN DE GAS
NATURAL.**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:
DONOVAN ARTURO MARBÁN CASTREJÓN



MÉXICO D.F.

2006



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 **Leticia Ma. De los A. González Arredondo**

Vocal **Rodolfo Torres Barrera**

Secretario **Alfonso Durán Moreno**

1er Suplente **Víctor Manuel Luna Pabello**

2do Suplente **Gabriel Baldomero Pérez**

Sitio donde se desarrolló el tema:

Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Lab 301-

E,

Facultad de Química, UNAM.

Asesor del tema:

Dr. Alfonso Durán Moreno

Sustentante:

Donovan Arturo Marbán Castrejón

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y su Facultad de Química por a oportunidad de realizar mis estudios en ella.

A mi Asesor de Tesis, el Dr, Alfonso Durán Moreno por su ayuda, apoyo y amistad.

Al programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental por la facilitación de sus instalaciones durante la realización de este trabajo.

A Nancy Gutiérrez, Laura Erazo y Miriam Zamudio por su colaboración y enseñanzas brindadas durante la realización de la parte experimental.

A la Dirección General de asuntos del Personal Académico por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo mediante el Proyecto PAPIIT IN109005.

DEDICATORIAS.

A mis padres, Guille y Arturo por todo lo que me han dado en esta vida, siendo la vida parte de ese todo, gracias.

A mis hermanos Monze y Jair por todo lo bello vivido con ustedes.

A mis hermanos postizos. Jonatan, Edgar, Eder, Anayetzi y Jacquelín, por compartir gran parte de su vida conmigo.

A mis amigos: Sandra, Raquel, Rodolfo, Sulema, Nancy, Amanda Bravo, Miriam Ibarra, Miriam Vargas, Martha, Alma, Milet, Claudia, Oscar, Alejandro, Miguel German, Jaime B. Yazmin, Luis Armando, Cuauhtémoc, Luis Lima, Ivan, Jacqueline, Luz, Olmo, Job, Saúl, Cristian, Fabian, Enrique, Rene Luis Miguel, Jorge Sandín, Paris, Ana, Alfonso, Laura, Mauro, René, Enefino, Israel Islas, Miriam Zamudio, Isela, Amanda de la Cruz, Cristian Cortes, Eliécer, Moisés, Daniel, Uriel, Dania, Maribel, Emmanuel, Marina, Viridiana, Jessica, Lauren, Cristina, Ricky, Ian, Ernesto, Laura Otero, Linda. Esta vida no hubiera sido la misma sin ustedes, si todos los buenos ratos que me hicieron pasar, que bueno que se cruzaron en mi vida.

A toda mi familia y a aquellas familias que me han adoptado.

A todos ustedes gracias.



INDICE

RESUMEN	1
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	2
1.1 Objetivos.....	3
1.1.1 Objetivo principal.....	3
1.1.2 Objetivos particulares.....	3
1.2 Alcances	3
1.3 Hipótesis:.....	4
CAPITULO 2. FUNDAMENTOS.....	5
2.1 Endulzamiento de gas natural.....	5
2.1.1 Definición del gas natural.....	5
2.1.2 Composición del gas natural.....	5
2.1.3 Gases ácidos.....	7
2.1.4 Producción de gas natural en México.....	7
2.1.5 Procesos de endulzamiento de gas natural.....	8
2.1.6 Absorción química con líquidos.....	9
2.1.7 Proceso Girbotol.....	10
2.1.7.1 Descripción del proceso Girbotol.....	10
2.1.7.2 Absorción de gases ácidos.....	11
2.1.7.3 Regeneración de amina.....	12
2.2 Aminas absorbentes para el endulzamiento de gas natural.....	13
2.2.1 Monoetanolamina (MEA).....	15
2.2.2 Dietanolamina (DEA).....	17
2.2.3 Dimetiletanolamina (DMEA).....	18
2.2.4 Reacciones químicas de las alcanolaminas.....	20
2.3 Procesos biológicos para la degradación de compuestos nitrogenados.....	25
2.3.1 Procesos de tratamiento aerobio.....	27
2.3.2 El ciclo del nitrógeno.....	28
2.3.3 Nitrificación.....	29
2.3.4 Desnitrificación	30
2.3.5 Sistemas biológicos para la eliminación de nitrógeno.....	32
CAPITULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	35
3.1 Diagrama general de la investigación.....	35
3.2 Descripción de la técnica experimental.....	36
3.2.1 Recolección de Biomasa.....	36
3.2.2 Adaptación de la biomasa al sustrato	36
3.2.3 Degradación de DEA en el sistema de seis reactores.....	36
3.2.4 Cinética de degradación de tres alcanolaminas (Series 1 y 2).....	37
3.3 Descripción del dispositivo experimental.....	37
3.3.1 Sistema de cultivo.....	37
3.3.2 Sistema de seis reactores batch.....	38
3.3.3 Composición del medio nutritivo	39
3.4 Diseño experimental.....	41
Adaptación de la biomasa al sustrato.....	41
3.4.1 Degradación de DEA en un sistema de seis reactores para la determinación de la máxima cantidad de DQO a degradar.....	41

3.4.2	Degradación de DEA en un sistema de 6 reactores para determinar la mínima cantidad de DQO a degradar.	43
3.5	Degradación de MEA, DEA y DMEA en sistema de 6 Reactores Batch (Serie 1).	43
3.6	Degradación de MEA, DEA y DMEA en sistema de 6 Reactores Batch (Serie 2).	44
3.7	Técnicas analíticas.....	45
3.7.1	Sólidos en suspensión totales (SST).....	46
3.7.2	Sólidos en suspensión volátiles (SSV).	46
3.7.3	Demanda Química de Oxígeno.....	47
3.7.4	Nitrógeno amoniacal (N- NH ₄ ⁺).....	48
3.7.5	Nitritos (N-NO ₂ ⁻).....	49
3.7.6	Nitratos (N-NO ₃ ⁻).	49
3.7.7	pH.....	51
3.7.8	Oxígeno disuelto.....	51
CAPITULO 4. ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.		52
4.1	Adaptación de la biomasa al sustrato.	52
4.2	Degradación de DEA en un sistema de seis reactores para la determinación de la mínima cantidad de DQO a degradar.....	53
4.3	Degradación de DEA en un sistema de seis reactores para la determinación de la máxima cantidad de DQO a degradar.....	54
4.4	Degradación de MEA, DEA y DMEA en sistema de 6 Reactores Batch (Serie 1).	56
4.4.1	Degradación de MEA, (Serie 1).	58
4.4.2	Degradación de MEA, (Serie 2).	64
4.4.3	Degradación de DEA, (Serie 1).....	70
4.4.4	Degradación de DEA, (Serie 2).....	75
4.4.5	Degradación de DMEA, (Serie 1).	81
4.4.6	Degradación de DMEA, (Serie 2).	86
4.5	Determinación de coeficientes cinéticos, (ecuación de Monod).	93
CAPITULO 5. CONCLUSIONES.....		97
CAPITULO 6. BIBLIOGRAFIA.....		98
ANEXOS.		101
MÉTODOS ANALÍTICOS.....		101
Demanda Química de Oxígeno, (DQO, MERCK).		101
Nitrógeno total y amoniacal (N-NH ₄ ⁺), (NMX-AA-026-SCFI-2001).		103
Determinación de nitratos (NO ₃ ⁻) (NMX-AA-079-SCFI-2001).		104
Determinación de Nitritos. (N0M-AA-99-1987).....		106
Sólidos en suspensión totales (NMX-AA-034-SCFI-2001).....		106
Sólidos en suspensión volátiles. (NMX-AA-034-SCFI-2001).....		107
Curvas patrón realizadas para la determinación de nitratos y nitritos.....		109
Reporte de resultados para los coeficientes de Monod.....		110
Reporte fotográfico.....		115

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1	Composición del Gas Natural.....	6
Tabla 2.2	Propiedades fisicoquímicas de la Monoetanolamina	16
Tabla 2.3	Propiedades fisicoquímicas de la Dietanolamina	18
Tabla 2.4	Propiedades fisicoquímicas de la DMEA.....	19
Tabla 2.5	Reacciones de alcanolaminas con H ₂ S y CO ₂	21
Tabla 2.6	Procesos de oxidación avanzada.....	24
Tabla 3.1.	Elementos principales requeridos por las células microbianas.. ..	40
Tabla 3.2.	Composición del medio nutritivo.	40
Tabla 3.3.	Concentración de DEA y Glucosa.....	41
Tabla 3.4.	Características de los diferentes reactores.	42
Tabla 3.5.	Características del sistema para la degradación de DEA a bajas concentraciones.	43
Tabla 3.6.	Concentración de DQO y los mL de Amina agregar.....	44
Tabla 3.7.	Concentración de DQO y los mL de Amina agregar.....	45
Tabla 3.8.	Técnicas analíticas.....	45
Tabla 3.9.	Relaciones en las pruebas de DQO.....	48
Tabla 4.1	Composición del sustrato y porcentaje de remoción.....	52
Tabla 4.2	Composición del sustrato, medio nutritivo, concentraciones iniciales y finales de DQO.....	53
Tabla 4.3	Composición del sustrato, condiciones iniciales y finales	55
Tabla 4.4	Características iniciales de los reactores para la MEA, DEA y DMEA	57
Tabla 4.5	Ecuaciones de la recta y coeficientes de correlación.....	58
Tabla 4.6	Porcentajes de remoción de DQO para el sistema de degradación de MEA, (Serie 1).....	59
Tabla 4.7	Determinación del nitrógeno en sus diferentes formas para MEA (Serie 1)	63
Tabla 4.8	Concentraciones iniciales y finales en los reactores biológicos para MEA , tiempo de reacción 72 h.	64
Tabla 4.9	Ecuaciones de la recta y coeficientes de correlación.....	64
Tabla 4.10	Porcentajes de remoción de DQO para el sistema de degradación de MEA, (Serie 2).....	66
Tabla 4.11	Determinación del nitrógeno en sus diferentes formas para MEA (Serie 2).	69
Tabla 4.12	Ecuaciones de la recta y coeficientes de correlación.....	71
Tabla 4.13	Porcentajes de remoción de DQO para el sistema de degradación de DEA, (Serie 1).	71
Tabla 4.14	Determinación del nitrógeno en sus diferentes formas para DEA (Serie 1).	74
Tabla 4.15	Concentraciones iniciales y finales en los reactores biológicos para DEA , tiempo de reacción 72 h.....	75
Tabla 4.16	Ecuaciones de la recta y coeficientes de correlación.....	76
Tabla 4.17	Porcentajes de remoción de DQO para el sistema de degradación de DEA, (Serie 2).	77

Tabla 4.18	Determinación del nitrógeno en sus diferentes formas para DEA (Serie2).	80
Tabla 4.19	Ecuaciones de la recta y coeficientes de correlación.....	82
Tabla 4.21	Determinación del nitrógeno en sus diferentes formas para DMEA (Serie 1)	85
Tabla 4.22	Concentraciones iniciales y finales en los reactores biológicos para DMEA , tiempo de reacción 72 h.	86
Tabla 4.23	Ecuaciones de la recta y coeficientes de correlación.....	87
Tabla 4.24	Porcentajes de remoción de DQO para el sistema de degradación de DMEA, (Serie 2).....	88
Tabla 4.25	Determinación del nitrógeno en sus diferentes formas para DMEA (Serie 2),	92
Tabla 4.26	Valores de $-\frac{dS}{dt}, S, X$ y μ	95
Tabla A2.	Valores de $-\frac{dS}{dt}, S, X$ y μ (MEA Serie 1)	111
Tabla A3.	Valores de $-\frac{dS}{dt}, S, X$ y μ (MEA Serie 2)	111
Tabla A4.	Valores de $-\frac{dS}{dt}, S, X$ y μ (DEA Serie 1).....	111
Tabla A5.	Valores de $-\frac{dS}{dt}, S, X$ y μ (DEA Serie 2).....	112
Tabla A6.	Valores de $-\frac{dS}{dt}, S, X$ y μ (DMEA Serie 1)	112
Tabla A7.	Valores de $-\frac{dS}{dt}, S, X$ y μ (DMEA Serie 2)	112

RESUMEN

En el siguiente trabajo de tesis se realizó la recolección de lodos activados provenientes de la Planta de tratamiento de aguas residuales de la Universidad Nacional Autónoma de México (PTAR UNAM) los cuales fueron acondicionados al consumo de amina (Dietanolamina) como único sustrato de forma gradual. Adaptados al sustrato, se procedió a realizar pruebas de degradación en un sistema de seis reactores tipo Batch de dos litros cada uno, con una concentración aproximada de 0.5 g L^{-1} de SST para observar los tiempos de degradación de Dietanolamina en concentraciones que proporcionaran una DQO que varió entre los 500 a los 17500 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. Esto con el fin de obtener información que nos permita establecer los futuros intervalos de DQO a eliminar.

Obtenidos los datos de la fase anterior, se procedió a realizar, pruebas de biodegradabilidad ahora con una especie de alcanolamina monosustituida (Monoetanolamina), después con una disustituida (Dietanolamina) y al final con una amina trisustituida (Dimetiletanolamina). Estas tres aminas son ampliamente utilizadas en sistemas de endulzamiento de gas natural. La calidad de estas aminas es de grado analítico. Se obtuvo para cada una de las pruebas realizadas los parámetros de DQO (demanda química de oxígeno), SST (sólidos en suspensión totales), SSV (sólidos en suspensión volátiles), al igual que la cuantificación de los nitratos (NO_3^-), nitritos (NO_2^-) y nitrógeno amoniacal (NH_4^+).

Con los datos obtenidos en cada una de las fases experimentales se obtuvo el grado de biodegradabilidad de cada una de las aminas, así como la identificación de las tendencias de formación que siguen los nitratos, nitritos y el nitrógeno amoniacal. En las pruebas realizadas por lotes los porcentajes de degradación fueron superiores al 90% en 72 h de tratamiento, además la rapidez de degradación se encontró ser función del número de sustituciones en el grupo amino, siendo el orden de rapidez de degradación el siguiente: MEA (Monoetanolamina) > DEA (Dietanolamina) > DMEA (Dimetiletanolamina).

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

El gas natural es un recurso no renovable que, debido a sus características combustibles, se le ha dado una amplia gama de aplicaciones que van desde el uso doméstico hasta las diversas ramas industriales. Para que este combustible pueda ser utilizado es conveniente que pase por un proceso de purificación denominado endulzamiento, ya que el gas tal como es extraído de los yacimientos, contiene algunos compuestos indeseables como el ácido sulfhídrico, dióxido de carbono y agua, los que ocasionan contaminación, corrosión y restan poder calorífico al gas.

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. De los disolventes disponibles para remover H_2S y CO_2 de una corriente de gas natural, las alcanolaminas son generalmente las más aceptadas y mayormente usadas que los otros solventes existentes en el mercado. Las aminas comúnmente utilizadas son la Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA) y Metildietanolamina (MDEA). Una ventaja que presenta la utilización de alcanolaminas es la regeneración que de éstas se puede llevar a cabo, disminuyendo así los costos operativos. Pero, después de varios ciclos de absorción y regeneración las alcanolaminas van perdiendo sus propiedades absorbentes denominándolas “aminas gastadas”.

Cabe mencionar que el destino de estas aminas, dado que no hay una profundización en el impacto que ellas puedan generar al medio por parte de la industria petrolera nacional (PEMEX), posiblemente sean descargadas con otras corrientes de procesos en forma de mezclas, generando así, corrientes de aguas residuales con un alto porcentaje en nitrógeno, azufre y trazas de hidrocarburos.

El vertido incontrolado de Nitrógeno a los medios acuáticos trae consigo un grave impacto al medio acuático que los recibe, ocasionando problemas de *eutrofización antropogénica*

La eutrofización *antropogénica* es debida principalmente al aumento de nutrientes como el nitrógeno y fósforo producidos por la actividad humana, los cuales al ser vertidos a los mantos freáticos, ríos o lagos, generan un alto crecimiento en algas y otras plantas acuáticas, generalmente no deseadas para el medio, las cuales afectan gravemente la vida acuática. Niveles por encima de 0.2 mg L^{-1} de amoníaco libre disuelto en aguas son extremadamente tóxicos para la vida acuática y producen una asentada disminución en la cantidad de oxígeno disuelto (Carrera, 2000). La metahemoglobinemia infantil es ocasionada por la ingesta de nitratos en el agua que son convertidos a nitritos en el sistema gastrointestinal. Los nitritos son responsables de oxidar el hierro en estado de oxidación +2 en la molécula de hemoglobina a hierro en estado de oxidación +3, originando la metahemoglobina, que es incapaz de ligar al oxígeno

Se ha observado que el tratamiento biológico de efluentes con una alta concentración de compuestos orgánicos nitrogenados y otras sustancias que puedan producir eutrofización, resultan una forma viable de degradación de contaminantes. El proceso de nitrificación – desnitrificación es hoy en día muy aceptado para la remoción de nitrógeno en las aguas residuales.

Dado los problemas que las aminas gastadas pueden generar al medio, esta tesis trata como tema principal demostrar la biodegradabilidad de éstas en sistemas de reactores tipo Batch.

1.1 Objetivos.

1.1.1 Objetivo principal.

El objetivo principal del presente trabajo de tesis consiste en investigar la biodegradabilidad de tres alcanolaminas utilizadas en el proceso de desulfuración de gas natural en soluciones individuales. Las alcanolaminas a estudiar son la Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA) y Dimetiletanolamina (DMEA).

1.1.2 Objetivos particulares.

- Lograr la adaptación de lodos activados provenientes de la planta de tratamientos de aguas residuales de Ciudad Universitaria al consumo de las alcanolaminas como único sustrato.
- Determinar el intervalo de concentraciones en el cual la biomasa degrada fácilmente al sustrato.
- Establecer el grado de biodegradabilidad de las tres alcanolaminas a estudiar en un sistema de seis reactores batch.

1.2 Alcances

- Determinar las constantes cinéticas de crecimiento para cada una de las pruebas (coeficientes de la ecuación de Monod).
- Realizar análisis de DQO, Nitrógeno total y amoniacal, Nitratos, Nitritos, sólidos suspendidos totales y volátiles a cada una de las cinéticas a realizar
- Obtener información para la posterior realización de nuevos proyectos que permitan la continuación y profundización en la investigación de tratamientos biológicos para la eliminación de compuestos nitrogenados en aguas que contengan aminas gastadas.

1.3 Hipótesis:

Un inóculo de lodos activados proveniente de una planta de tratamiento de aguas residuales de origen doméstico será capaz de biodegradar las alcanolaminas utilizadas en los procesos de desulfuración de gas natural bajo condiciones controladas de pH y la cantidad de oxígeno disuelto en el medio.

CAPITULO 2. FUNDAMENTOS.

2.1 Endulzamiento de gas natural.

2.1.1 Definición del gas natural.

El gas natural es un combustible que se obtiene de rocas porosas del interior de la corteza terrestre, es una mezcla de hidrocarburos como el metano, etano, propano, butano, pentano, nitrógeno, helio y componentes indeseables, además puede estar mezclado con el petróleo crudo cerca de los yacimientos. Como se trata de un gas, puede encontrarse sólo o en yacimientos separados. La manera más común en que se encuentra este combustible es atrapado entre el petróleo y una capa rocosa impermeable.

El gas natural arrastra desde los yacimientos componentes indeseables como son: el ácido sulfhídrico (H_2S), dióxido de carbono (CO_2) y agua en fase gaseosa, por lo que se dice que el gas que se recibe es un gas húmedo, amargo e hidratado; amargo por los componentes ácidos que contiene, húmedo por la presencia de hidrocarburos líquidos e hidratado por la presencia de agua que arrastra desde los yacimientos.

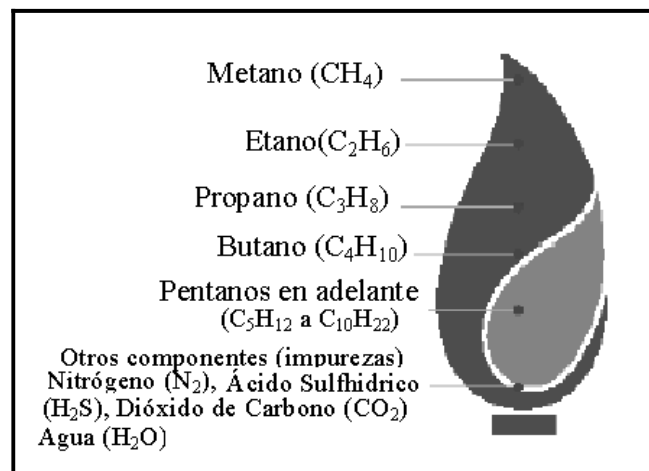


Figura 2.1. Componentes principales del gas natural.

2.1.2 Composición del gas natural.

No existe una composición o mezcla que se pueda tomar para generalizar la composición del gas natural. Cada gas tiene su propia composición, por ejemplo, dos pozos de un mismo yacimiento puede tener una composición diferente entre sí. También, conforme el yacimiento va siendo explotado, la composición del gas varía. La composición de una mezcla de gas natural puede ser expresada tanto en fracción mol, fracción volumen o fracción peso de sus componentes, así como en porcentaje en mol, porcentaje en volumen o porcentaje en peso. La Tabla 2.1 muestra

los componentes que a menudo son encontrados en la composición del gas natural, así como algunos intervalos en su composición.

Tabla 2.1 Composición del Gas Natural (adaptada de Estrada, 2004)

CLASE	COMPONENTE	FORMULA	COMPOSICION
Hidrocarburos	Metano	CH ₄	50 -92 % mol
	Etano	C ₂ H ₆	0.5-15 % mol
	Propano	C ₃ H ₈	0.2-14 % mol
	i-Butano	iC ₄ H ₁₀	0.1-10 % mol
	n.Butano	nC ₄ H ₁₀	0.1-10 % mol
	i-Pentano	iC ₄ H ₁₀	0-5 % mol
	n-Pentano	iC ₄ H ₁₀	0-5 % mol
	Ciclopentano	C ₅ H ₁₀	0-5 % mol
	Hexanos y pesados		0-5 % mol
Gases inertes y otros gases	Helio	He	0-10 % mol
	Argón	Ar	0-10 % mol
	Nitrógeno	N ₂	0-10 % mol
	Hidrógeno	H ₂	0-10 % mol
	Oxígeno	O ₂	0-10 % mol
Gases ácidos	Ácido Sulfhídrico	H ₂ S	0 - 35% mol
	Dióxido de carbono	CO ₂	0-10 % mol
Compuestos de azufre	Mercaptanos	R-SH	
	Sulfuros	R-S-R	
	Disulfuros	R-S-S-R	
Otros	Vapor de agua		
	Agua dulce o salada		

De acuerdo con la cantidad de hidrocarburos presentes, así como las impurezas que estén presentes, el gas se puede clasificar como:

- *Gas húmedo*: Es aquel que contiene principalmente metano. Al igual que otros hidrocarburos que son licuables a temperatura y presión ambiente, puede contener vapor de agua.
- *Gas pobre o gas seco*: Este gas contiene pequeñas cantidades de hidrocarburos diferentes al metano, tiene un poder calorífico alrededor de los 1000 BTU/ft³, a menos que se encuentren cantidades significativas de gases que no sean hidrocarburos que no son licuables a temperatura y presión ambiente. No contiene vapor de agua.
- *Gas amargo*: Aquel que contiene impurezas de ácido sulfhídrico (H₂S) y dióxido de carbono (CO₂) denominados compuestos amargos.

- *Gas dulce*: Aquel gas que surge después de la remoción o eliminación de los compuestos amargos mediante procesos de endulzamiento. (I.M.P. 2005)

2.1.3 Gases ácidos.

Al CO₂ y al HS₂ se les denomina gases ácidos del gas natural. En muchos campos en donde es extraído el gas natural la presencia de estos compuestos es elevada, los cuales le dan la denominación de “amargo”. El ácido sulfhídrico o sulfuro de hidrógeno, tiene la característica de tener un olor desagradable y de ser muy tóxico. Cuando es separado del gas natural por medio de procesos de endulzamiento, es enviado a plantas recuperadoras de azufre donde es transformado a su forma elemental mediante modificaciones del proceso Claus, del cual se extrae aproximadamente la mitad de la producción mundial de azufre natural.

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. Este gas es soluble en agua y la solución resultante puede ser ácida como resultado de la formación de ácido carbónico, es esto lo que da la propiedad corrosiva al CO₂ en presencia de agua. En el gas natural, disminuye el poder calorífico del mismo. (Estrada, 2004, Marin, 2003, Texta, 1998).

2.1.4 Producción de gas natural en México.

La extracción y producción total de gas natural a partir de los yacimientos es responsabilidad de PEMEX Exploración y Producción (PEP), agrupados en las cuatro regiones que la componen, estas son: la región Norte, la región Sur, las regiones marinas Noreste y Suroeste. Entre 1990 y 2002, la producción de gas natural en México se incrementó 21.14 por ciento, pasando de 3,651 *millones de pies cúbicos por día* (mmpcd) a 4,423 mmpcd. Las regiones que más contribuyeron a lograr dicha producción fueron, con respecto al gas asociado, (termino utilizado cuando el gas esta mezclado con el crudo al ser extraído) la Sur, al aportar 1,559.1 mmpcd (50 % de la producción total), y, con relación al gas no asociado, (gas que se encuentra solo en un yacimiento), la región Norte, que contribuyó con 1,160.7 mmpcd, equivalentes al 88 % del total. Del volumen de gas a distribuir por parte de PEP, 4,410 mmpcd (99.6 %) fueron canalizados a PGPB, en tanto que 19.8 mmpcd (0.4%) se destinaron a PEMEX Refinación (PR).

Del volumen recibido por PEMEX Gas y Petroquímica Básica (PGPB), cerca del 73 por ciento es canalizado a las plantas endulzadoras, 11.5 a la criogénica y 15.5 se va directo a ductos. Una vez procesado se generan reducciones por licuables (158.2 mmpcd) y endulzamiento (588.9 mmpcd), dando como resultado una producción de gas seco de 3,715.8 mmpcd.

Del total del gas natural explotado sólo el 56.5 por ciento (2434.1 mmpcd) es vendido a sectores ajenos a PEMEX, del cual el sector eléctrico capta el 53.1 por ciento de la demanda, seguido por el industrial, con el 36.4 por ciento y el doméstico con el 10.5 por ciento. Cabe señalar el crecimiento en la demanda de los dos primeros sectores que, con respecto a 2001, se incrementaron en 281 y 131 mmpcd respectivamente. (Secretaría de Energía. 2002).

2.1.5 Procesos de endulzamiento de gas natural.

Hoy en día, la industria petroquímica cuenta con una gran cantidad de procesos que permiten la eliminación de los gases ácidos contenidos en las corrientes de gas amargo, pero casi todos operan bajo el mismo principio; La absorción física y/o química de los gases por medio de productos químicos líquidos. Los procesos restantes basan su funcionamiento en la adsorción física de los agentes ácidos en sólidos. Debido a la existencia de muchos procesos, la consideración de ciertos factores es importante para una adecuada evaluación y selección del proceso de endulzamiento de gas, dentro de los cuales están:

- Tipo de impurezas contenidas en la corriente de gas y líquido.
- Concentración de impurezas y nivel al cual deben removerse.
- Selectividad requerida del gas ácido.
- Volumen del gas a procesar, condiciones de temperatura y presión a las que se encuentran las corrientes de gas y líquido.
- La posibilidad de recuperar los productos a eliminar que tengan un valor comercial (azufre).

Los gases extraídos del subsuelo además de contener H₂S y CO₂ pueden contener mercaptanos, bisulfuro de carbono (CS₂) o sulfuro de carbonilo, los cuales al estar presentes en las corrientes de gas a procesar pueden disminuir la efectividad del agente de endulzamiento de una forma considerable (Chávez, 1980)

La concentración del gas ácido constituye un factor importante en la selección del proceso. Hay procesos que resultan económicamente más rentables si se eliminan grandes cantidades de gases ácidos, también hay procesos en los cuales se puede llegar a la eliminación de los compuestos ácidos hasta un intervalo de concentración entre 100 y 4 ppm. pero no resultan económicamente viables cuando la concentración de los gases ácidos es muy alta.

La selectividad de un agente endulzante es una medida del grado en el que un contaminante se elimina con relación a otro. Cuando se desea la recuperación de azufre, la selectividad del agente hacia el H₂S es muy importante.

La clasificación de los procesos de endulzamiento puede realizarse de forma general en dos clases de procesos dependiendo del tipo de agente que se emplee para endulzar el gas amargo.

- *Procesos con agentes líquidos:* Involucran la recuperación de una solución a contracorriente con la corriente gaseosa. La solución que se enriquece en el gas ácido se regenera por medio de calor y/o reducción de presión.
- *Procesos con agentes sólidos:* Estos procesos emplean un lecho a través del cual el gas amargo fluye para extraerle los componentes indeseables. La regeneración del lecho generalmente se realiza reduciendo la presión y suministrando calor

2.1.6 Absorción química con líquidos.

La absorción de gases es una operación en la cual una mezcla gaseosa se pone en contacto con un líquido, a fin de disolver de manera selectiva uno o más componentes del gas y obtener una solución de éstos en el líquido. Estas operaciones requieren la transferencia de masa de una sustancia en la corriente gaseosa al líquido. Cuando la transferencia de masa ocurre en dirección opuesta, es decir, de líquido a gas, el proceso es denominado desorción.

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 o indirecta del calor. Normalmente eliminan ácido sulfhídrico y dióxido de carbono en un amplio intervalo de composiciones en la alimentación, obteniendo especificaciones de línea en el producto purificado. Un ejemplo es la remoción de CO₂ o H₂S con NaOH o con Monoetanolamina (MEA). Para reacciones irreversibles el líquido resultante debe desecharse, mientras que en las reacciones reversibles el líquido se puede regenerar. Por lo tanto las reacciones reversibles son preferidas (Estrada, 2004, Marin, 2003).

El propósito principal de la operación de absorción es eliminar algún componente del gas, por lo cual, casi siempre existe la posibilidad de elección de éste, por lo cual existe una serie de parámetros a considerar, estos son:

- *Solubilidad del gas:* La solubilidad del gas tiene que ser elevada, a fin de aumentar la rapidez de absorción y disminuir la cantidad requerida de disolvente.
- *Volatilidad:* El disolvente tiene que tener una presión baja de vapor, puesto que el gas saliente en una operación de absorción generalmente esta saturado con el disolvente y en consecuencia puede perderse una gran cantidad.

- *Corrosión:* Los materiales de la construcción que se necesitan para el equipo no deben ser raros o costosos.
- *Costo:* El disolvente debe ser barato, de forma que las pérdidas no sean costosas y deben obtenerse fácilmente.
- *Viscosidad:* Se prefiere la viscosidad baja debido a la rapidez en la absorción, mejores características en la inundación de las torres de absorción, bajas caídas en la presión en el bombeo y buenas características en la transferencia de calor.
- *Otros:* Si es posible el disolvente no debe ser tóxico, ni inflamable, debe ser estable químicamente y tener un punto bajo de congelamiento (Treybal, 1998).

2.1.7 Proceso Girbotol.

Dentro de los procesos para el endulzamiento del gas natural, se encuentra el proceso Girbotol, el cual consiste en la absorción química de los gases ácidos con alcanolaminas en soluciones acuosas, el cual, al ofrecer fácilmente las especificaciones de línea para el gas natural, es uno de los procesos más utilizados en nuestra industria. Este proceso ofrece la ventaja de no tener limitación en la presión de operación así como no establecer límites en la concentración de gases ácidos en la alimentación. Este proceso utiliza soluciones de Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA), y Trietanolamina (TEA).

Casos como la Metildietanolamina (MDEA) y Dimetiletanolamina (DMEA) son utilizadas principalmente en mezclas con la MEA y DEA, ya que estas dos aminas, presentan una buena selectividad con el H_2S , pero baja selectividad en la absorción de CO_2 . Un ejemplo es el la mezcla de MEA con DMEA. La MEA es una amina primaria, que debido a sus propiedades absorbentes y su bajo costo es ampliamente utilizada en el proceso Girbotol. Desafortunadamente la selectividad de esta amina con respecto al CO_2 es relativamente baja, (0.5 mol de CO_2 por 1mol de MEA). Las ventajas de la utilización de mezclas han demostrado una mayor selectividad hacia el CO_2 . La DMEA, amina terciaria, muestra una mayor selectividad hacia el CO_2 (1.0 mol de CO_2 por 1 mol de DMEA), además de poseer un calor de reacción relativamente bajo con este gas, lo que permite la regeneración de esta amina con bajas cantidades de energía (Mandal, 2001, Maddox ,1974).

2.1.7.1 Descripción del proceso Girbotol.

Para poder hacer una descripción del proceso, es conveniente ilustrarlo, la figura 2.2 muestra el diagrama del proceso Girbotol.

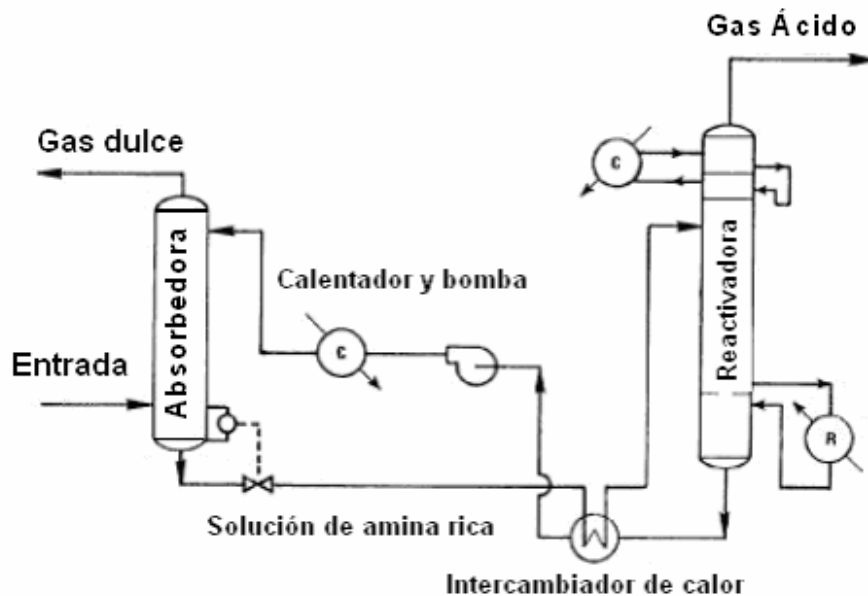


Figura 2.2. Diagrama del Proceso Girbotol (Adaptada de Natco Group, 2003)

Este proceso consta de dos etapas:

Absorción de gases ácidos: Es la parte del proceso donde se lleva a cabo la retención del ácido sulfhídrico y el dióxido de carbono de una corriente de gas natural amargo utilizando una solución acuosa de la alcanolamina a baja temperatura y alta presión.

Regeneración de la solución absorbente: Es el complemento del proceso donde se lleva a cabo la desorción de los compuestos ácidos, diluidos en la solución mediante la adición de calor a baja presión, reutilizando la solución en el mismo proceso.

2.1.7.2 Absorción de gases ácidos.

La sección de absorción cuenta con los siguientes equipos:

- Torre Absorbedora de gases ácidos
- Separador de gas combustible

A esta sección se le alimenta dos corrientes, una de gas amargo proveniente de los módulos de compresión y otra de solución acuosa de amina.

El gas amargo es alimentado por el fondo de la torre Absorbedora a una presión de 84.1 kg/cm² y 35°C, para ponerse en contacto a contracorriente con la solución de amina regenerada (*AMINA POBRE*), misma que es alimentada por el primer plato de la torre. Antes de entrar a la torre Absorbedora la *AMINA POBRE* pasa

por un enfriador tipo soloaire donde se abate la temperatura hasta unos 40°C aproximadamente.

La torre Absorbedora de gas amargo, cuenta con 20 platos en los cuales la solución de *AMINA POBRE* se pone en contacto íntimo con el gas, absorbiéndole casi la totalidad de los gases ácidos presentes en la corriente de gas amargo alimentada a la planta endulzadora.

El gas dulce abandona la torre por el domo dirigiéndose al separador del gas combustible, el cual cuenta con una malla separadora para asegurar la recuperación de la amina que el gas haya podido arrastrar. El gas dulce después de pasar por la válvula de control que regula la presión a esta sección es enviado a la red de gas combustible.

La amina recuperada sale del separador de gas combustible y se une a la corriente de DEA proveniente del fondo de la torre absorbedora (*AMINA RICA*), que se envía de nivel a la sección de regeneración de la amina (Maddox ,1974).

2.1.7.3 Regeneración de amina.

Esta sección cuenta con los siguientes equipos:

- Torre Regeneradora de AMINA
- Intercambiador AMINA RICA/AMINAPOBRE
- Rehervidor de la Torre Regeneradora
- Enfriador de AMINA y Gas Ácido
- Tanque de balance de amina
- Tanque de Desorción de Hidrocarburos
- Acumulador de Reflujo de la Torre Regeneradora
- Bombas de Reflujo de la Torre Regeneradora
- Filtros de AMINA POBRE Y AMINA RICA
- Bombas de AMINA POBRE

La solución de *AMINA RICA* proveniente del fondo de la torre absorbedora y el separador de gas combustible se alimenta al tanque de desorción (o de flasheo) con el fin de eliminar los hidrocarburos líquidos y parte de los gases ácidos retenidos por la *AMINA* que por efecto de presión se encuentren disueltos en esta solución.

La amina rica acumulada en el tanque de desorción, se envía por diferencia de presiones al Intercambiador de calor *AMINA RICA / AMINA POBRE*, donde se calienta por medio de contracorriente de AMINA pobre procedente del Rehervidor de la torre regeneradora.

Una vez precalentada, la Amina pasa al filtro de *AMINA RICA* tipo cartucho, con la finalidad de eliminar los sólidos y partículas de sulfuro presentes en la solución de

AMINA formados por el ensuciamiento de la Amina con el gas. Una vez filtrada la solución continúa hacia la torre regeneradora. La AMINA RICA procedente del filtro es alimentada al plato No. 3 de la torre regeneradora la cual consta de 20 platos de los cuales los 18 de la parte inferior son para efectuar la regeneración de la solución absorbente y en los dos restantes, fluye agua a contracorriente con los gases ácidos con el fin de llevar a cabo el lavado de éstos y evitar pérdidas de AMINA por arrastre. El gas ácido saturado con agua sale del domo de la torre regeneradora fluyendo hacia el enfriador donde se disminuye la temperatura hasta unos 49°C aproximadamente condensándose de esta manera los vapores de agua. Una corriente de inhibidor de corrosión es suministrada a la línea de alimentación del enfriador, con la finalidad de minimizar la corrosión en este equipo.

La mezcla de ácidos-agua condensada, entran al acumulador de reflujo de la torre regeneradora donde se lleva a cabo la separación de esta mezcla, los gases ácidos son enviados al quemador a control de presión al quemador y el agua acumulada en este recipiente, se retorna al plato superior de la torre regeneradora en forma de reflujo siendo utilizado para determinar y eliminar el calor de la parte superior de la columna, para que se condensen los compuestos más pesados.

La solución de amina regenerada que sale por el fondo de la torre, entra al Rehervidor que actúa como un plato más de la misma torre; la solución es enviada al Rehervidor con la finalidad de elevarle la temperatura produciéndose de esta manera los vapores necesarios para el agotamiento de los ácidos, los cuales salen por la parte superior del Rehervidor retornándose a la torre regeneradora donde a contracorriente son la solución de Amina Rica descendente la despojan de los gases ácidos.

El tanque de balance actúa como tanque de carga para las bombas de inyección de amina. En este tanque se tiene una alimentación de gas combustible para mantener una presión interna constante y proporcionar una carga neta positiva a las bombas.

La AMINA POBRE, es succionada del tanque de balance por las bombas de Amina, con el fin de mandar la solución al domo de la torre absorbadora, la presión de descarga de las bombas es de 84.1 kg/cm². , en la descarga de las bombas se cuenta con un cartucho que sirve para inyectar agente antiespumante, que controle la formación de espuma en la torre absorbadora.

2.2 Aminas absorbentes para el endulzamiento de gas natural.

Las aminas son compuestos derivados del amoniaco, al cual se le llama grupo amino. Este grupo amino puede ser mono, di o trisustituido, dando el nombre de aminas primarias, secundarias y terciarias a el compuesto según su sustitución. La función del grupo amino es prever la alcalinidad necesaria en la solución acuosa

para la absorción de gases, el número de átomos de hidrógeno sustituidos en el grupo amino afecta al comportamiento de la alcanolamina. Las primarias son más reactivas por ser bases fuertes y las terciarias son menos reactivas por ser bases débiles, adicionalmente a dicho grupo amino todas tienen un grupo hidroxilo que sirve para reducir la presión de vapor. Las aminas primarias y secundarias (pueden formar puentes de hidrógeno) tienen puntos de ebullición más altos que las terciarias de igual peso molecular.

Dadas las características que las alcanolaminas ofrecen a los procesos de endulzamiento, estas se han convertido en unos de los solventes más usados para la eliminación de los gases ácidos, además de convertirse es uno de los procesos mas estudiados. Cabe señalar que las alcanolaminas no solamente tienen gran importancia en la industria petroquímica, sino que dada a las características que estas ofrecen pueden ser utilizadas como intermediarios en la síntesis de numerosos productos. Son de gran importancia la industria farmacéutica, de recubrimientos, como agentes dispersantes y emulsificantes y en la industria textil, además de utilizarse en algunos casos como floculantes y como catalizadores.

- *Recubrimientos:* La Dimetiletanolamina es particularmente útil para la formación de capas flotantes al aumentan la solubilidad de la resina con la cual se genera la pintura, además ayuda a la dispersión del pigmento, y mejoran estabilidad de la solución reduciendo los cambios de pH. Este último problema se considera a menudo en las pinturas arquitectónicas o de exteriores que utilizan un modificante volátil del pH tal como amoníaco.
- *Emulsificantes y agentes dispersantes:* Las alcanolaminas reaccionan fácilmente con los ácidos grasos de cadena larga para formar jabones tensoactivos. Los productos son los materiales cerosos, no cristalinos que tienen extensa importancia comercial como aditivos que emulsionan en pulimentos, detergentes, pesticidas y productos para el cuidado personal tales como lociones de mano, espumas para afeitar, y los champúes.
- *Industria textil:* Los jabones hechos con alcanolaminas y ácido oleico se utilizan en la limpieza de textiles. Soluble en agua y en la mayoría de los solventes de hidrocarburo, hacen espuma en agua dura. Combinado con aceites naturales, tales como linaza, aceituna, estos jabones se utilizan como lubricantes textiles, caracterizados por su emulsionabilidad y excelente facilidad del retiro.
- *Industria farmacéutica:* las alcanolaminas así como sus derivados se utilizan extensamente como intermedios para la producción de ingredientes farmacéuticos activos. Por ejemplo, N, N-dimetiletanolamina es un intermedio en la síntesis de la procaína, un anestésico local valioso.

- *Floculantes y tratamiento de aguas.* Las alcanolaminas se utilizan extensamente en la industria de tratamiento de aguas. Se emplean en la producción de un número de productos importantes en el tratamiento de aguas, tales como floculantes poliméricos solubles en agua y resinas de intercambio iónico. También se utilizan directamente como inhibidores de la corrosión.
- *Catalizador:* Las alcanolaminas son buenos catalizadores solos o en unión con otros catalizadores en la producción de espumas de poliuretano, el cual es empleado como aislante de refrigeradores. (DOW, 2003).

2.2.1 Monoetanolamina (MEA).

La Monoetanolamina (también llamada etanolamina o 2- amino etanol) es un líquido incoloro o amarillo, con un ligero aroma amoniacal. Es un producto químico intermedio del en la fabricación de cosméticos, de agentes tensoactivos, de emulsores, de productos farmacéuticos, y de agentes plastificantes; su mayor importancia como producto radica en la absorción de H_2S y CO_2 en corrientes de gas natural amargo. La Tabla 2.2 muestra las propiedades fisicoquímicas de la MEA. La Figura 2.3 muestra la estructura molecular de la Monoetanolamina

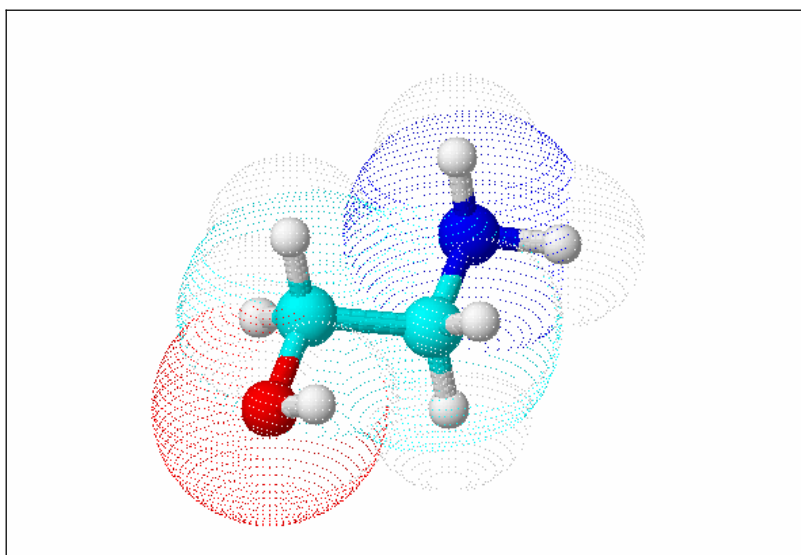


Figura 2.3. Estructura Molecular de la Monoetanolamina

Tabla 2.2 Propiedades fisicoquímicas de la Monoetanolamina

<i>Propiedad</i>	<i>Valor o Característica</i>	<i>Propiedad</i>	<i>Valor o Característica</i>
Viscosidad a 25°C	18.95 cP	Tipo de amina	Monosustituida
Olor	Ligero olor amoniacal	CAS	141-43-5
Punto de ebullición:	171°C	Fórmula Molecular	C ₂ H ₇ NO
Punto de fusión:	10°C	Peso Molecular	61.08
Densidad relativa (agua = 1):	1.02	Composición Porcentual	C 39.33%, H 11.55%, N 22.93%, O 26.19%
Solubilidad en agua:	muy elevada	Fórmula lineal	HOCH ₂ CH ₂ NH ₂
Presión de vapor, a 20°C:	53 Pa	Límites de explosividad, % en volumen en el aire:	5.5-17
Densidad relativa de vapor (aire = 1):	2.1	Coefficiente de reparto octanol/agua como log Pow:	-1.31 (estimado)
Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1):	1.00	pH (sol. acuosa al 10%) a 25°C	11.45
Punto de inflamación:	85°C (c.c.)	Temperatura de auto ignición:	410°C

- Peligros Químicos: La sustancia se descompone al calentarla intensamente y al arder, produciendo gases tóxicos e irritantes, incluyendo óxidos de nitrógeno. La sustancia es moderadamente básica. Reacciona con nitrato de celulosa, originando peligro de incendio y explosión. Reacciona violentamente con oxidantes fuertes y ácidos fuertes. Ataca al cobre, al aluminio, sus aleaciones y al caucho.
- Vías de exposición: La sustancia se puede absorber por inhalación y a través de la piel.
- Riesgo de inhalación: Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante lentamente una concentración nociva en el aire sin embargo, por pulverización o dispersión mucho más rápidamente.
- Efectos de exposición de corta duración: La sustancia irrita la piel y es corrosiva para los ojos. El vapor irrita el tracto respiratorio. La inhalación de la sustancia puede originar reacciones asmáticas. La sustancia puede causar efectos en el sistema nervioso central. La exposición podría causar disminución de la conciencia.
- Efectos de exposición prolongada o repetida: El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis y ulceración. Los pulmones pueden resultar afectados por la exposición prolongada o repetida al vapor. La sustancia puede afectar al sistema nervioso central, al riñón, al hígado y

a la sangre, dando lugar a astenia, alteraciones hematológicas, y tisulares. (MERCK 2004, N.J.D.H.S.S.2002)

2.2.2 Dietanolamina (DEA).

La dietanolamina (también llamada dihidroxi dietilamina; o 2,2'-iminodietanol) es un intermedio en la fabricación de cosméticos, de agentes tensoactivos usados especialmente en la industria textil, fabricación de herbicidas, y de emulsificantes. Es utilizado en la industria petroquímica como depurador de gas en operaciones refinería endulzamiento gas natural; ceras y pulimentos. En procesos de endulzamiento de gas, es utilizado en mezclas con MEA. Algunas propiedades fisicoquímicas de la DEA se muestran en la Tabla 2.3 La Figura 2.4 muestra la estructura molecular de la dietanolamina.

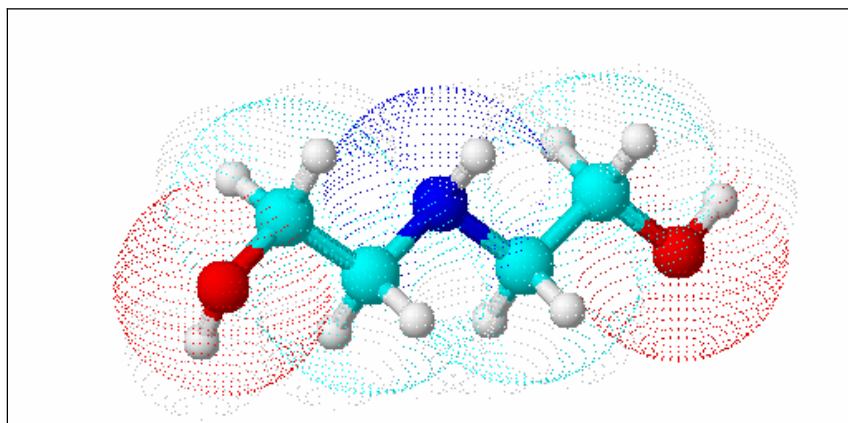


Figura 2.4. Estructura de la Dietanolamina.

- Peligros Químicos: La sustancia se descompone al arder, produciendo humos tóxicos. La solución en agua es moderadamente básica. Reacciona violentamente con oxidantes. Reacciona violentamente con ácidos fuertes y anhídridos. Ataca el cobre.
- Peligros Físicos: El vapor es más denso que el aire.
- Vías de exposición: La sustancia se puede absorber por inhalación de su vapor y por ingestión
- Riesgo de inhalación: En la evaporación de esta sustancia a 20°C no se alcanza, o se alcanza sólo muy lentamente una concentración nociva en el aire.
- Efectos de exposición de corta duración: La sustancia es corrosiva para los ojos. El vapor irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Se recomienda vigilancia médica.
- Efectos de exposición prolongada o repetida: El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. El contacto prolongado o

repetido puede producir sensibilización de la piel. La exposición a inhalación prolongada o repetida puede originar asma. (MERCK 2004, N.J.D.H.S.S.2002)

Tabla 2.3 Propiedades fisicoquímicas de la Dietanolamina

Propiedad	Valor Característica	Propiedad	Valor o Característica
Viscosidad a 30°	351.9 cP;	Tipo de amina	Disustituída
Olor	Ligero olor amoniacal	CAS	111-42-2
Punto de ebullición:	269°C	Fórmula Molecular	C ₄ H ₁₁ NO ₂
Punto de fusión:	27°C	Peso Molecular	105.14
Densidad relativa (agua = 1):	1.09	Composición Porcentual	C 45.69%, H 10.55%, N 13.32%, O 30.43%
Solubilidad en agua:	Soluble	Fórmula lineal	(HOCH ₂ CH ₂) ₂ NH
Presión de vapor, a 20°C:	<1 Pa	Límites de explosividad, % en volumen en el aire:	No definido
Densidad relativa de vapor (aire = 1):	3.65	Coefficiente de reparto octanol/agua como log Pow:	No definido
Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1):	1.00	pH (sol. acuosa al 10%) a 25°C	12.00
Punto de inflamación:	85°C (c.c.)	Temperatura de auto ignición:	410°C

2.2.3 Dimetiletanolamina (DMEA).

La dimetiletanolamina (también llamada *N,N*-dimetil-2-hidroxietilamina) es una amina trisustituída, líquido claro con un fuerte olor amoniacal. Es miscible en agua, alcoholes, éteres y solventes aromáticos. Es ampliamente utilizado en la industria farmacéutica y textil como intermediarios en productos farmacéuticos y limpiadores de algodón así como la producción de agentes tensoactivos. La Figura 2.5 muestra la estructura molecular de la dimetiletanolamina. Algunas propiedades fisicoquímicas de la DMEA se muestran en la Tabla 2.4.

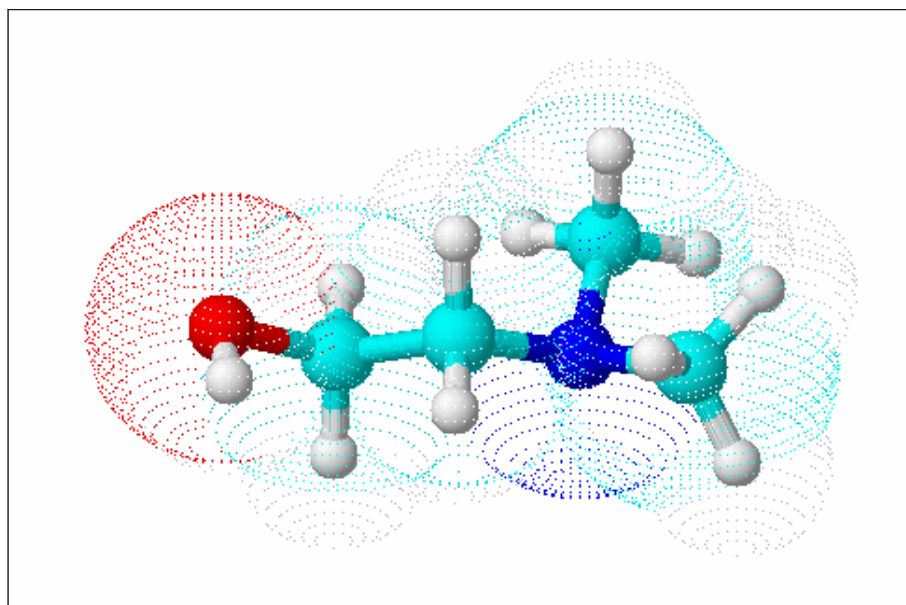


Figura 2.5. Estructura molecular de la Dimetiletanolamina

Tabla 2.4 Propiedades fisicoquímicas de la DMEA

<i>Propiedad</i>	<i>Valor o Característica</i>	<i>Propiedad</i>	<i>Valor o Característica</i>
Viscosidad a 20°	5.1 cP;	Tipo de amina	Trisustituída
Olor	Fuerte olor amoniacal	CAS	108-01-0
Punto de ebullición:	135°C	Fórmula Molecular	C ₄ H ₁₁ NO
Punto de fusión:	-59°C	Peso Molecular	105.14
Densidad relativa (agua = 1):	0.89	Composición Porcentual	C 53.90%, H 12.44%, N 15.71%, O 17.95%
Solubilidad en agua:	Miscible	Fórmula lineal	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ OH
Presión de vapor, a 20°C:	560 Pa	Límites de explosividad, % en volumen en el aire:	NO DEFINIDO
Densidad relativa de vapor (aire = 1):	3.03	Coefficiente de reparto octanol/agua como log Pow:	NO DEFINIDO
Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1):	1.00	pH (sol. acuosa al 10%) a 25°C	12.00
Punto de inflamación:	41°C (o.c)°C	Temperatura de auto ignición:	220°C

- Peligros Químicos: Reacciona con oxidantes fuertes y muchas otras sustancias, originando riesgo de incendio y explosión. Ataca el cobre.
- Peligros Físicos: El vapor es más denso que el aire.
- Vías de exposición: La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor y a través de la piel.
- Riesgo de inhalación: No puede indicarse la velocidad a la que se alcanza una concentración nociva en el aire en la evaporación de esta sustancia a 20°C.
- Efectos de exposición de corta duración La sustancia irrita la piel y el vapor de la sustancia irrita el tracto respiratorio. La inhalación del vapor puede originar edema pulmonar (véanse Notas). Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. Se recomienda vigilancia médica.
- Efectos de exposición prolongada o repetida: El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. (MERCK 2004, N.J.D.H.S.S.2002)

2.2.4 Reacciones químicas de las alcanolaminas.

El principio de los procesos de las alcanolaminas se basa en una reacción reversible de una base débil con un ácido débil para formar una sal soluble en agua. La naturaleza de estas reacciones permite la regeneración de las alcanolaminas. Las reacciones que se llevan a cabo en el endulzamiento de gas natural con MEA; DEA y DMEA se ilustran a continuación.

La Tabla 2.5 muestra las reacciones de las alcanolaminas con H₂S y CO₂

Tabla 2.5 Reacciones de alcanolaminas con H₂S y CO₂.(DEMERS, 2002)

Alcanolamina	H ₂ S	CO ₂
Monoetanolamina	$H_2S + RNH_2 \longleftrightarrow RNH_3^+ + HS^-$	Reacción de carbonato $2RNH_2 + CO_2 \longleftrightarrow RNHCOO^- + RNH_3^+$
		Reacción de bicarbonato I $RNH_2 + CO_2 + H_2O \longleftrightarrow HCO_3^- + RNH_3^+$
		Reacción de bicarbonato II $RNHCOO^- + CO_2 + 2H_2O \longleftrightarrow 2HCO_3^- + RNH_3^+$
Dietanolamina	$H_2S + R_2NH \longleftrightarrow R_2NH_2^+ + HS^-$	Reacción de carbonato $2R_2NH + CO_2 \longleftrightarrow R_2NCOO^- + R_2NH_2^+$
		Reacción de bicarbonato I $R_2NH + CO_2 + H_2O \longleftrightarrow HCO_3^- + R_2NH_2^+$
		Reacción de bicarbonato II $R_2NCOO^- + CO_2 + 2H_2O \longleftrightarrow 2HCO_3^- + R_2NH_2^+$
Dimetiletanolamina	$H_2S + RR'_2N \longleftrightarrow RR'_2NH^+ + HS^-$	Reacción de bicarbonato $RR'_2N + CO_2 + H_2O \longleftrightarrow HCO_3^- + RR'_2NH^+$
Donde: R= -CH ₂ -CH ₂ -OH y R' = -CH ₃		

A temperaturas bajas, las reacciones anteriores se desplazan hacia la derecha y a temperaturas altas se desplazan hacia la izquierda. En los proceso de endulzamiento, la amina entra en contacto con el gas natural a una temperatura que va de los 27° C a los 38° C, intervalo en el cual los gases ácidos se absorberán para formar sales de amina. Si a estas soluciones se les suministra energía calorífica, al aumentar su temperatura en un intervalo que va de los 115°C a los 121°C la reacción se hace reversible, desplazando así los gases absorbidos y logrando la regeneración de las alcanolaminas.

Para los procesos de endulzamiento con alcanolaminas, la capacidad de absorción esta determinada por la relación de gas ácido con la alcanolamina, a escala industrial, la concentración utilizada para la MEA y DEA va de un 10 a un 20% peso, mientras que para la DMEA va de un 30 a un 50% peso. Dado que las aminas presentan diferentes selectividades hacia los gases ácidos y generalmente, el gas amargo presenta dos o más gases se han llegado a la utilización de mezclas de alcanolaminas para así lograr una eficiente remoción de gases ácidos, (la mezcla de pequeñas cantidades de aminas primarias como la MEA con aminas terciarias como la DMEA logran un aumento en la capacidad de absorción de CO₂). (Xiao, 1999, Fürhacker 2003).

Las alcanolaminas pueden generar productos (sales) que no pueden regenerarse por el efecto del calor, así se tiene que aniones como formatos, oxalatos, tiosulfatos y cloruros pueden formar sales con las alcanolaminas estables a los procesos de regeneración haciendo que los procesos de absorción de H₂S y CO₂ presenten una significativa disminución en su eficiencia.

Otro de los grandes problemas que se pueden presentar en la formación de compuestos no deseables por efecto de la degradación de las alcanolaminas es el hecho que dichos compuestos pueden ser muy corrosivos para los equipos. Otro efecto desfavorable que se presenta es el aumento de la viscosidad.

Durante el proceso de endulzamiento del gas natural los contaminantes no recuperables (aminas gastadas) tienden acumularse en el sistema y pueden causar reducciones importantes en eficiencia y problemas operacionales debido a la naturaleza del lazo cerrado del sistema. Hay básicamente cuatro tipos de acción para la remediación:

- Purga parcialmente la solución contaminada y sustituirla por amina fresca.
- Sustituir el volumen entero de la solución contaminada.
- Inyecta solución cáustica para liberar las aminas de sales estables al calor y algunos productos de la degradación inducidos por el CO₂, (neutralización).
- Recuperar las soluciones y purificarlas (por destilación, por intercambio iónico o por electrodiálisis.). (Fürhacker, 2003).

Para que las aminas gastadas que hayan sido purgadas o sustituidas del proceso de endulzamiento no generen daños al personal y al ambiente, es importante contar con un método de eliminación o destrucción el cual no sea costoso y genere la menor cantidad de productos intermediarios que sean dañinos. Dentro de los procesos para la destrucción o eliminación de aminas gastadas se tienen los siguientes:

- **Incineración:** La incineración es un tratamiento térmico (oxidación térmica) que transforma los residuos en gases y un residuo sólido no combustible (escorias) bajo una combustión controlada en un intervalo de temperatura que va de los 800 a 1200 °C. Puede ser aplicado tanto para residuos sólidos como líquidos. La incineración puede prácticamente tratar cualquier tipo de residuo si su poder calorífico es adecuado, nos permite una disminución de volumen del residuo a tratar además de la posibilidad de recuperación energética. Hoy en día se presentan muchas inconformidades por medio de grupos ambientalistas y de gobiernos al uso de este proceso ya genera gases como el CO₂ y los NO_x principales contribuyentes al efecto invernadero. En cuanto a costo se refiere, la incineración presenta muchas desventajas, ya que el costo tanto de instalación como de operación son altos. Si se desea instalar unidades recuperadoras de gases ácidos, NO_x y cenizas hacen que el costo se exceda aún más (Marin, 2003)
- **Oxidación supercrítica del agua (SCWO):** También conocido como oxidación hidrotérmica (HTO), es una tecnología aplicable para diferentes efluentes industriales o lodos por medio de la cual los compuestos orgánicos tóxicos y peligrosos se descomponen en CO₂ y H₂O (250-300 bar, 500-600°C). Conforme la densidad y constante dieléctrica disminuye, la solubilidad de los compuestos orgánicos aumenta y la solubilidad de las sales disminuye. Bajo condiciones supercríticas el agua se comporta como un solvente orgánico y es termodinámicamente estable. Este proceso ofrece una completa destrucción de compuestos orgánicos tóxicos (hasta un 99% de eliminación) además de un alto rendimiento (la oxidación ocurre en segundos, reacción en fase homogénea) produciendo CO₂ y H₂O. No hay producción de óxidos de nitrógeno, los hetero-átomos son mineralizados (Domènech, 2001)
- **Oxidación catalítica de aire húmedo** El proceso de OCAH es capaz de convertir todos los contaminantes orgánicos en última instancia al dióxido de carbono y agua, y puede también quitar componentes inorgánicos oxidables tales como cianuros y amoníaco. El proceso utiliza el aire como agente oxidante, que se mezcla con el efluente y se pasa sobre un catalizador a temperaturas y presiones elevadas. Si el retiro de la DQO completo no se requiere, la proporción de aire, la temperatura y la presión se pueden reducir, por lo tanto se reducen los gastos de explotación. OCAH es particularmente rentable para los efluentes que están altamente concentrados (las demandas de oxígeno producido por reacción química de

10000 o sobre 100000 mg/l) o que contienen los componentes que no son fácilmente biodegradables o son tóxicos a los sistemas de tratamiento biológicos. Las plantas de proceso de OCAH también ofrecen la ventaja de que pueden ser altamente automatizadas para el funcionamiento sin atención, para tener huellas relativamente pequeñas de la planta, y pueden ocuparse de caudales y de composiciones de efluentes variables. El proceso no es rentable comparado con otros procesos de oxidación avanzadas o los procesos biológicos para los efluentes ligeramente contaminados (DQO menor de 5000 mg/L) (Domènech, 2001)

- *Procesos de oxidación avanzada:* Se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus. Los procesos de oxidación avanzada son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores. La Tabla 2.6 muestra los procesos más comunes de oxidación avanzada clasificados en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos. Desafortunadamente los procesos de oxidación avanzada han sido poco empleados en Latinoamérica, el costo que implica su utilización es muy elevado dado que los reactivos son muy caros además de ser sensibles a cambios de pH (Domènech, 2001)

Tabla 2.6 Procesos de oxidación avanzada

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	UV/peróxido de hidrógeno
Procesos Fenton y relacionados	UV/ O_3
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton y relacionadas
Plasma no térmico Descarga electrohidráulica - Ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea

- *Procesos biológicos:* Son los métodos de tratamiento en los que la remoción de los contaminantes se lleva a cabo por la actividad biológica de los microorganismos. La remoción de la materia orgánica biodegradable tanto coloidal como disuelta por acción biológica, constituye la principal aplicación de este tipo de procesos. La remoción biológica de nutrientes de las aguas residuales antes de su disposición esta siendo utilizado con mayor frecuencia. Debido a que los contaminantes orgánicos puede afectar la calidad del agua que la reciba, la descarga de estos tiene que ser controlada. La eliminación biológica de compuestos orgánicos es relativamente menos costosa que otros sistemas de eliminación. Estudios recientes han mostrado que los procesos biológicos son confiables y efectivos en la eliminación de Nitrógeno en aguas residuales. Ya que las alcanolaminas representan una fuente importante de nitrógeno, y la descarga incontrolada de este elemento a cuerpos de agua puede generar eutrofización, es importante aplicar un proceso que permita una buena eliminación de este en aguas que contengan aminos gastadas

2.3 Procesos biológicos para la degradación de compuestos nitrogenados.

Los compuestos orgánicos nitrogenados constituyen un problema serio de contaminación de agua, ya que al ser vertidos a cuerpos de agua sin un tratamiento que permita una buena remoción de nitrógeno, puede causar problemas de eutrofización.

La eutrofización es un proceso natural y/o antropogénico que consiste en el enriquecimiento de las aguas con nutrientes, a un ritmo tal que no puede ser compensado por la mineralización total, de manera que la descomposición del exceso de materia orgánica produce una disminución del oxígeno en las aguas profundas. Sus efectos pueden interferir de modo importante con los distintos usos que el hombre puede hacer de los recursos acuáticos (abastecimiento de agua potable, riego, recreación, etc.).

Las masas de agua eutróficas tiene un alto nivel de productividad y de biomasa en todos los niveles tróficos; proliferan las algas, tienen aguas profundas pobres en oxígeno y un crecimiento intenso de las plantas acuáticas. En contraste, los cuerpos de agua oligotróficos, poseen concentraciones bajas de nutrientes, poseen mayor diversidad en las comunidades de plantas y animales, un bajo nivel de productividad primaria y de biomasa y una buena calidad del agua para distintos usos.

Por razones de salud pública y estética, es muy importante mantener la calidad del agua de los sistemas naturales. En México el tema de la prevención y control de la contaminación de las aguas es tratado tanto 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) como por la Ley General de Aguas

(publicada en el Diario Oficial de la Nación el 1 de diciembre de 1992).

La primera 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.

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-002-SEMARNAT-1996 y la NOM-003-SEMARNAT-1997; su finalidad es prevenir y controlar la contaminación de las aguas y son de carácter obligatorio para los responsables de las descargas. (Valdez, 2003)

Los procesos biológicos unitarios son los métodos de tratamiento en los que la remoción de los contaminantes se lleva a cabo por la actividad biológica de los microorganismos. La remoción de la materia orgánica biodegradable tanto coloidal como disuelta por acción biológica, constituye la principal aplicación de este tipo de procesos. Los objetivos del tratamiento biológico del agua residual son la coagulación y eliminación de los sólidos coloidales no sedimentables y la estabilización de la materia orgánica. En el caso del agua residual doméstica, el

principal objetivo es la reducción de la materia orgánica presente y, en muchos casos, la eliminación de nutrientes como el nitrógeno y el fósforo. A menudo, la eliminación de compuestos a nivel de traza que puedan resultar tóxicos, también constituye un objetivo de tratamiento importante. En el caso de las aguas de retorno de usos agrícolas, el principal objetivo es la eliminación de los nutrientes que puedan favorecer el crecimiento de plantas acuáticas, como el nitrógeno y el fósforo. En el caso de aguas residuales industriales, el principal objetivo es la reducción de la concentración de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. A menudo, puede ser necesario llevar a cabo un pretratamiento, debido a la potencial toxicidad de estos compuestos para los microorganismos.

La eliminación de la DBO, DQO, la coagulación de los sólidos coloidales no sedimentables, y la estabilización de la materia orgánica se consiguen, biológicamente, gracias a la acción de una variedad de microorganismos, principalmente bacterias. Los microorganismos se utilizan para convertir la materia orgánica carbonosa coloidal y disuelta en diferentes gases y tejido celular. Dado que el tejido celular tiene un peso específico ligeramente superior al del agua, se puede eliminar por decantación.

El principal objetivo de la mayoría de los procesos de tratamiento biológico es la reducción del contenido de materia orgánica (DBO) del agua residual. Para conseguir este objetivo, son de gran importancia los organismos quimioheterótrofos, pues además de energía y carbono, también necesitan compuestos orgánicos. Cuando los objetivos del tratamiento incluyan la conversión de amoníaco en nitrato, son de gran importancia las bacterias nitrificantes quimioheterótrofas.

Las aguas residuales municipales suelen contener cantidades de nutrientes (tanto orgánicos como inorgánicos) adecuadas para permitir el tratamiento biológico para la eliminación de la DBO. No obstante, en aguas residuales de origen industrial, puede ocurrir que no exista suficiente presencia de nutrientes. En tales casos, es necesario añadir nutrientes para permitir el adecuado crecimiento bacteriano y la consiguiente degradación de los residuos orgánicos. (Cervantes, 2002 Metcalf y Eddy, 1996).

2.3.1 Procesos de tratamiento aerobio.

Los principales procesos de tratamiento biológico de cultivo en suspensión empleados para la eliminación de la materia orgánica carbonosa son: el proceso de lodos activados; las lagunas aireadas; el reactor de flujo discontinuo secuencial, y el proceso de digestión aerobia. De todos ellos, el proceso de lodos activados es, con mucho, el más empleado en el tratamiento las aguas residuales.

El proceso de lodos activados fue desarrollado en Inglaterra en 1914 por Arden y Lockett, y su nombre proviene de la producción de una masa activada de microorganismos capaz de estabilizar un residuo por vía aerobia. En la actualidad, existen muchas versiones del proceso original, pero son todas fundamentalmente

iguales. Desde el punto de vista del funcionamiento, el tratamiento biológico de aguas residuales mediante el proceso de lodos activados es el siguiente: El residuo orgánico se introduce en un reactor, donde se mantiene un cultivo bacteriano aerobio en suspensión. El contenido del reactor se conoce con el nombre de licor mezclado. El ambiente aerobio en el reactor se consigue mediante el uso de difusores o de aireadores mecánicos, que también sirven para mantener el licor mezclado en estado de mezcla completa. Al cabo de un periodo determinado de tiempo, la mezcla de las nuevas células con las viejas se conduce hasta un tanque de sedimentación para su separación del agua residual tratada. Una parte de las células sedimentadas se recircula para mantener en el reactor la concentración de células deseada, mientras que la otra parte se purga del sistema. La fracción purgada corresponde al crecimiento de tejido celular, asociado a un agua residual determinada. El nivel al que se debe mantener la masa biológica depende de la eficiencia deseada en el tratamiento y de otras consideraciones relacionadas con la cinética del crecimiento. La Figura 2.6 muestra un esquema de un sistema de lodos activados de aireación por pasos.

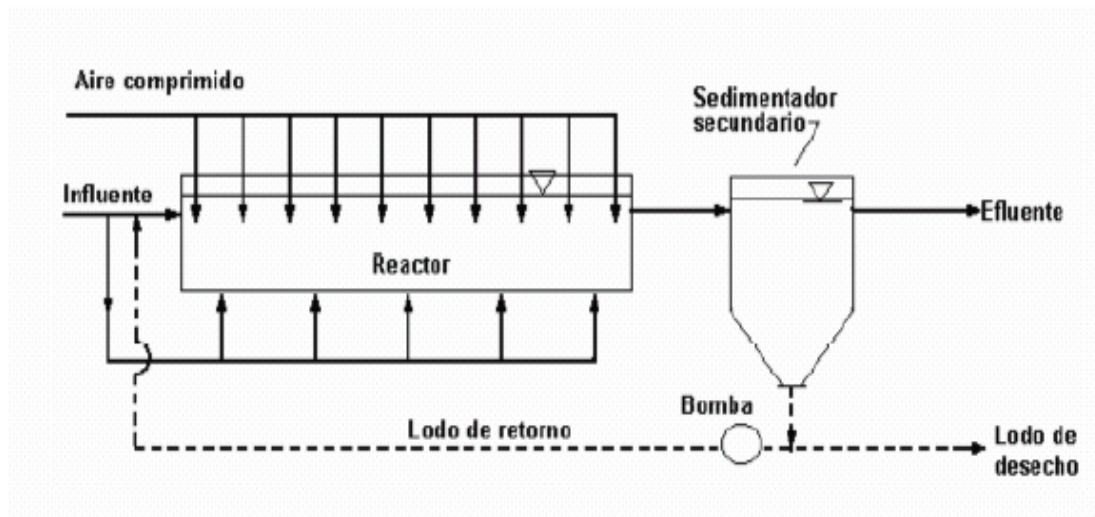


Figura 2.6. Sistema de lodos activados (Valdez, 2003).

2.3.2 El ciclo del nitrógeno.

El nitrógeno es un nutriente esencial para la vida pero su disponibilidad para los organismos depende del estado de oxidación en que se encuentre. El nitrógeno puede actuar con las siguientes valencias: 3^- como nitrógeno orgánico y amoniacal, 0 como nitrógeno molecular (N_2), 1^+ como N_2O , 2^+ como NO , 3^+ como nitrito (NO_2^-), 4^+ como NO_2 y 5^+ como nitrato (NO_3^-). La naturaleza transforma los estados de oxidación del nitrógeno por el proceso natural llamado ciclo del nitrógeno ilustrado en la Figura 2.7

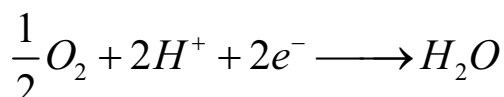
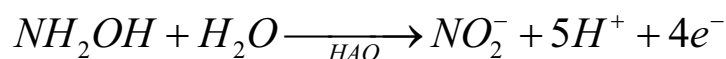
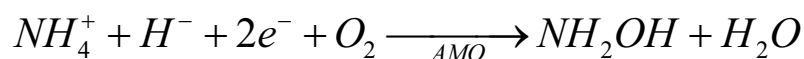


Figura 2.7. Ciclo del nitrógeno (Scragg ,2004).

2.3.3 Nitrificación.

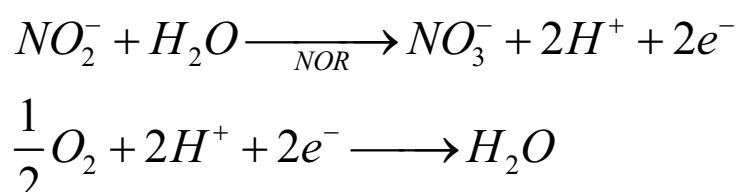
La nitrificación es un proceso aerobio realizado por microorganismos Gram-negativos litoautotróficos que pertenecen a la familia Nitrobacteriaceae, no son esporulados pueden ser esféricos, bacilares o espirales. Los cultivos nitrificantes generalmente tienden a formar estructuras denominadas fóculos, cuya estabilidad parece depender de la formación de sustancias exopoliméricas. El proceso respiratorio nitrificante se lleva a cabo en dos etapas: 1) oxidación de amonio a nitrito y 2) oxidación de nitrito a nitrato. En cada una de ellas participan microorganismos de géneros diferentes, es decir, no se han identificado microorganismos que puedan convertir directamente el amonio a nitrato.

La oxidación del amonio se realiza por bacterias de los géneros *Nitrosomonas* y *Nitrosolobus*, entre otros. En un primer paso, la enzima amonio mono-oxigenasa (AMO) transforma al amonio en hidroxilamina, que posteriormente se convierte en nitrito, mediante la hidroxilamina óxido- reductasa (HAO).



Durante esta etapa ocurre el mayor consumo de oxígeno (4.33 mg O₂/mg N-NH₄⁺ oxidado), además de que se generan iones hidrógeno, propiciando en el cultivo un

descenso del pH. La enzima AMO es membranal, mientras que la HAO se localiza en el periplasma. La oxidación de hidroxilamina aporta 4 electrones, único sitio reductor donde se genera energía, lo que explica por qué estas bacterias tienen un rendimiento de crecimiento muy bajo. La oxidación del nitrito a nitrato la pueden realizar bacterias del género *Nitrobacter* y *Nitrosococcus*, por citar dos ejemplos, mediante la acción de la nitrito óxido-reductasa (NOR):



Algunos de los factores ambientales que controlan la nitrificación y el crecimiento microbiano son la temperatura, el oxígeno y el pH.

Algunas bacterias como la *Nitrosomonas europaea* produce NO y N₂O a partir de hidroxilamina, cuando la concentración de oxígeno disuelto es muy baja. Un caso especial es el de *Alcaligenes faecalis*, que bajo condiciones totalmente aerobias produce N₂O a partir de NH₄⁺ y NO₂⁻.

En los dos casos mencionados es escasa la información sobre el mecanismo que lleva a la formación de los óxidos de nitrógeno, sin embargo, es evidente la función de regulador que ejerce el oxígeno. De algún modo, esto ya sugiere que los microorganismos nitrificantes pueden ser de respiración facultativa. El rendimiento energético para las bacterias nitrificantes es menor cuando se forman los óxidos nítrico y nitroso, que cuando se forma nitrato por la oxidación del amonio, por lo tanto, el crecimiento de las bacterias nitrificantes será aún menor. De hecho, en función de la concentración de O₂ el proceso nitrificante se puede volver desnitrificante. De esta manera, se puede pensar que la formación de NO y N₂O es una ruta de emergencia para la obtención de energía cuando el oxígeno está limitado. En relación al pH, se ha observado que aumenta a valores ácidos, por lo que se ha concluido que el sustrato para la oxidación es el amoníaco y no el ión amonio. Sin embargo, es necesario más trabajo para desligarlo de otros eventos que el propio cambio de pH implica. Podría generalizarse que los nitrificantes se ven favorecidos por un ambiente alcalino próximo a un pH de 8. La nitrificación se detiene por completo a valores por debajo de 5.49 aunque no es claro si el agente causal es el pH o la acumulación de ácido nitroso, el cual inhibe la oxidación de amonio (Cervantes, 2000)

2.3.4 Desnitrificación

Una vez que se ha oxidado el amonio a nitrato, este último puede ser reducido a N₂ mediante la desnitrificación biológica. La desnitrificación es un proceso respiratorio anaerobio heterotrófico del tipo anóxico (similar al de los microorganismos de respiración aerobia) donde la reducción del nitrato hasta N₂ sigue una serie de pasos que involucran la actividad de enzimas diferentes. Los

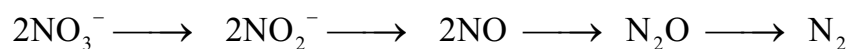
géneros desnitrificantes más citados incluyen, *Alcaligenes*, *Paracoccus*, *Pseudomonas*, *Thiobacillus* y *Thiosphaera*, entre otros. La mayoría de ellos son heterótrofos, pero algunos pueden crecer autotróficamente en hidrógeno y CO₂, o en compuestos sulfurados reducidos. La mayoría de estos microorganismos poseen la enzima nitrato reductasa para reducir nitrato a nitrito. Algunas especies, como *Pseudomonas aureofaciens*, no poseen la óxido nitroso reductasa, que su producto final es N₂O.

El primer paso de la desnitrificación es la reducción de NO₃⁻ a NO₂⁻, catalizado por la nitrato reductasa. Se han identificado dos tipos de nitrato reductasa, una membranal tres subunidades que emplea ubihidroquinona en el transporte de electrones y cuyo centro activo se orienta hacia el citoplasma. La otra es una enzima soluble que se localiza en el periplasma, está formada por subunidades y aún no está bien caracterizada. En general, se asume que la reducción de nitrato a nitrito ocurre a través de molibdeno como centro.

El segundo paso es la reducción de NO₂⁻ a NO por medio de la nitrito reductasa. Se han identificado dos tipos, contiene cobre, mientras que la otra contiene el hemo cd1.37. La que contiene cobre es un homotrímero con dos átomos de cobre por monómero, mientras que la que contiene el hemo cd1 es un homodímero con un hemo c y un hemo d1 por cada monómero.

La reducción de NO a N₂O, está catalizada por la óxido nítrico reductasa, localizada en la membrana citoplasmática sido aislada de *Paracoccus denitrificans* y *Pseudomonas stutzeri*. Está formada por una subunidad, que contiene un hemo c y otra que incluye hemo b.11 De las enzimas de la desnitrificación, ésta es menos caracterizada (Cervantes, 2000)

La última etapa de la desnitrificación es la reducción de N₂O a N₂. Es llevada a cabo por la óxido nitroso reductasa, localizada en el periplasma. Contiene ocho átomos de cobre distribuidos en dos monómeros. Esta enzima es severamente inhibida la presencia de oxígeno. Debido a esto, es importante evitar la entrada de oxígeno en el proceso desnitrificante para no liberar N₂O, gas que contribuye al efecto invernadero del planeta. Evidencias recientes han mostrado que concentración de cobre en el influente de un reactor continuo desnitrificante juega un papel importante para evitar acumulación de N₂O durante la eliminación de concentraciones altas de nitrato.



Cada paso tiene una velocidad específica que depende las características cinéticas de cada enzima. Así, si enzimas involucradas en los últimos pasos presentan una velocidad de reacción menor que las de la primera etapa, habrá la acumulación de intermediarios. Algunas evidencias encontradas en la literatura muestran concordancia con anterior. De hecho, se ha visto que la reducción del óxido nitroso es la etapa más lenta durante la reducción nitrato a N₂, por lo tanto, hay acumulación de N₂O.

Una variable ambiental que puede influir en la acumulación de intermediarios indeseables en un proceso desnitrificante es el pH. Se ha descrito que en condiciones ácidas (pH 6 o menor) se acumula ácido nitroso, muy tóxico para las bacterias. A valores de pH ligeramente alcalinos, el nitrato es convertido en N_2 . (Cervantes 2000)

2.3.5 Sistemas biológicos para la eliminación de nitrógeno

Diferentes tipos de sistemas biológicos se han desarrollado para la eliminación de del nitrógeno en aguas residuales. El proceso común entre ellos es la utilización de las zonas aerobia y anóxica de forma secuencial, que se requieren para producir las condiciones en las cuales la nitrificación y la desnitrificación pueden ocurrir. Algunos esquemas del tratamiento conducen la nitrificación y la desnitrificación en sistemas separados, y se conocen como procesos duales. Una desventaja a este tipo de procesos es la implicación de más equipo, tal como clarificadores y tuberías adicionales. Los procesos del lodos activados también se utilizan, aquí la nitrificación y la desnitrificación ocurren el mismo sistema pero en diversas zonas.

Algunos de los primeros procesos del tratamiento del lodo desarrollados para el retiro del nitrógeno son el Ludzack-Ettinger modificado (MLE) y el Bardenpho (Figuras 2.8 y 2.9 respectivamente). Estos procesos trabajan con tanques aireados y no aireados separados en forma de serie.

En el MLE, se incorpora una recirculación interna del licor mezclado de la etapa de aeración hacia la etapa anóxica. En el tanque aeróbico, las bacterias autotróficas (nitrificadoras) convierten el nitrógeno amoniacal a nitrógeno en forma de nitritos y luego a nitratos. En la zona anóxica, las bacterias heterotróficas convierten el nitrógeno en forma de nitratos a nitrógeno gaseoso, que es liberado a la atmósfera. Parte del licor mezclado del tanque aeróbico es recirculado a la zona anóxica para suministrar un licor mezclado con un alto contenido de nitratos. Esta modificación incrementa la velocidad desnitrificante y la eficiencia global de remoción.

El proceso Bardenpho agrega dos reactores adicionales (uno anóxico y otro aerobio) después de los primeros reactores anóxico y aeróbico, además de una recirculación del licor mezclado de la primera zona aerobia a la primera zona anóxica a un flujo que es seis veces el flujo del afluente lo que permiten una mayor desnitrificación en el segundo reactor anóxico. La segunda zona anóxica provee una desnitrificación adicional usando el nitrato producido en la etapa aerobia como aceptor de electrones y el carbono como donador de los mismos. La segunda zona anóxica (post-aeración) es capaz de remover completamente el nitrato en el efluente del tanque de aeración. La etapa final de aeración separa el nitrógeno residual N_2 de la solución (Marin, 2002 , Whichard, 2001, EPA, 1999)

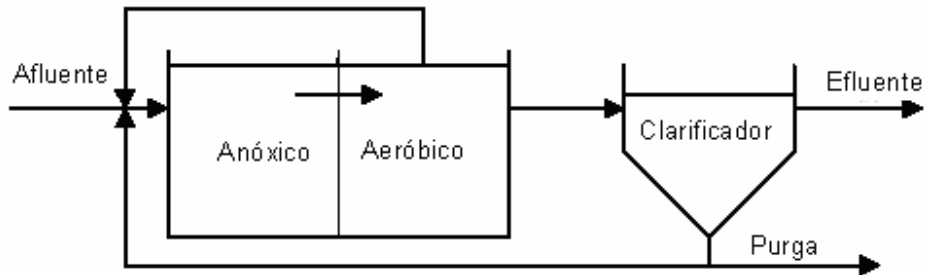


Figura 2.8. Proceso Ludzack-Ettinger modificado (Valdez, 2003).

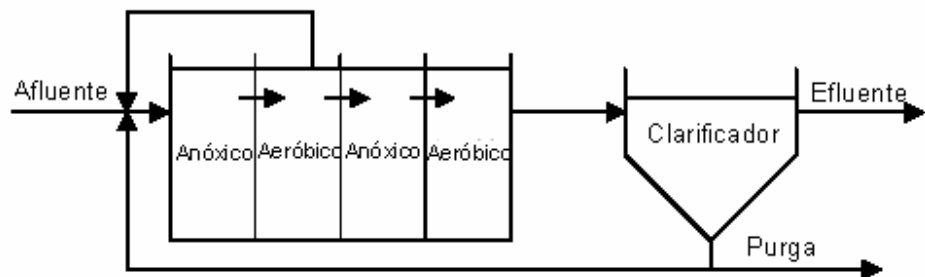


Figura 2.9. Proceso Bardenpho (Valdez, 2003).

Un reactor discontinuo secuencial o SBR (por sus siglas en inglés (*Sequencing Batch Reactor*)) es un sistema de lodos activados cuyo funcionamiento se basa en la secuencia de ciclos de llenado y vaciado, y que opera bajo e principio en donde los microorganismos se encuentran en suspensión o fijos en una biopelícula. Este reactor es función del tiempo, en donde el flujo y el volumen del tanque varia conforme una estrategia periódica (Surampalli, 1999).

Los reactores SBR tienen cinco etapas que tienen lugar de forma secuencial:

- Llenado: el influente se añade a la biomasa que se encuentra fija en el material poroso o suspendida en el reactor aerobio.
- Reacción: el propósito de esta fase es que se completen las reacciones iniciales durante la fase de llenado. El proceso inicia con el mezclado del efluente con la biomasa. Después se da inicio a la aireación. Aquí se llevan a cabo las fases aerobia y anóxica.

- Sedimentación: En esta fase se lleva a cabo la separación de los sólidos en suspensión, para dar lugar a un sobrenadante clarificado que se descarga como efluente. La sedimentación suele ser mas eficiente que en un reactor continuo ya que el reactor está completamente en reposo.
- Decantación o drenado: El propósito de esta fase es el extraer el agua ya clarificada.
- Tiempo muerto o reposo: Se utiliza para purgar el lodo o para reaerar el reactor aerobio y completar los ciclos en un tiempo exacto.

La purga del lodo es otro paso importante en el funcionamiento del SBR que afecta de manera importante, a su rendimiento. Esta etapa no es incluida como básica del proceso, puesto que no existe un momento determinado dedicado a la eliminación del fango dentro del funcionamiento. La cantidad de lodo que se debe purgar está determinada según las necesidades dictadas por los rendimientos. Para ilustrar el funcionamiento del proceso SBR se muestra la Figura 2.10.

Hoy, este tipo de sistemas es muy estudiado, ya que permite un establecimiento de microorganismos estable que generan altos rendimientos. Su inversión es menor que en procesos continuos ya que las etapas de sedimentación y aireación se llevan a cabo en el mismo tanque además que su manejo es flexible ya que su operación es función del tiempo. (Cervantes, 2000 y Whichard, 2001)

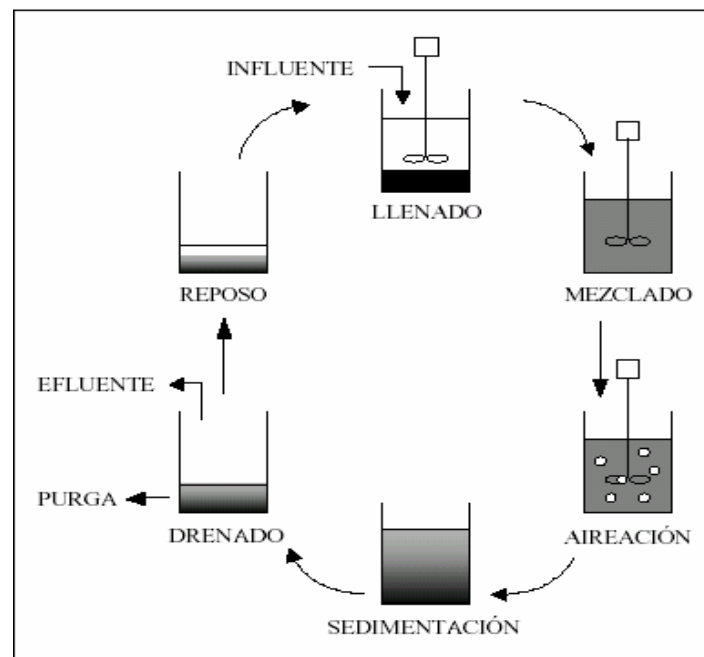
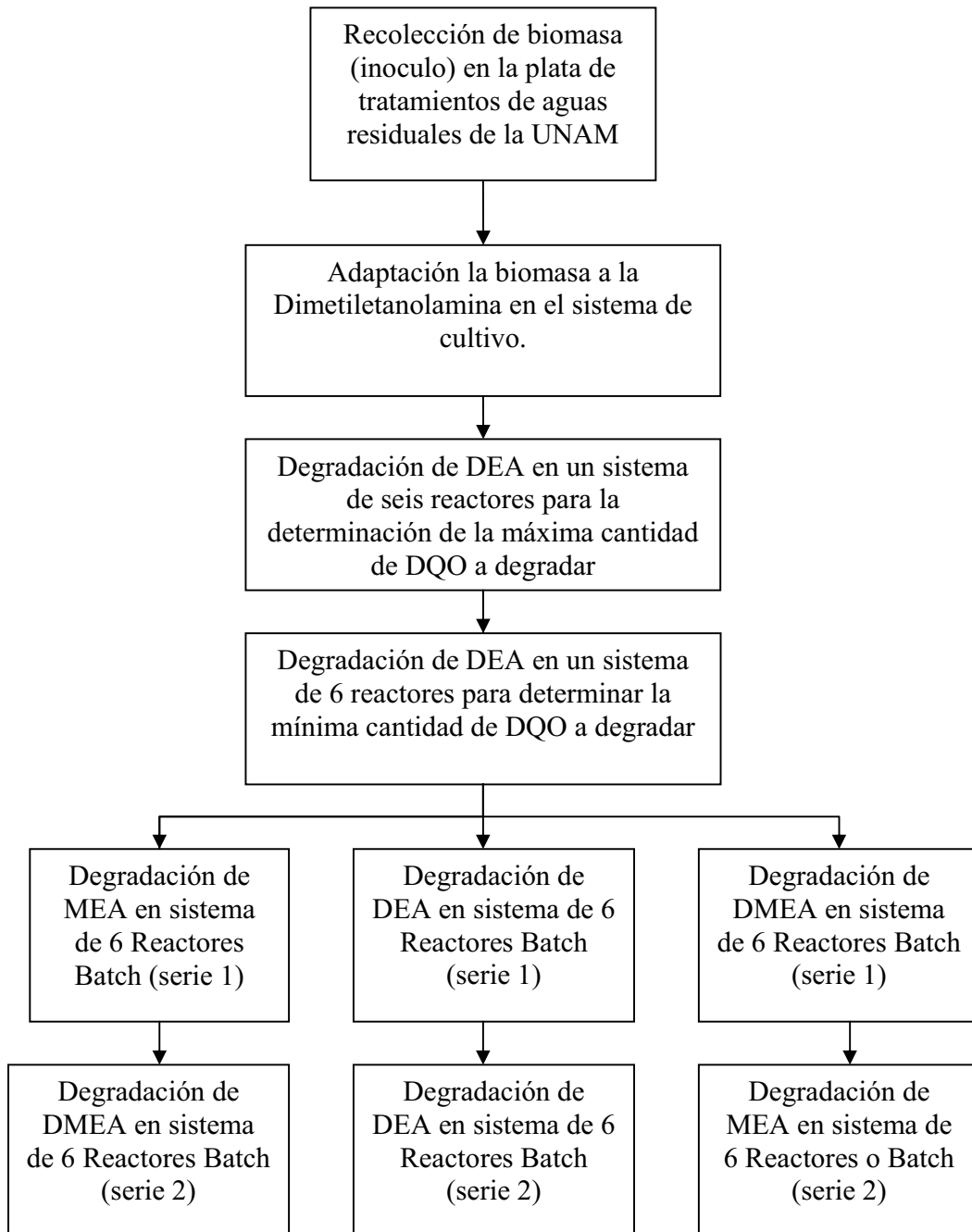


Figura 2.10. Diagrama del proceso SBR (Cervantes, 2000)

CAPITULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Diagrama general de la investigación

En el diagrama siguiente se presenta la secuencia de las etapas experimentales que se realizaron en el presente trabajo.



3.2 Descripción de la técnica experimental.

3.2.1 Recolección de Biomasa

La recolección del inóculo se llevó a cabo en la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de Ciudad Universitaria (PTARCU). Se extrajeron 20 litros de licor mezclado de la caja partidora de lodos. Para eliminar los sólidos en suspensión gruesos la muestra fue tamizada con una malla de número 100 (abertura de 149 micrones), una vez tamizada la muestra, se realizó la decantación del sobrenadante, dejando sólo la biomasa que sedimentaba. La biomasa sedimentada se lavó con agua del sistema de distribución de agua potable, repitiéndose el proceso de decantación y lavado por 2 veces más.

En la última sedimentación-decantación, la biomasa sedimentada se dispuso en un sistema de cultivo, para poder realizar la adaptación del inóculo al sustrato, ya que este proviene de un sistema de tratamiento de aguas residuales en su mayoría domésticas.

3.2.2 Adaptación de la biomasa al sustrato

Para poder lograr la adaptación de la biomasa a la DEA fue necesario adicionar al sistema de cultivo, concentraciones de amina y glucosa de forma gradual. Cada 24h la composición del sustrato cambiaba de tal forma que la concentración de amina fuera aumentando y la concentración de glucosa fuera disminuyendo. La suma de la concentración de glucosa con la de amina da un valor 1000 mg/ L de DQO. Al décimo día de tratamiento, la concentración de DQO a degradar tiene que ser dada en su totalidad por la DEA. También se adicionó al sistema de cultivo una solución nutritiva que estuvo constituida por sales de fósforo (estas además actuaban como solución buffer), nitrógeno y oligoelementos. La Tabla 3.1 muestra los elementos principales requeridos por las células microbianas. La Tabla 3.2 muestra la composición de la solución nutritiva y la solución tampón.

3.2.3 Degradación de DEA en el sistema de seis reactores.

Una vez que la biomasa se adaptó para degradar DEA como único sustrato, se realizaron pruebas de degradación en un sistema de seis reactores tipo batch en los cuales se adicionó a cada uno, una cantidad de DEA que proporcionará una concentración de DQO previamente seleccionada; las concentraciones estudiadas estuvieron en el intervalo de 500 a 17500 mg/L de DQO. Para que la biomasa tuviera las condiciones necesarias para un buen desarrollo se adicionaron a cada reactor una solución buffer de fosfatos y sales nitrógeno y oligoelementos (Tabla 3.2).

De esta prueba se desprenden dos secciones:

- *Biodegradación de Dietanolamina a altas concentraciones:* en esta prueba se adiciona a los reactores tipo batch concentraciones de DQO en el intervalo de 17500 a 6000 mg/L de DQO. (Reactor A 17500 mg/L , reactor B 15000 mg/L , reactor C 12500 mg/L , reactor D 10000 mg/L reactor E 7500 mg/L y reactor F, 6000 mg/L).
- *Biodegradación de Dietanolamina a bajas concentraciones:* en esta prueba se adiciona a los reactores tipo batch concentraciones de DQO en el intervalo de 5000 a 500 mg/L de DQO. (Reactor A 5000 mg/L , reactor B 4000 mg/L , reactor C 3000 mg/L , reactor D 2000 mg/L reactor E 1000 mg/L y reactor F, 500 mg/L).

3.2.4 Cinética de degradación de tres alcanolaminas (Series 1 y 2).

Tomando en cuenta la degradación obtenida en los procesos anteriores, se seleccionaron las concentraciones de DQO entre las cuales se lograba una buena eliminación de amina en tiempos de tratamiento no superiores a las 120 horas. Estas concentraciones sirvieron como base para la degradación de alcanolaminas.

Para las cinéticas de degradación de las alcanolaminas se utilizó el mismo sistema de reactores batch, se adicionaron de igual forma las soluciones nutritivas y buffer.

Las pruebas realizadas para cada serie consistieron en la adición de alcanolaminas variando la concentración de estas en reactor de forma tal que el primer reactor de cada prueba fuera el que menor cantidad de alcanolamina tuviese y el último la mayor.

La serie realizada tomaba como primer amina a degradar a la MEA, seguida de la DEA y finalizando con la DMEA. Se tomo este orden en la realización de las series para identificar la variación en el tiempo de degradación que puede ocasionar la estructura de la alcanolamina.

Para cada prueba de degradación se determinaron los parámetros de DQO, $N-NH_4^+$, $N-NO_2^-$, $N-NO_3^-$, SST y SSV.

3.3 Descripción del dispositivo experimental.

3.3.1 Sistema de cultivo.

El fermentador utilizado consta de un vaso de 5L, el cual en su interior lleva una paleta de agitación magnética conectada a una barra de acero inoxidable, con un sistema que permite su rotación. Dentro del vaso se encuentra un sistema de difusión de aire en forma circular., diseñado con un tubo de acero inoxidable de 0.5 cm. de diámetro.

Bajo el vaso, se encuentra una parrilla magnética, la cual permite la rotación del agitador magnético. La agitación se controla por medio de una perilla instalada en la parte frontal de la parrilla magnética.

El vaso cuenta con una tapa de acero inoxidable, con adaptaciones para la introducción de, una sonda de medición de oxígeno disuelto, y un potenciómetro para medir pH los cuales van conectados a terminales especiales en una computadora personal. Esta tapa también tiene una entrada por la instalación de un termómetro de mercurio y otra en la que se encuentra una extensión del sistema de difusión de aire. La inyección de aire se realiza con una bomba de aire marca ELITE 802 para lograr la aireación de la biomasa. El diagrama del sistema se muestra la Figura 3.1.

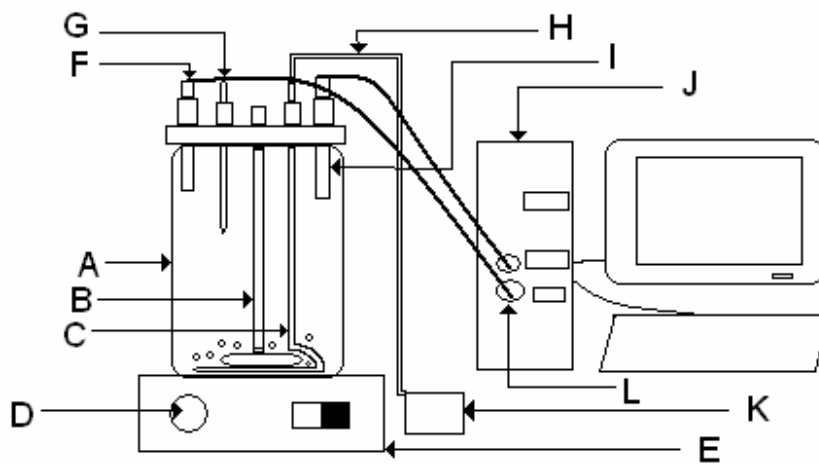


Figura 3.1. Diagrama del sistema de cultivo

A: Vaso, B Sistema de agitación, C: Sistema de difusión de aire, D: Control de la parrilla magnética, E: Parrilla magnética. F: Potenciómetro. G: Termómetro. H: Manguera conectora para la bomba de aire. I: Medidor de O₂ disuelto. J: Computadora personal. K: Bomba de aire. L: Terminales especiales para los conectores del potenciómetro y de la sonda de O₂.

3.3.2 Sistema de seis reactores batch.

El sistema de reactores batch está compuesto por seis matraces Erlenmeyer de 2.0 L cada uno, Dentro de cada matraz se encuentra en le fondo un agitador magnético de 4 cm. de longitud, el proporciona agitación de las mezclas dentro del matraz.

De bajo de cada reactor se encuentra una parrilla magnética, con la cual, por medio de una perilla se controla la rotación del agitador magnético. La Figura 3.2 muestra un esquema del sistema de reactores.

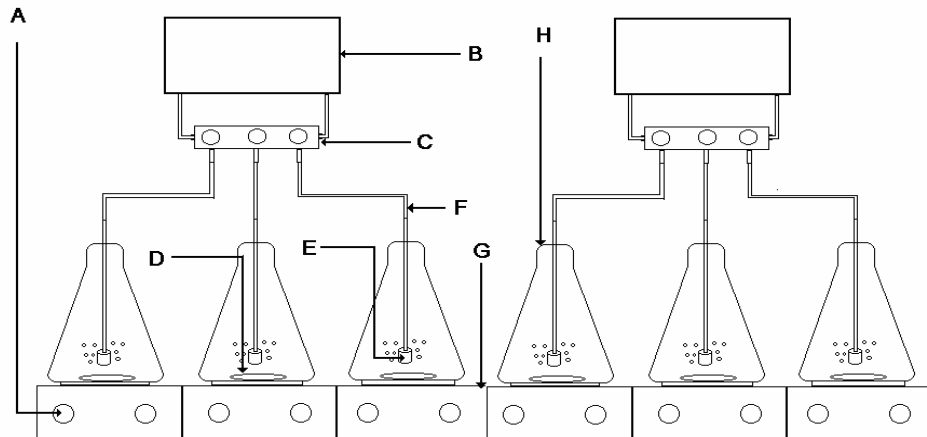


Figura 3.2. Sistema de reactores batch

A: Perilla de control, B: Compresor de acuario, C: Válvulas de control de aire, D: Agitador magnético, E: Difusor de aire, F: Manguera de silicón, G: Parrilla magnética, H: Matraz Erlenmeyer.

Cada matraz se cubrió con una hoja de papel aluminio. Esto con el fin de evitar que la luz penetrara dentro del matraz ya que las aminas son fotosensibles.

3.3.3 Composición del medio nutritivo

Los microorganismos requieren ciertos nutrientes para su crecimiento y desarrollo. Los nutrientes deben contener los elementos químicos que constituyen los materiales y estructuras celulares así como aquellos elementos que son requeridos para el transporte de la membrana. La Tabla 3.1 muestra los más importantes así como algunas de sus funciones. A los reactores se adicionaron soluciones nutritivas y tampón para favorecer el desarrollo de la actividad biológica. La composición se presenta en la Tabla 3.2.

Tabla 3.1. Elementos principales requeridos por las células microbianas. (Scragg, 2004).

ELEMENTO	FUENTE	FUNCION METABÓICA
C	Compuestos Orgánicos	Componentes principales de la materia celular
H		
O		
N		
S	SO₄²⁻	
P	HPO₄⁻	Componente de ácidos nucleicos, ATP y otros nucleótidos y fosfolípidos
K	K⁺	Principal catión dentro de la célula, cofactor de algunas enzimas
Na	Na⁺	Requerido por bacterias halofílicas
Cl	Cl⁻	
Mg	Mg²⁺	Cofactor de muchas enzimas, presente en paredes y membranas celulares
Mn	Mn²⁺	Componente de algunas enzimas
Fe	Fe²⁺	Cofactor de muchas enzimas.

Tabla 3.2. Composición del medio nutritivo.

ESPECIES	CONC (mg/L)	SALES	VOL. AGREG. (mL/L)
N(NH ₄ ⁺)	0.5	(NH ₄) ₂ SO ₄	1
Mg	10.	MgSO ₄	1
Fe	0.05	FeCl	1
Mn	0.05	MnSO ₄	1
Tampon pH = 7.5	203.2	KH ₂ PO ₄	Hasta pH 7
H ₂ PO ₄ ⁻ , H ₂ PO ₄ ²⁻	1079.3	Na ₂ HPO	

3.4 Diseño experimental.

Adaptación de la biomasa al sustrato.

Para facilitar la adaptación de la biomasa a la DEA se realizó una adición simultánea de glucosa y DEA de forma que la concentración de DQO total fuera constante e igual a 100 mg/L. Posteriormente, la adición de glucosa fue disminuyendo y la concentración de DQO dada por la DEA fue aumentando. Los cambios de composición del sustrato se realizaban cada 24 h. La Tabla 3.3 muestra los días de adaptación así como las concentraciones de amina y glucosa. Para corroborar la degradación de glucosa y amina se determinó la DQO cada 24 h, después de adicionar el nuevo sustrato al sistema de cultivo.

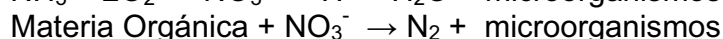
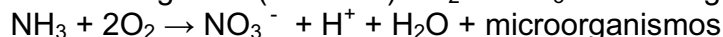
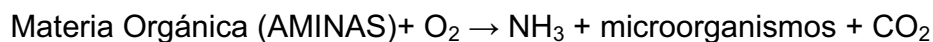
Tabla 3.3. Concentración de DEA y Glucosa

DIA	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

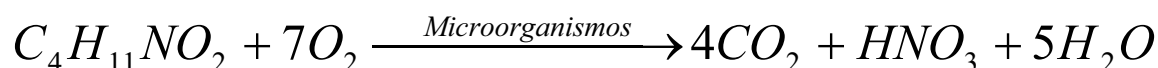
3.4.1 Degradación de DEA en un sistema de seis reactores para la determinación de la máxima cantidad de DQO a degradar.

Para observar la cantidad máxima de DEA degradada por la biomasa, se realizó la prueba de degradación en un sistema de seis reactores tipo batch (configuración I). Cada reactor contendría concentraciones diferentes de DQO proporcionadas por la DEA. Para calcular la cantidad de DQO que da la amina, así como la cantidad de amina a adicionar para obtener la concentración de DQO deseada se efectuó el planteamiento de dos ecuaciones químicas. La primera ecuación muestra la reacción general que llevarán las aminas en su proceso de

biodegradación. La segunda muestra la relación utilizada para determinar la cantidad de DQO proporcionada por la DEA.



Una vez planteada la ecuación general, se genera una nueva ecuación química, esta vez tomando en cuenta la fórmula molecular de la DEA, para poder realizar el balanceo de la ecuación:



Ahora se ejemplifica la cantidad de DQO equivalente a 1 mL de DEA.

$$1\text{ml} * \left(\frac{1.097\text{g}}{1\text{ml}} \right) * \left(\frac{1\text{molDEA}}{105.14\text{g}} \right) * \left(\frac{7\text{molO}_2}{\text{molDEA}} \right) * \left(\frac{32\text{gO}_2}{\text{molO}_2} \right) * \left(\frac{1000\text{mg}}{1\text{g}} \right) = 2337.15\text{mgO}_2$$

Calculada la cantidad de DQO obtenida por 1 mL de DEA se procede a calcular la cantidad de amina que se necesita agregar para obtener las concentraciones de DQO deseadas en cada reactor. La Tabla 3.4 muestra la cantidad de DQO teórica y los mL de amina necesarios para lograr la concentración. A cada reactor se adiciona el inculo (lodo activado) a una concentración de 1 g/L de SST. Se determina la concentración de O₂ disuelto y el pH para cada uno de los reactores al inicio y final de la operación de cada reactor.

Tabla 3.4. Características de los diferentes reactores.

Reactor	A	B	C	D	E	F
DQO teórica	17500	15000	12500	10000	7500	6000
mL. DEA	15.0	12.8	10.7	8.5	6.4	5.1
Tiempo de tratamiento	120	120	120	120	120	120
Parámetro a determinar	DQO cada 24 h	DQO cada 24 h	DQO cada 24 h	DQO cada 24 h	DQO cada 24 h	DQO cada 24 h
Concentración de SST (g/L)	1	1	1	1	1	1

3.4.2 Degradación de DEA en un sistema de 6 reactores para determinar la mínima cantidad de DQO a degradar.

En esta prueba se llevan a cabo los mismos pasos que en la prueba anterior, salvo las modificaciones en la concentración de DQO y amina a utilizar. Las modificaciones en las concentraciones se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Características del sistema para la degradación de DEA a bajas concentraciones.

Reactor	A	B	C	D	E	F
DQO teórica	5000	4000	3000	2000	1000	500
mL. DEA	4.3	3.4	2.5	1.71	.0.85	0.43
Tiempo de tratamiento	120	120	120	120	120	120
Parámetro a determinar	DQO cada 24 h	DQO cada 24 h	DQO cada 24 h	DQO cada 24 h	DQO cada 24 h	DQO cada 24 h
Concentración de SST (g/L)	1	1	1	1	1	1

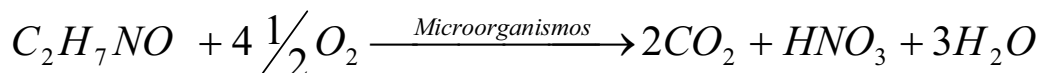
3.5 Degradación de MEA, DEA y DMEA en sistema de 6 Reactores Batch (Serie 1).

Esta parte experimental se divide en tres secciones:

- En la primer parte se utilizó el sistema de seis reactores para la eliminación de MEA.
- En la segunda parte se utilizó el mismo sistema para degradar DEA.
- Para la tercer parte se utilizó el mismo sistema para degradar DMEA.

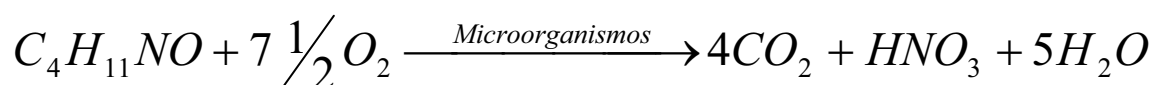
La determinación de las concentraciones a degradar se hizo tomando en cuenta los resultados obtenidos en las degradaciones de DEA a altas y bajas concentraciones. El calculo de mL de MEA y DMEA se realizó de forma similar al de DEA. A continuación se muestra las ecuaciones para cada una.

Etanolamina



$$1ml * \left(\frac{1.018g}{1ml} \right) * \left(\frac{1molM}{61.08g} \right) * \left(\frac{4.5molO_2}{molMEA} \right) * \left(\frac{32gO_2}{molO_2} \right) * \left(\frac{1000mg}{1g} \right) = 2400mgO_2$$

Dimetiletanolamina



$$1ml * \left(\frac{0.886g}{1ml}\right) * \left(\frac{1molDMEA}{89.14g}\right) * \left(\frac{7.5molO_2}{molDMEA}\right) * \left(\frac{32gO_2}{molO_2}\right) * \left(\frac{1000mg}{1g}\right) = 2385.46mgO_2$$

La Tabla 3.6 muestra la concentración de DQO y los mL de Amina agregar para cada cinética.

Tabla 3.6. Concentración de DQO y los mL de Amina agregar.

Reactor	A	B	C	D	E	F
Concentración (mgO ₂ /L)	1000	2000	3000	4000	5000	7000
MEA	0.83	1.667	2.5	3.33	4.17	5.81
DEA	0.86	1.712	2.57	3.42	4.28	6.02
DMEA	0.84	1.677	2.52	3.35	4.19	5.88

Los Parámetros medidos en cada cinética así como su frecuencia en cada reactor son:

- **Tiempo total de cada serie:** (72 h).
- **SST:** 0h, 5h, 24h, 48h y 72h..
- **SSV:** 0h, 5h, 24h, 48h y 72h.
- **DQO:** 0h, 0.5 h, 1h, 3h, 5h, 24h, 48h y 72h
- **N-NH₄⁺:** 0h, 1h, 3h, 5h, 24h, 48h y 72h.
- **N-NO₃⁻:** 0h, 1h, 3h, 5h, 24h, 48h y 72h
- **N-NO₂⁻:** 0h, 1h, 3h, 5h, 24h, 48h y 72h
- **Concentración de SST inicial:** 0.5 g/L. o superior
- **pH Inicial :** 7.

3.6 Degradación de MEA, DEA y DMEA en sistema de 6 Reactores Batch (Serie 2).

El cálculo de la cantidad de amina a adicionar sigue los mismos criterios que en el apartado anterior. Se lleva a cabo la degradación de las aminas en el mismo orden que en el apartado anterior (MEA, DEA Y DMEA). La Tabla 3.7 muestra la concentración de DQO y los mL de Amina agregar para cada cinética.

Tabla 3.7. Concentración de DQO y los mL de Amina agregar.

Reactor	A	B	C	D	E	F
Concentración (mgO₂/L)	1000	2000	3000	4000	5000	6000
MEA	0.83	1.667	2.5	3.33	4.17	5.00
DEA	0.86	1.712	2.57	3.42	4.28	5.15
DMEA	0.84	1.677	2.52	3.35	4.19	5.04

Los Parámetros a medir en cada cinética así como su frecuencia en cada reactor son:

- **Tiempo total de cada serie:** (72 h).
- **SST:** 0h, 5h, 24h, 48h y 72h.
- **SSV:** 0h, 5h, 24h, 48h y 72h.
- **DQO:** 0h, 0.5 h, 1h, 3h, 5h, 24h, 48h y 72h.
- **N-NH₄⁺:** 0h, 1h, 3h, 5h, 24h, 48h y 72h.
- **N-NO₃⁻:** 0h, 1h, 3h, 5h, 24h, 48h y 72h.
- **N-NO₂⁻:** 0h, 1h, 3h, 5h, 24h, 48h y 72h.
- **Concentración de SST inicial:** 0.5 g/L. o superior.
- **pH Inicial :** 7.

3.7 Técnicas analíticas

En la Tabla 3.8 se muestran las técnicas analíticas a utilizar para la determinación de los parámetros a cuantificar.

Tabla 3.8. Técnicas analíticas.

PARÁMETRO	UNIDADES	TÉCNICA
SST	g/L	NMX-AA-034-SCFI-2001
SSV	g/L	NMX-AA-034-SCFI-2001
DQO	mg O ₂ /L	MERCK TEST EN CUBETAS
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	POTENCIÓMETRO
O ₂ disuelto.	mg O ₂ /L	POTENCIÓMETRO

3.7.1 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.

El procedimiento para determinar los SST es el siguiente:

- En una base de papel aluminio se coloca un papel filtro marca Whatman (934-AH) de 47 mm. de diámetro. Para manipular el papel filtro se recomienda la utilización de unas pinzas. El papel filtro se coloca dentro de una estufa (Precision Scientific modelo 16EG), a una temperatura de 105 - 110° C por 24 h, (la norma recomienda que sea por un tiempo de 15-20 min. pero se observa que el peso constante del papel filtro se logra más fácil de esta forma).
- Al término de este periodo, el papel filtro se introduce a un desecador por un lapso de una hora. Concluido este periodo se determina el peso del papel filtro (verificando que este sea constante); se registra como peso PF1.
- El papel filtro se coloca sobre un embudo de filtración rápida marca Nalgene, conectado a un matraz Kitazato, para realizar una filtración al vacío.
- Se filtran 10 mL de muestra (se debe comprobar que el reactor del cual sea tomada la muestra tenga una buena agitación y no contenga biomasa adherida a las paredes).
- El papel filtro con la muestra se coloca dentro de la estufa a la misma temperatura por el mismo lapso de tiempo, al término de este periodo se introduce al desecador por una hora, se determina el peso del papel filtro en una balanza analítica (Chyo JL – 180) con muestra y se registra como PF2.
- El valor de los SST se determina por la siguiente ecuación:

$$SST = (PF2 - PF1) * 1000 / V$$

3.7.2 Sólidos en suspensión volátiles (SSV).

La cuantificación de los SSV se lleva a cabo bajo lo establecido en la NMX-AA-034-SCFI-2001.

El procedimiento para determinar los SSV es el siguiente:

- Determinada la cantidad de SST, el papel filtro con muestra se colocó en una mufla (Lindberg modelo 51848) a una temperatura de 450-500 °C por un lapso de 20 min.
- Concluido el tiempo, se retira de la mufla y se deja enfriar a temperatura ambiente dentro de un desecador por un tiempo de 1 h.
- Se determinó el peso del papel filtro en una balanza analítica (Chyo JL – 180) y se registra como PF3.
- El valor de los SST se determinó por la siguiente ecuación:

$$SST = (PF2 - PF3) * 1000 / V$$

3.7.3 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 DQO 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 20^a edición, método 5220D y EPA Methods and Guidance for Analysis of Water 2^a versión, método 410.4 de la USEPA.

El procedimiento para determinar los SST es el siguiente:

- En una celda de vidrio cilíndrica se deben mezclar las soluciones A y B según el intervalo de concentración del parámetro a determinar. La Tabla 3.9 muestra los métodos, el número de soluciones así como el intervalo en el cual la determinación es válida.
- Mezclar homogéneamente la solución de forma que el sedimento del fondo de la cubeta quede en suspensión.
- Adicionar los mL de muestra necesarios según lo establecido en la Tabla 3.9. Cerrar firmemente con la tapa roscada, agitar cuidadosamente ya que la reacción es exotérmica.
- Calentar la cubeta en el termo-reactor (TERMOREAKTOR T- 300 de Merck) durante dos horas a una temperatura de 148° C.
- Sacar la cubeta del termo-reactor y dejar enfriar.
- Agitar la cubeta en el sistema Vortex -2 Genie por 2 minutos. Colocar la cubeta en una gradilla y dejar enfriar hasta temperatura ambiente.
- Colocar la cubeta en el compartimiento de cubetas del sistema NOVA 60 de Merck. El método a utilizar para la medición de la DQO en este sistema se muestra en la Tabla 3.9.
- Terminada la cuantificación, el líquido de la cubeta debe depositarse en un recipiente especial para no ser desechado al sistema de alcantarillado y dar un tratamiento posterior, ya que las soluciones contienen iones de Hg u Cr.

Tabla 3.9. 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

3.7.4 Nitrógeno amoniacal (N- NH₄⁺)

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 (NH₃) en el destilado se determina volumétricamente con H₂SO₄ y un indicador mixto.

El procedimiento para la determinación del N- NH₄⁺ es el siguiente.

- En un matraz Erlenmeyer de 50 mL adicionar 5 mL de solución mixta de ácido bórico con el indicador de color.
- En un sistema de destilación rápida (Rapid distillation unit de Labconco) se adicionan 10 mL de muestra y 5 mL de solución de Sosa –Tiosulfato.
- En el matraz Erlenmeyer recolectar el destilado hasta obtener un volumen de 20 mL. La solución del matraz cambiara de color pasando de un morado intenso a un verde claro.
- En una bureta de 50 mL adicionar una solución de H₂SO₄ 0.02N para titular la muestra del matraz Erlenmeyer. El punto de equivalencia se logra cuando la solución pasa del tono verde claro, a uno morado claro.
- Lavar el sistema de destilación con agua destilada después de cada muestra.
- Determinar un blanco o testigo según los procedimientos anteriores.
- Para determinar la cantidad de N- NH₄⁺ se utiliza la siguiente expresión.

$$\text{N- NH}_4^+ [=] \text{ mg/L} = (\text{A}-\text{B}) \cdot \text{N} \cdot 14 \cdot 1000 / \text{V}$$

A= Volumen de solución de ácido sulfúrico empleado en mL.

B= volumen de solución de ácido sulfúrico empleado par titular el blanco o testigo en mL.

N= Normalidad de ácido sulfúrico.

V= Volumen de la muestra en mL:

3.7.5 Nitritos (N-NO₂⁻).

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 espectofotométrica a 550 nm.

El procedimiento para la determinación del N- NO₃⁻ es el siguiente.

- En un matraz aforado de 100 mL adicionar 1 mL de muestra libre de sólidos y agua destilada hasta un volumen aproximado de 50 mL .
- Adicionar 1 mL de reactivo de color y aforar con agua destilada, agitar por 1 minuto. Dejar reaccionar por un tiempo de 8 a 10 minutos.
- Medir la absorbancia de la muestra a una longitud de onda de 550 nm.
- A un blanco de agua destilada, tomar la absorbancia a la misma longitud de onda.
- Para calcular el valor de la concentración utilizar la siguiente ecuación.

$$N - NO_2^- [=] \text{ mg/L} = \frac{((A - B) - b)}{m} * 100$$

A = Absorbancia de la muestra.

B =Absorbancia del blanco de agua destilada.

b = Ordenada al origen de la ecuación de la curva patrón.

m = Pendiente de la ecuación de la curva patrón.

3.7.6 Nitratos (N-NO₃⁻).

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 (NO₃⁻) siempre se reduce cuantitativamente a nitrito (NO₂⁻) en presencia de cadmio (Cd). Este método emplea gránulos de cadmio, disponible comercialmente tratado con sulfato de cobre (CuSO₄) y empacado en columna de vidrio.

El nitrito producido se determina entonces por diazotación de la Sulfanilamida acoplada con dihidrocloruro de N-(1-naftil) etilendiamina para formar un azo compuesto altamente colorido que se mide espectrofotométricamente

El procedimiento para la determinación del N- NO₃⁻ es el siguiente.

- En un matraz aforado de 100 mL adicionar 1 mL de muestra libre de sólidos y agua destilada hasta aforar .Agitar por balanceo durante 1 minuto.
- Pasar la muestra por la columna de reducción de cadmio cuperizado (Figura 3.4) a un flujo de 10 mL/min. La muestra ya reducida se recolecta en un matraz Erlenmeyer de 250 mL el cual cuenta con un tapón de hule y dos orificios el cual uno va conectado a una manguera que va hacia una válvula de vacío y el otro hacia la salida de una llave de teflón que controla el flujo de salida.
- De la muestra tratada en la columna, eliminar los primeros 40 mL y cambiar el matraz Erlenmeyer por uno limpio. Conectar al sistema el nuevo matraz y recolectar la muestra restante.
- En un matraz aforado de 50 mL adicionar aproximadamente 25 ml de la muestra colectada del proceso anterior, adicionar 1mL de solución de color y aforar el matraz con la muestra restante y agitar por 1 minuto. . El líquido en el matraz tomará un color que va del tono rosa a tonos rojos. Dejar reaccionar por un tiempo de 8 a 10 minutos.
- Medir la absorbancia de la muestra a una longitud de onda de 550 nm.
- A un blanco de agua destilada, tomar la absorbancia a la misma longitud de onda.
- Para calcular el valor de la concentración utilizar la siguiente ecuación.

$$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- = \frac{((A-B)-b)}{m} * 100$$

$$\text{N-NO}_3^- [=] \text{ mg/L} = (\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-) - \text{N-NO}_2^-$$

A = Absorbancia de la muestra.

B =Absorbancia del blanco de agua destilada.

b = Ordenada al origen de la ecuación de la curva patrón.

m = Pendiente de la ecuación de la curva patrón.

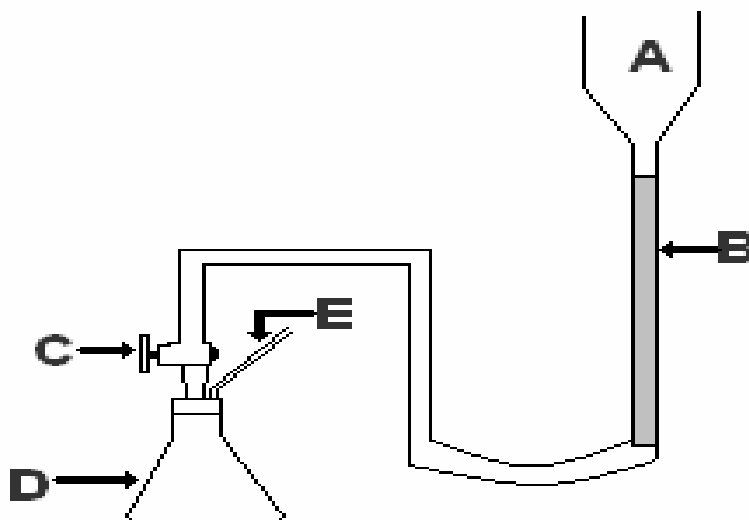


Figura 3.3. Columna de Cadmio Cuperizado.

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

3.7.7 pH

Para la cuantificación del pH en los reactores se utilizaron 2 métodos

- Por medio de un potenciómetro (OAKTON pH/ CON 510) previamente calibrado. El pH se determina por la inmersión del electrodo del potenciómetro, mostrándose el valor de pH en una pantalla de cristal líquido.
- Por medio de tiras de papel indicador de pH (Whatman pH indicador paper). La utilización de tiras de papel indicadoras de pH se debe a que las aminas pueden atacar la membrana del Potenciómetro y disminuir su eficiencia de medición.

3.7.8 Oxígeno disuelto.

Para determinar el oxígeno disuelto en los reactores se utilizó un medidor de oxígeno (WTW Oxi197). El O₂ disuelto se determina por la inmersión del sensor de oxígeno (WTW Cellox 325) mostrando el valor en una pantalla de cristal líquido.

CAPITULO 4. ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

El siguiente capitulo tiene como objetivo presentar los resultados obtenidos en las diferentes etapas que comprenden este trabajo de tesis. La primera etapa consistió en la adaptación de la biomasa a la degradación de la DEA. La segunda consistió en estudios de degradación de DEA en intervalos de concentración relativamente bajas comprendidas entre 500 y 5000 mg/L. Posteriormente, en una tercera etapa se realizaron experimentos a concentraciones de DEA mucho más altas con el fin de determinar hasta que concentración era factible realizar la degradación de este compuesto. Finalmente, en una cuarta etapa se realizaron experimentos de degradación para otras dos alcanolaminas la MEA y MDEA. Como respaldo de la información presentada, en el Anexo A3 se incluyen todos los datos obtenidos en las diferentes etapas experimentales.

4.1 Adaptación de la biomasa al sustrato.

Es muy importante adecuar las características del microorganismo a las condiciones ambientales del lugar donde se lleve a cabo la biodegradación así como al nuevo sustrato que va a degradar. La adaptación no genética o fenotípica no implica alteración alguna de las características hereditarias de los organismos predominantes en una población. Este tipo de adaptaciones se lleva a cabo cuando los microorganismos son expuestos a nuevos ambientes. Los microorganismos adquieren la capacidad para crecer adaptándose a las condiciones de oxígeno, temperatura, pH encontradas en el medio y a aumentar la capacidad para nutrirse satisfactoriamente de un nuevo sustrato, por ejemplo, sintetizando una enzima inducible que sea necesaria para el metabolismo de un nutriente presente en el medio (Stainer, 1970, Rose 1970). La cantidad de de amina y glucosa agregadas se muestran en la Tabla 4.1, en esta misma Tabla se muestran los resultados de las pruebas de DQO realizadas.

Tabla 4.1 Composición del sustrato y porcentaje de remoción

DIA	Glucosa (mg)	Amina (mL)	DQO inicial (mgO₂/L)	DQO final (mgO₂/L)	% de remoción
1	4.25	0.21	1048	78	92.6
2	3.77	0.42	1168	64	94.5
3	3.3	0.64	1054	48	95.4
4	2.83	0.85	936	38	95.9
5	2.34	1.06	1118	119	89.4
6	1.87	1.29	1174	104	91.1
7	1.42	1.5	1036	94	90.9
8	.94	1.71	1017	76	92.5
9	.47	1.93	803	37	95.4
10	0	2.14	1128	45	96

El agua residual que llega a la planta de tratamiento de aguas residuales de Ciudad Universitaria, tiene una composición de contaminantes entre fuerte y media, con valores de DQO_t mayores a 500 mg/L o superiores (Millán, 2005), por tanto, la biomasa extraída de esta planta, puede degradar la cantidad de DQO planteada en el experimento anterior. Se observó una degradación final que va de un 89.4 % a un 96%. El mayor porcentaje de remoción es para el décimo día, el cual tiene como único sustrato la dietanolamina.

4.2 Degradación de DEA en un sistema de seis reactores para la determinación de la mínima cantidad de DQO a degradar.

Una vez realizada la adaptación del inóculo a la amina, se realizó una prueba de biodegradación en un sistema de seis reactores tipo batch, con el fin de determinar cuáles eran las concentraciones en las cuales la biomasa lograba buenos porcentajes de remoción en tiempos de tratamiento no mayores a 120h.

Para determinar las concentraciones bajas de DQO (5000 – 500 mg O_2/L) en las cuáles la biomasa logra buenos porcentajes de remoción en tiempos de tratamiento no mayores a 120 h se realizó la biodegradación de DEA en el sistema de seis reactores tipo batch. Los mL de sustrato adicionados a cada reactor, su DQO teórica, inicial y final se muestran en la Tabla 4.2. La Figura 4.1 muestra el porcentaje de DQO eliminado en los seis reactores para los tiempos de 1,2,3,4,5,24,48,72,96 y 120 h.

Tabla 4.2 Composición del sustrato, medio nutritivo, concentraciones iniciales y finales de DQO

Reactor	A	B	C	D	E	F
DQO teórica (mgO₂/L)	5000	4000	3000	2000	1000	500
mL. DEA	4.3	3.4	2.5	1.71	.0.85	0.43
t de tratamiento (min)	120	120	120	120	120	120
DQO inicial (mgO₂/L)	4485	4175	2948	2185	1154	488
DQO final (mgO₂/L)	0	0	0	0	0	0

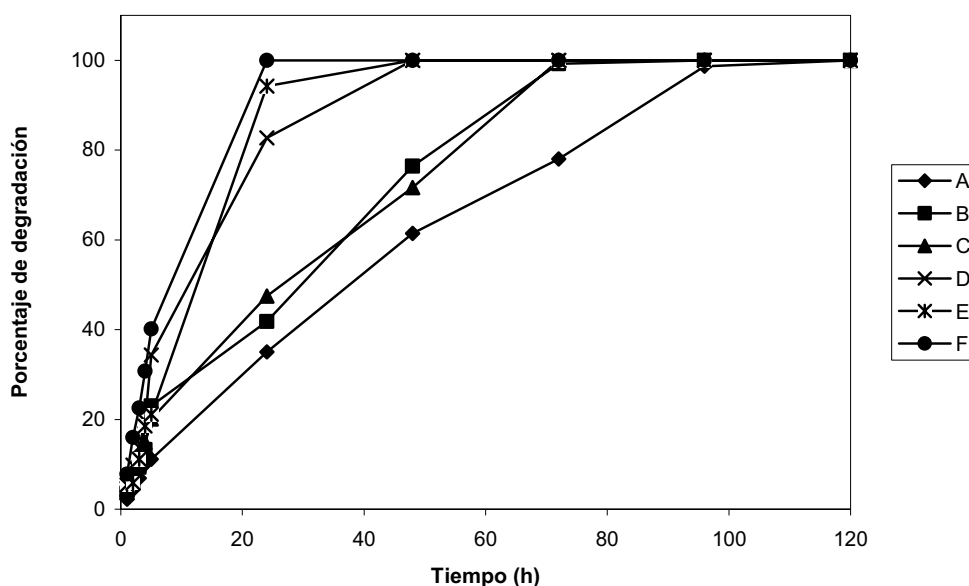


Figura 4.1. Porcentajes de remoción de DQO en sistema de bajas concentraciones.

Los resultados obtenidos en esta prueba mostraron una remoción de DQO satisfactoria en el tiempo máximo establecido, logrando para los seis reactores el 100% en 96 h o menos. Para el reactor F (500 mg/L DQO) se logra una remoción del 100% en 24 h. Para los reactores D y E se alcanzaron porcentajes de remoción de 92 y 94 % en 24 h, el 100% de la degradación de la DEA se registró para ambos casos a las 48 h de tratamiento. Los reactores B y C mostraron porcentajes altos de remoción a las 48 h de tratamiento siendo para C de un 100% y para D de un 99.23%. El reactor A cuyo valor de DQO inicial es el más alto de la serie (4485 mg/L DQO) alcanza un porcentaje de remoción de 98.6 % para un tiempo de tratamiento de 96 h, siendo este tiempo el más alto de la serie.

4.3 Degradación de DEA en un sistema de seis reactores para la determinación de la máxima cantidad de DQO a degradar.

Para determinar las concentraciones altas de DQO (17500 – 6000 mg O₂/L) en las cuales la biomasa logra buenos porcentajes de remoción en tiempos de tratamiento no mayores a 120 h se realizó la biodegradación de DEA en el sistema de seis reactores tipo batch. La Tabla 4.3 muestra las concentraciones iniciales de DQO, los mL de amina a adicionar para alcanzar dichas concentraciones así como las concentraciones iniciales y finales para cada reactor, composición del sustrato, condiciones iniciales y finales

Tabla 4.3 Composición del sustrato, condiciones iniciales y finales

Reactor	A	B	C	D	E	F
DQO teórica	17500	15000	12500	10000	7500	6000
mL. DEA	15.0	12.8	10.7	8.5	6.4	5.1
Tiempo de tratamiento (min)	120	120	120	120	120	120
DQO inicial (mgO ₂ /L)	17460	14786	12760	10880	7490	6975
DQO final (mgO ₂ /L)	15198	11478	8754	6780	2183	2191

La Figura 4.1 muestra el porcentaje de DQO eliminado en los seis reactores para los tiempos de 1,2,3,4,5,24,48,72 y 96 h.

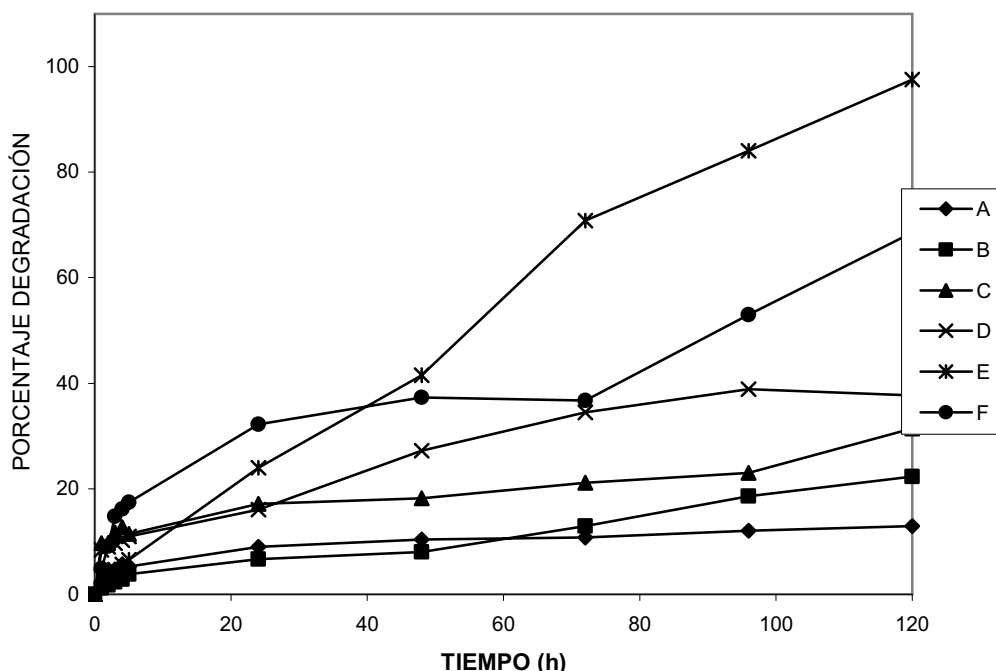


Figura 4.2 Porcentajes de remoción para concentraciones altas de DQO.

Se observó que para los reactores A, B, C, D la remoción de la dietanolamina cuenta con porcentajes de remoción no satisfactorios ya que ellos van de 12.9, 22.37, 31.39 y 37.68 % respectivamente. En los procesos biológicos puede haber intermediarios generados por los microorganismos que inhiban la degradación e incluso puedan ser más tóxicos que los compuestos originales que pueden, si su concentración dentro del reactor es suficiente, matar a la biomasa. Para los reactores E y F la remoción de la DQO fue del 70.8 y 68.5% respectivamente. Estos resultados comparados con los anteriores indicaron que no es conveniente utilizar concentraciones mayores a 7500 mg/L de DEA, en términos de DQO, para realizar los estudios de cinéticas de degradación de las tres alcanolaminas.

Con base en los resultados obtenidos de los apartados 4.2 y 4,3 se determinó que concentraciones superiores a 7000 mg/L de DQO no permiten una adecuada eliminación biológica de DEA por parte de la biomasa, ya que se observaron bajos porcentajes de remoción (< 40%) para los reactores A, B, C y D del apartado 4.2, por tanto estas concentraciones fueron descartadas para el tratamiento de las tres alcanolaminas a estudiar (MEA, DEA y DMEA).

4.4 Degradación de MEA, DEA y DMEA en sistema de 6 Reactores Batch (Serie 1).

Para determinar las concentraciones de DQO a degradar de las tres alcanolaminas a estudiar (MEA, DEA y DMEA), se realizó la Figura 4.3, la cual muestra, el porcentaje de degradación de las 12 pruebas realizadas en los apartados anteriores. El tiempo de tratamiento escogido fue de 24h.

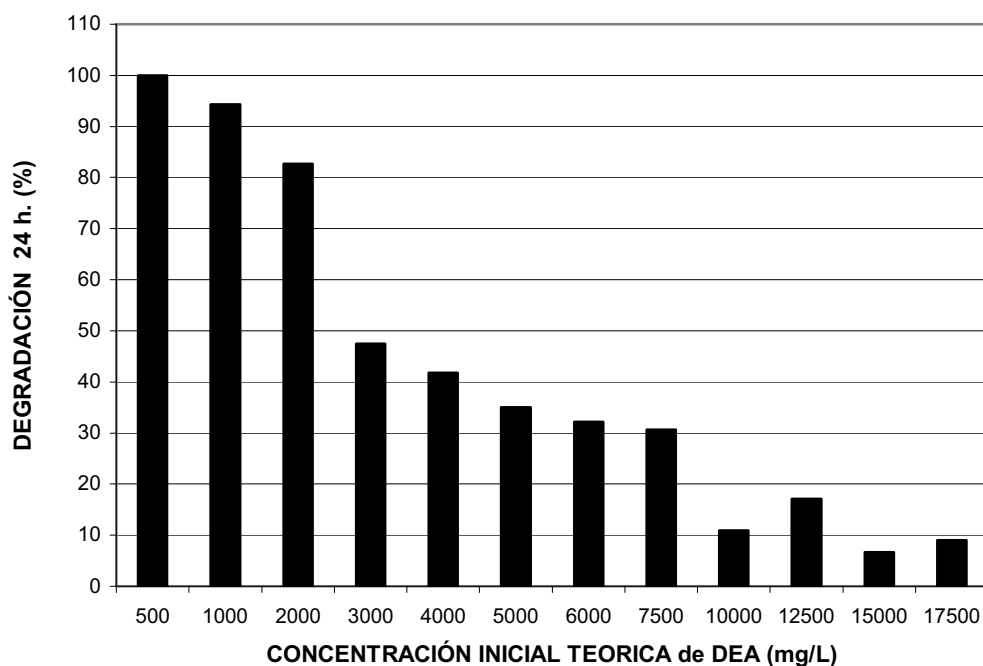


Figura 4.3 Porcentajes de degradación de DEA en 24 h.

Se observó que para las concentraciones de 500, 1000 y 2000 mg/L de DQO en 24 h se logran excelentes porcentajes de remoción, Para las cantidades de 3000 y 4000 mg/L de DQO los porcentajes son mayores al 40% en 24 h. Las cantidades de 5000, 6000 y 7500 mg/L de DQO presentan un porcentaje de eliminación mayor al 30%, el cual se consideró como aceptable para un tiempo de tratamiento de 24h.

Con base en los resultados obtenidos, se planteó como concentración límite para los experimentos siguientes 7000 mg/L. En la Tabla 4.4 se listan las condiciones experimentales para los ensayos complementarios.

En los reactores se mantuvo una concentración de Oxígeno disuelto > 4 mg/L para evitar que esto fuera limitante para la degradación.

Tabla 4.4 Características iniciales de los reactores para la MEA, DEA y DMEA

Reactor	A	B	C	D	E	F
DQO teórica (mgO₂/L)	1000	2000	3000	4000	5000	7000
Tiempo de tratamiento (h)	72	72	72	72	72	72
DQO inicial MEA (mgO₂/L)	976	1893	2853	3300	5385	5754
DQO final MEA (mgO₂/L)	0	0	0	0	0	0
Concentración de SSV al inicio (g/L)	0,78	0,83	0,81	0,83	0,81	0,82
DQO inicial DEA (mgO₂/L)	1226	2286	2750	3235	5500	6440
DQO final DEA (mgO₂/L)	0	0	0	0	0	0
Concentración de SSV al inicio (g/L)	0,26	0,26	0,29	0,28	0,29	0,26
DQO inicial DMEA (mgO₂/L)	1044	1640	3328	3870	5240	7290
DQO final DMEA (mgO₂/L)	0	0	0	0	0	0
Concertación de SSV al inicio (g/L)	0,48	0,42	0,45	0,47	0,46	0,41

4.4.1 Degradación de MEA, (Serie 1).

La Figura 4.4 muestra la tendencia de degradación de DQO en cada uno de los reactores. La Figura 4.5 muestra la rapidez de degradación de MEA en las primeras cinco horas de tratamiento. La Tabla 4.5 muestra las ecuaciones de la recta para cada una de las líneas de la Figura 4.5 así como los coeficientes de correlación. En la Tabla 4.6 se enlistan los porcentajes de degradación obtenidos en cada uno de los tiempos cuantificados.

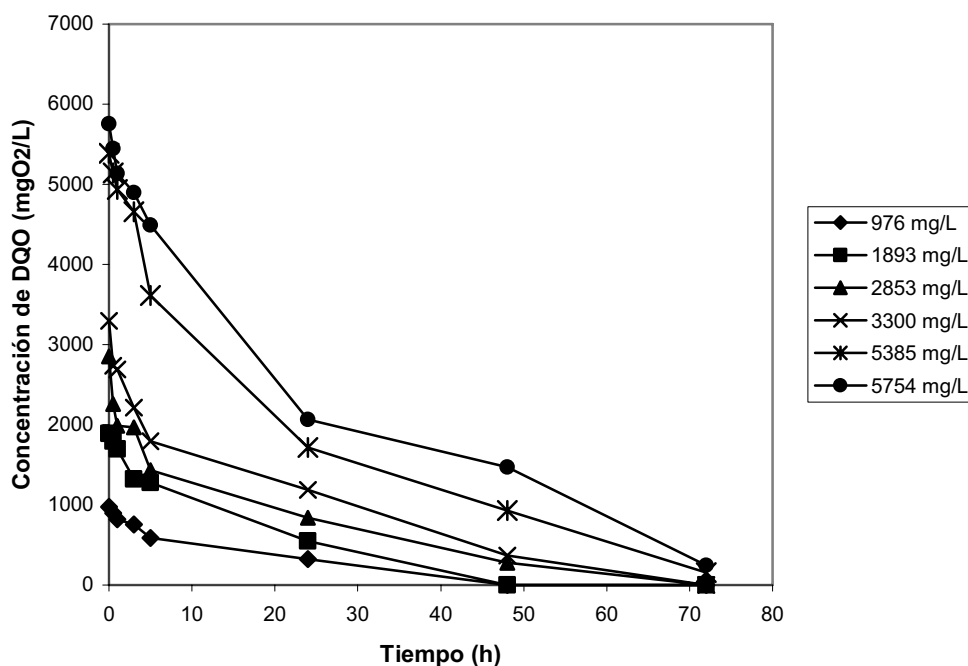


Figura 4.4 Degradación de DQO para la MEA, (Serie 1).

Tabla 4.5 Ecuaciones de la recta y coeficientes de correlación.

Reactor	Ecuación de la recta	Coefficiente de correlación
A	$y = -70,372x + 940,91$	$R^2 = 0,9495$
B	$y = -129,69x + 1842$	$R^2 = 0,9131$
C	$y = -218,62x + 2517$	$R^2 = 0,7727$
D	$y = -263,41x + 3046,1$	$R^2 = 0,9146$
E	$y = -322,62x + 5360$	$R^2 = 0,9469$
F	$y = -225,13x + 5573,3$	$R^2 = 0,9171$

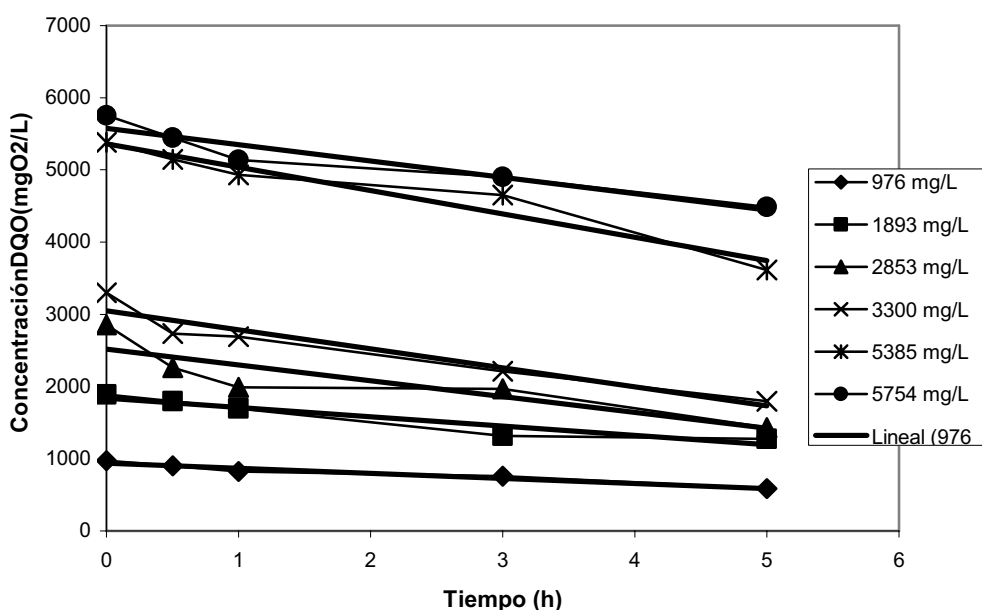


Figura 4.5 Rapidez de degradación de MEA, (Serie 1).

Tabla 4.6 Porcentajes de remoción de DQO para el sistema de degradación de MEA, (Serie 1).

Tiempo (h)	Porcentaje de DQO eliminado en cada reactor.					
	A 976 mg/L	B 1893 mg/L	C 2853 mg/L	D 3300 mg/L	E 5385 mg/L	F 5754 mg/L
0.5	7.79	5.33	20.79	17.12	4.46	5.35
1	16	10.6	30.25	18.48	8.36	10.7
2	22.5	30.4	30.95	33.03	13.6	14.8
4	40.2	32.8	49.7	45.67	32.9	22
24	67.2	71	70.56	63.94	68.2	64.1
48	100	100	90.26	88.79	82.8	74.5
72	100	100	100	100	97.2	95.8

Se observó que en cada uno de los reactores la eliminación de DQO se realiza satisfactoriamente. Para los reactores A y B la remoción de DQO se logró en un tiempo de 48 h, Para los reactores C y D, el tiempo en el que se logró el 100% de remoción es de 72h. En los reactores E y F se obtuvieron porcentajes de remoción de DQO de 97.2 y 95.8 %, respectivamente, a 72 h de experimentación.

Se observó que a medida que la concentración de DQO aumentó, se generó un aumento en las pendientes de la recta reportadas en las ecuaciones de la recta salvo el último caso (reactor F) seguramente debido a una inhibición de la biodegradación..

El método más usado para medir el crecimiento microbiano la determinación de SSV. Para células bacterianas, las muestras de cultivo se filtran a través de membranas hidrofílicas o papeles filtro de fibra de vidrio con un tamaño de poro no mayor a las 0.2μ expresando el valor cuantificado en g/L. La prueba de sólidos en suspensión volátiles es generalmente aceptada para la cuantificación de biomasa. (Scragg 2004).

La Figura 4.6 muestra la tendencia de la concentración de SSV en cada uno de los reactores en el proceso de degradación de la MEA (Serie 1).

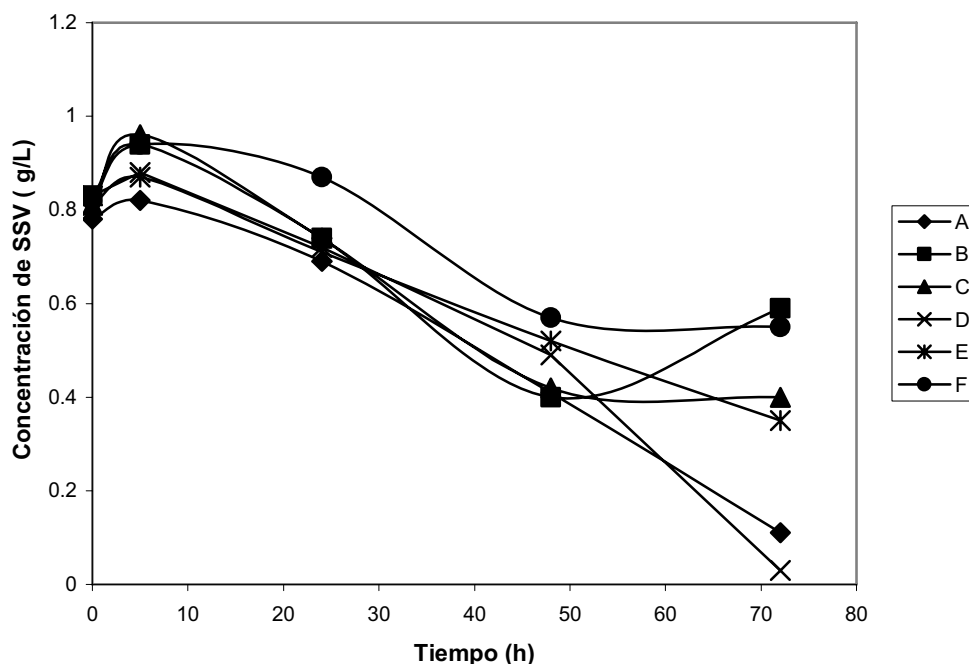


Figura 4.6 SST en cada reactor para la degradación de MEA, (Serie 1).

En la Figura 4.6 no se distinguen las fases de crecimiento, características en el ciclo de crecimiento microbiano por lotes (fase lag, fase exponencial, fase estacionaria y de declinación). En la Figura 4.6 se observa que solamente en el tiempo igual a 5h la concentración de SSV aumenta. Para los tiempos de 24, 48 y 72 h se observa una disminución en la concentración de SSV.

Para cada uno de los reactores se realizó la cuantificación de nitrógeno en tres de sus diferentes formas, (N-NH_4^+ , N-NO_2^- y N-NO_3^-), esto con el fin de obtener datos necesarios que nos permitieran observar el comportamiento de estos a través del tiempo de tratamiento. Debe recordarse que las aminas son compuestos nitrogenados, y que en su degradación se generan compuestos como el amoniacco y sales de nitrato y nitrito, los cuales al ser descargados a los cuerpos receptores pueden generar problemas de eutrofización.

La Figura 4.7 muestra la variación de la concentración del nitrógeno amoniacal (N-NH_4^+) con respecto al tiempo, la Figura 4.8 la variación de la concentración del nitrógeno en su forma de nitrato (N-NO_3^-) y la Figura 4.9 el comportamiento del nitrógeno en su forma de nitrito (N-NO_2^-) con respecto al tiempo. La Tabla 4.7 muestra los resultados obtenidos en la determinación del nitrógeno en sus diferentes formas.

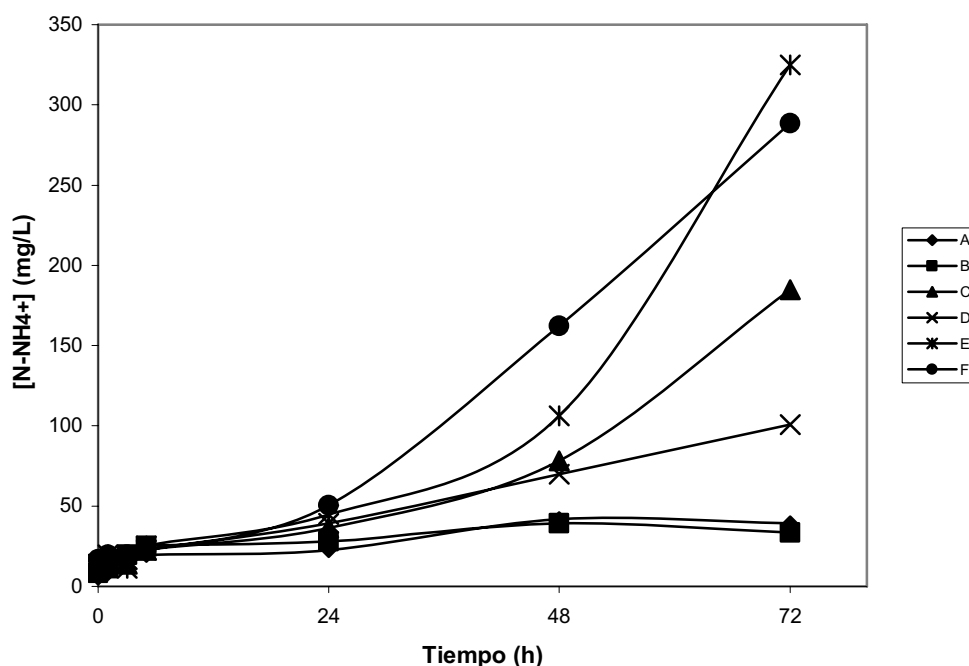


Figura 4.7 Variación de la concentración del N-NH_4^+ para la degradación de la MEA, (Serie 1).

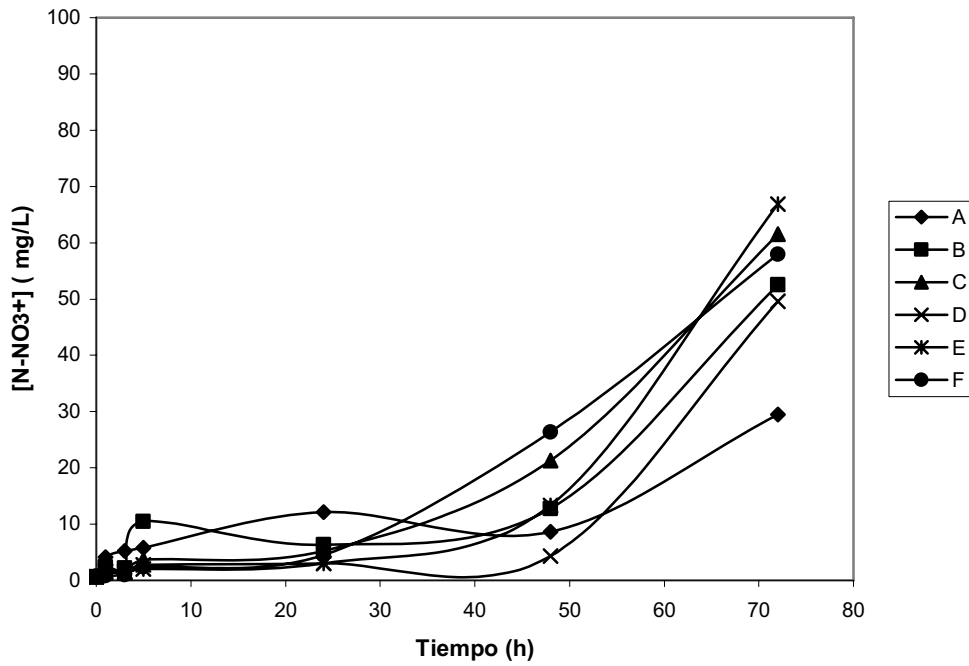


Figura 4.8 Variación de la concentración del N-NO_3^- para la degradación de la MEA, (Serie 1).

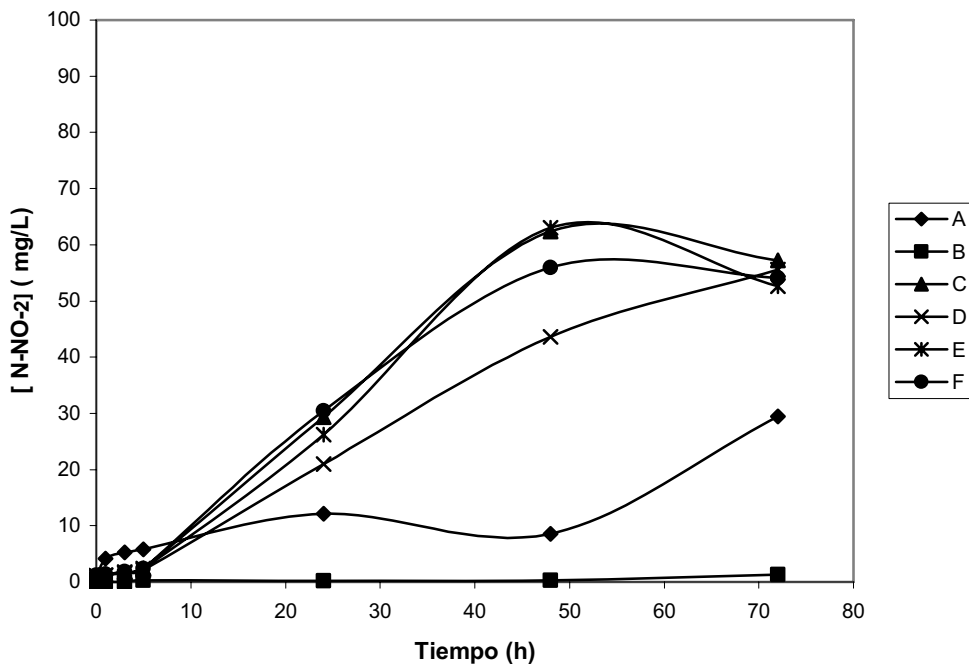


Figura 4.9 Variación de la concentración del N-NO_2^- para la degradación de la MEA, (Serie 1).

Tabla 4.7 Determinación del nitrógeno en sus diferentes formas para MEA (Serie 1), (todos los resultados están dados en mg/L).

	TIEMPO (h)	0	1	3	5	24	48	72
REACTOR								
A	N-NH ₄ ⁺	5,6	11,2	19,6	25,2	28	39,2	33,6
	N-NO ₃ ⁻	0,6	4,1	5,2	5,7	12,1	8,6	29,4
	N-NO ₂ ⁻	1,07	1,1	1,3	1,4	6,8	8,5	6,4
B	N-NH ₄ ⁺	8,4	11,2	19,6	25,2	28	39,2	33,6
	N-NO ₃ ⁻	0,6	4,1	5,2	5,7	12,11	8,59	29,44
	N-NO ₂ ⁻	0,9	1,2	1,4	1,7	15,5	46,3	40,49
C	N-NH ₄ ⁺	11,2	14	14	22,4	36,4	78,4	184,8
	N-NO ₃ ⁻	0,6	1,4	1,5	3,6	5,1	21,3	61,5
	N-NO ₂ ⁻	1	1,3	1,7	2,3	29,3	62,3	57,2
D	N-NH ₄ ⁺	11,2	16,8	16,8	22,4	39,2	70	100,8
	N-NO ₃ ⁻	0,6	1,6	1,5	2,7	3	4,2	49,5
	N-NO ₂ ⁻	1,1	1,2	1,5	2,1	20,9	43,5	55,5
E	N-NH ₄ ⁺	14	19,6	11,2	25,2	44,8	106,4	324,8
	N-NO ₃ ⁻	0,6	1,4	1,3	1,9	3	13,2	66,8
	N-NO ₂ ⁻	1,1	1,2	1,7	2,4	26,2	63	52,9
F	N-NH ₄ ⁺	16,8	19,6	19,6	22,4	50,4	162,4	288,4
	N-NO ₃ ⁻	0,7	0,8	1,2	2,4	4,4	26,3	59,9
	N-NO ₂ ⁻	1,1	1,3	1,8	2,3	30,4	55,9	54,1

Obsérvese que para los tres tipos de nitrógeno determinados (amoniaco, nitratos y nitritos), las concentraciones a medida de que aumenta el tiempo de tratamiento va aumentando, lo anterior se debe a la descomposición de las moléculas de aminos liberando nitrógeno al medio.

En la Tabla 4.7 se puede observar que la especie de nitrógeno que mayor concentración presenta es la amoniaco (N-NH₄⁺), ya que el nitrógeno que contiene la MEA es transformado a amoniaco, este es a su vez es nitrificado.

4.4.2 Degradación de MEA, (Serie 2).

Para observar el comportamiento de la biodegradación de la MEA bajo condiciones similares a las planteadas en el apartado 4.4.1 se realizó una nueva serie donde la MEA fue nuestro sustrato.

En la Tabla 4.8 se muestran las condiciones iniciales de cada reactor en esta nueva serie, en ella se muestra la DQO teórica, inicial y final así como la concentración de SSV al inicio.

La Figura 4.10 muestra la tendencia de degradación de DQO en cada uno de los reactores en esta nueva serie. La Figura 4.11 muestra la rapidez de degradación de MEA en las primeras cinco horas de tratamiento. La Tabla 4.9 muestra las ecuaciones de la recta para cada una de las líneas de la Figura 4.10 así como los coeficientes de correlación. La Tabla 4.10 muestra los porcentajes de degradación obtenidos en cada uno de los tiempos cuantificados.

Tabla 4.8 Concentraciones iniciales y finales en los reactores biológicos para MEA , tiempo de reacción 72 h.

Reactor	A	B	C	D	E	F
DQO teórica (mgO₂/L)	1000	2000	3000	4000	5000	6000
DQO inicial MEA (mgO₂/L)	1038	2090	2837	4087	5483	6066
DQO final MEA (mgO₂/L)	0	0	0	0	0	0
Concertación de SSV al inicio (g/l)	0,41	0,55	0,55	0,56	0,59	0,63

Tabla 4.9 Ecuaciones de la recta y coeficientes de correlación.

Reactor	Ecuación de la recta	Coeficiente de correlación
A	$y = -55.953x + 973.51$	R2 = 0,9741
B	$y = -92.359x + 1999.8$	R2 = 0,9327
C	$y = -118.2x + 2720.8$	R2 = 0.9644
D	$y = -178.91x + 4026.3$	R2 = 0.8577
E	$y = -192,38x + 5328,7$	R2 = 0.8577
F	$y = -112,1x + 6022,6$	R2 = 0.8828

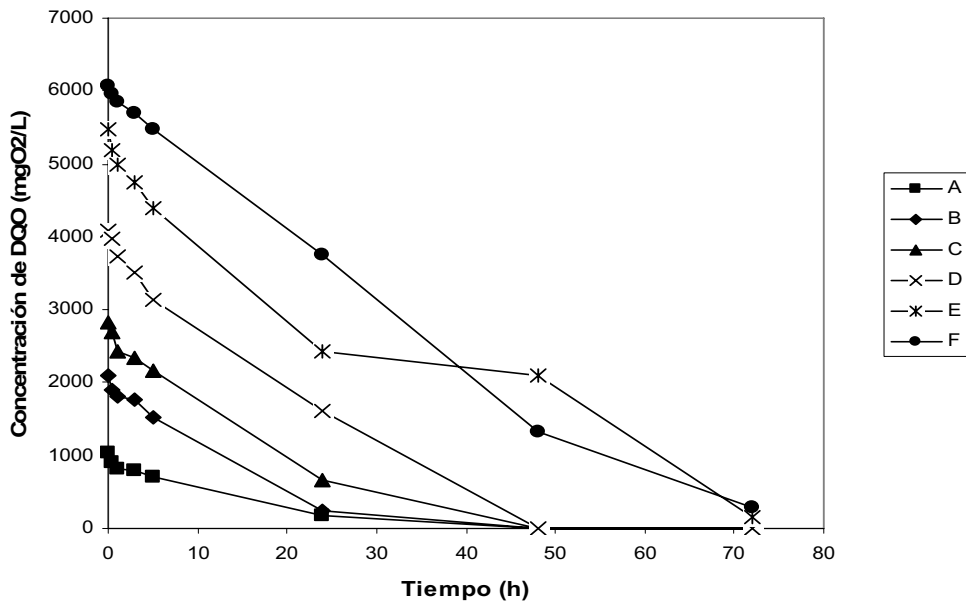


Figura 4.10 Degradación de DQO para la MEA, (Serie 2).

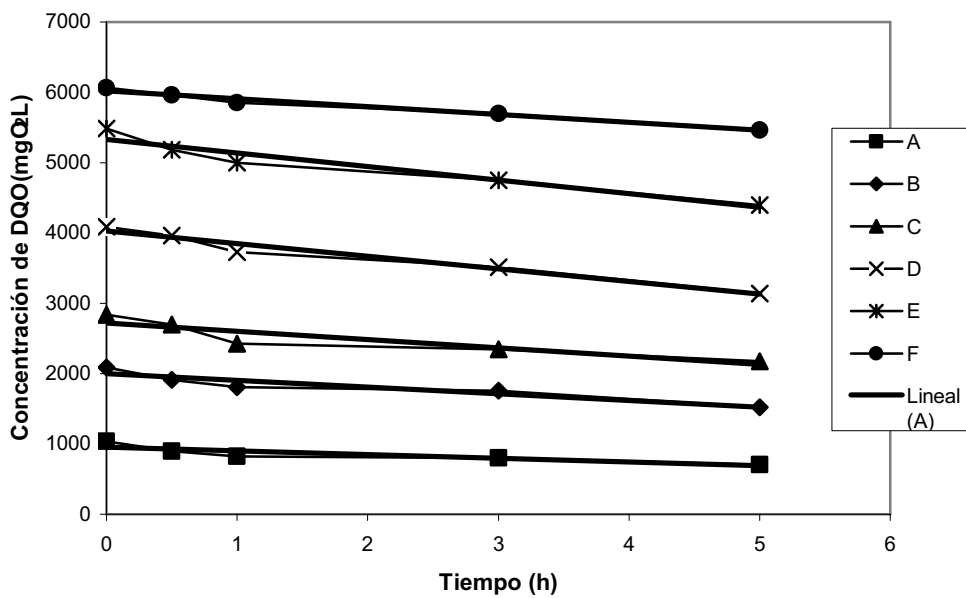


Figura 4.11 Rapidez de degradación de MEA, (Serie 2).

Tabla 4.10 Porcentajes de remoción de DQO para el sistema de degradación de MEA, (Serie 2).

Porcentaje de DQO eliminado en cada reactor.						
Tiempo (h)	A	B	C	D	E	F
	1038 mg/L	2090 mg/L	2837 mg/L	4087 mg/L	5483 mg/L	6066 mg/L
0.5	13,2	8,61	4,8	2,9	5,4	1,6
1	20,8	13,3	14,5	8,8	8,8	3,5
2	23,1	15,7	17,4	13,9	13,3	6
4	31,7	27,2	23,3	23,2	19,7	9,8
24	83,8	88	76,4	60,5	55,6	37,9
48	100	100	100	100	61,6	78,0
72	100	100	100	100	97,1	95,3

Se observó que para esta serie en cada uno de los reactores la eliminación de DQO se realiza satisfactoriamente. Para los reactores A, B, C y D la remoción de DQO se logra en un tiempo de 48 h. En los reactores C y D logra la completa remoción de la MEA en 72 h. En los reactores E y F fueron necesarios tiempos de reacción mas largos (72 h) para alcanzar remociones satisfactorios, variando muy poco el porcentaje, siendo estos de 97.1 y 95.3 % respectivamente.

Las pendientes de la recta reportadas para esta serie continúan con la tendencia de aumentar conforme la concentración de sustrato inicial aumenta, salvo el reportado en el reactor F quien de forma similar a la serie anterior disminuye.

En esta serie, se realiza la cuantificación de SSV, de forma tal que se revisó previamente la técnica para hacer la cuantificación. Al revisarla se detectó que el tiempo de estancia en la mufla del papel filtro que contenía la muestra a tratar tiene que ser de 30 min. A una temperatura de 450° - 500° C, rangos de temperatura diferentes a los establecidos pueden generar errores en las determinaciones.

La Figura 4.12 muestra la tendencia de la concentración de SSV en cada uno de los reactores en el proceso de degradación de la MEA (Serie 2).

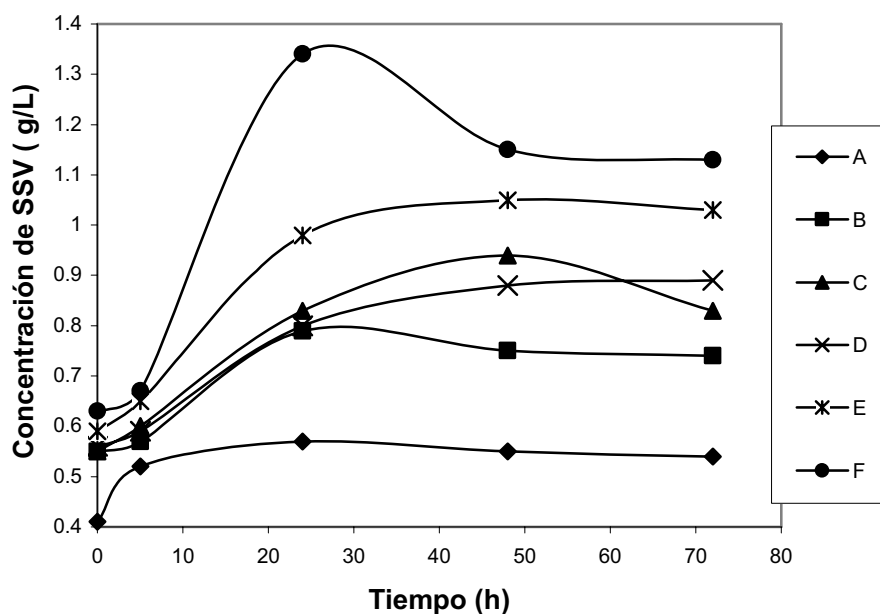


Figura 4.12 SST en cada reactor para la degradación de MEA, (Serie 2).

Los SSV cuantificados esta vez muestran una tendencia de crecimiento característico de sistemas por lotes (fase lag, fase exponencial, fase estacionaria y de declinación). Se observó también que para el reactor A cuya concentración de MEA inicial es de 1038 mg/L con respecto a DQO es quien menor crecimiento de biomasa presenta (sólo 0.13 g/L), para los reactores B, C, D y E el aumento de biomasa es de 0.19, 0.18, 0.33 Y 0.44 g/L respectivamente. Para el reactor F cuya concentración de MEA es de 6066 mg/L presentó el mayor aumento de biomasa siendo de 0,5 g/L. La Figura 4.13 muestra la variación del $N-NH_4^+$ con respecto al tiempo, la Figura 4.14, la variación de $N-NO_3^-$ y la Figura 4.15 la variación del $N-NO_2^-$, ambas con respecto al tiempo. La Tabla 4.11 muestra los datos obtenidos en la cuantificación de estas especies nitrogenadas.

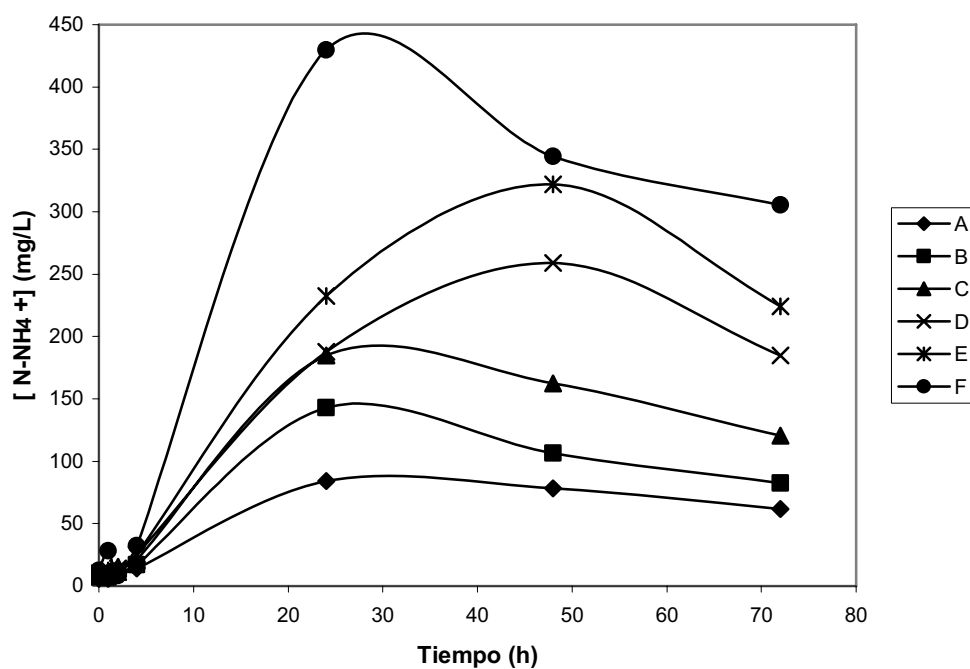


Figura 4.13 Variación de la concentración del $N-NH_4^+$ para la degradación de la MEA, (Serie 1).

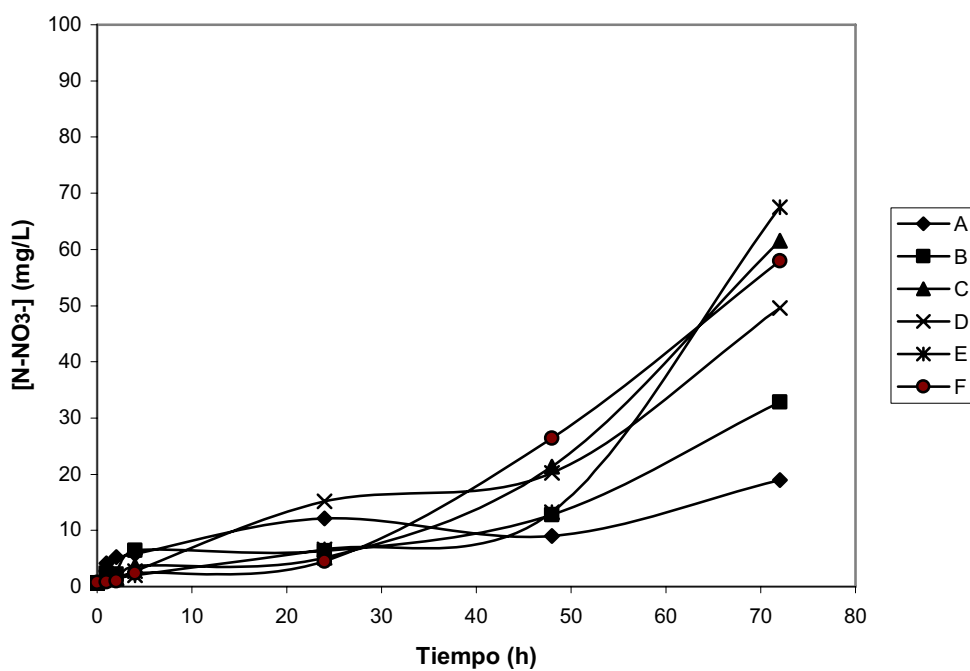


Figura 4.14 Variación de la concentración del $N-NO_3^-$ para la degradación de la MEA, (Serie 2).

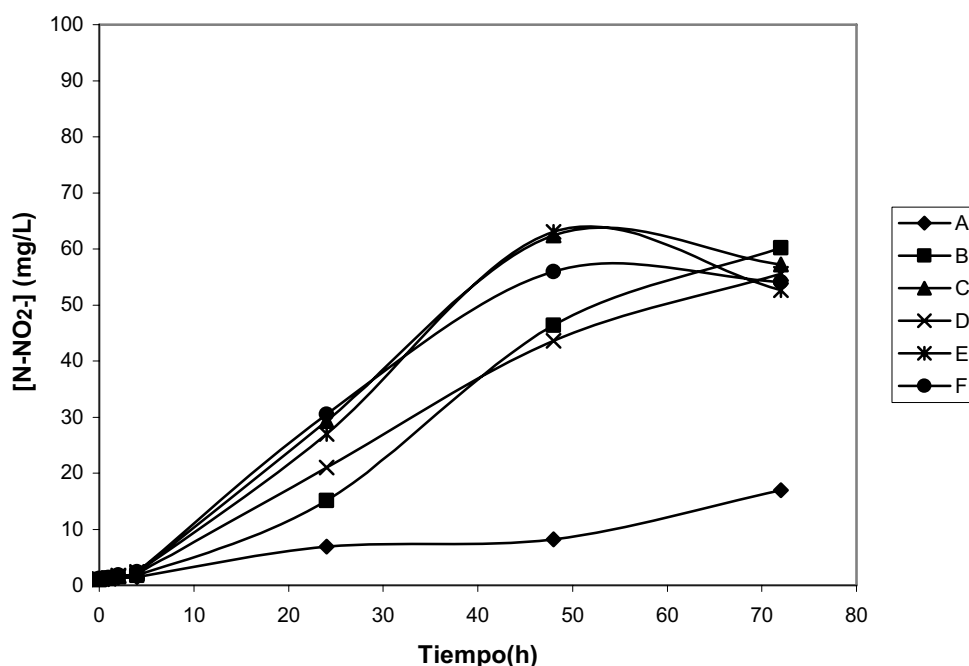


Figura 4.15 Variación de la concentración del N-NO_2^- para la degradación de la MEA, (Serie 2).

Tabla 4.11 Determinación del nitrógeno en sus diferentes formas para MEA (Serie 2), (todos los resultados están dados en mg/L).

REACTOR	TIEMPO	0	1	3	5	24	48	72
A	N-NH_4^+	5,6	5,6	9,8	14	84	78,4	61,6
	N-NO_3^-	2	5,2	6,2	6,6	12,4	9,6	18,5
	N-NO_2^-	2	2,1	2,3	2,4	7,3	8,5	16,4
B	N-NH_4^+	7	7	11,2	16,8	142,8	106,4	82,6
	N-NO_3^-	2	3,6	3,5	7,3	7,2	13	31,1
	N-NO_2^-	2	2,2	2,4	2,7	14,8	43	55,5
C	N-NH_4^+	9,8	11,2	15,4	21	184,8	162,4	120,4
	N-NO_3^-	2	2,7	2,8	4,7	6,1	20,7	57,1
	N-NO_2^-	2	2,2	2,6	3,2	27,64	57,5	52,8
D	N-NH_4^+	9,8	12,6	14	25,2	187,6	259	184,8
	N-NO_3^-	2	2,9	2,8	3,9	15,1	19,8	46,3
	N-NO_2^-	2,1	2,2	2,5	3	20	40,5	51,3
E	N-NH_4^+	9,8	12,6	11,2	25,2	232,4	322	244
	N-NO_3^-	2,1	2,8	2,6	3,2	7,4	13,5	62,6
	N-NO_2^-	2,1	2,2	2,6	3,2	25,5	58,1	48,7
F	N-NH_4^+	12,6	28	8,4	32,2	429,8	344,4	305,2
	N-NO_3^-	2,1	2,2	2,4	3,6	5,5	25,3	53,9
	N-NO_2^-	2,1	2,3	2,7	3,2	28,7	51,7	50,1

La concentración del nitrógeno amoniacal sigue siendo en esta degradación la especie nitrogenada más abundante en todos los reactores. Para las concentraciones de N-NO_3^- y N-NO_2^- se presento una tendencia mucho mas definida que la Serie 1, donde el aumento de la concentración de estas especies es proporcional al aumento de MEA en todos los reactores. Debido a que la especie de N-NH_4^+ es muy alta, los procesos de nitrificación se ven afectados e incluso en unos casos pueden verse inhibidos.

4.4.3 Degradación de DEA, (Serie 1).

Las condiciones iniciales en la degradación de DEA (Serie 1) se muestran en la Tabla 4.4.

La Figura 4.16 muestra la tendencia de degradación de DQO en cada uno de los reactores. La Figura 4.17 muestra la rapidez de degradación de MEA en las primeras cinco horas de tratamiento. La Tabla 4.12 muestra las ecuaciones de la recta para cada una de las líneas de la Figura 4.15 así como los coeficientes de correlación. La Tabla 4.13 muestra los porcentajes de degradación obtenidos en cada uno de los tiempos cuantificados.

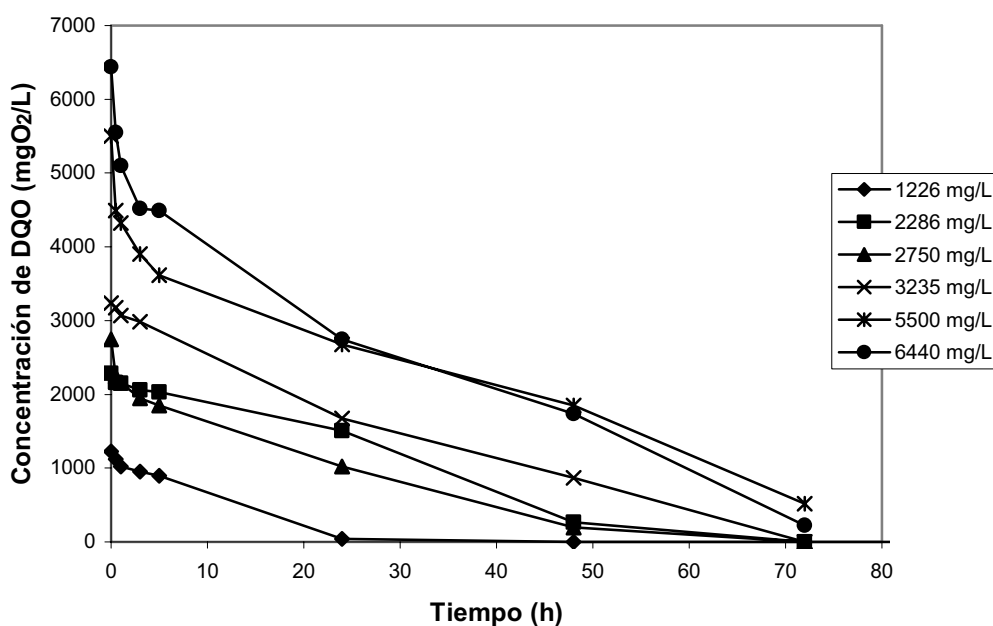


Figura 4.16 Degradación de DQO para la DEA, (Serie 2).

.*-

Tabla 4.12 Ecuaciones de la recta y coeficientes de correlación.

Reactor	Ecuación de la recta	Coefficiente de correlación
A	$y = -57.378x + 1153.2$	$R^2 = 0.8219$
B	$y = -43.116x + 2218.7$	$R^2 = 0.7948$
C	$y = -296.2x + 2545.9$	$R^2 = 0.8247$
D	$y = -152.97x + 3263.6$	$R^2 = 0.8997$
E	$y = -432.5x + 5395.8$	$R^2 = 0.9894$
F	$y = -297.1x + 5591.3$	$R^2 = 0.9286$

Tabla 4.13 Porcentajes de remoción de DQO para el sistema de degradación de DEA, (Serie 1).

Tiempo (h)	Porcentaje de DQO eliminado en cada reactor.					
	A	B	C	D	E	F
	1226 mg/L	2286 mg/L	2750 mg/L	3235 mg/L	5500 mg/L	6440 mg/L
0.5	8,64	5,51	18,36	1,85	18,36	13,81
1	16,47	6,03	21,45	5,1	21,454	20,8
2	22,26	9,88	29,09	7,72	29,09	29,81
4	26,75	11,19	32,8	-	34,27	30,27
24	96,73	33,94	62,72	48,22	51,27	57,29
48	100	88,27	92,87	73,1	66,36	72,98
72	100	100	100	100	90,54	96,55

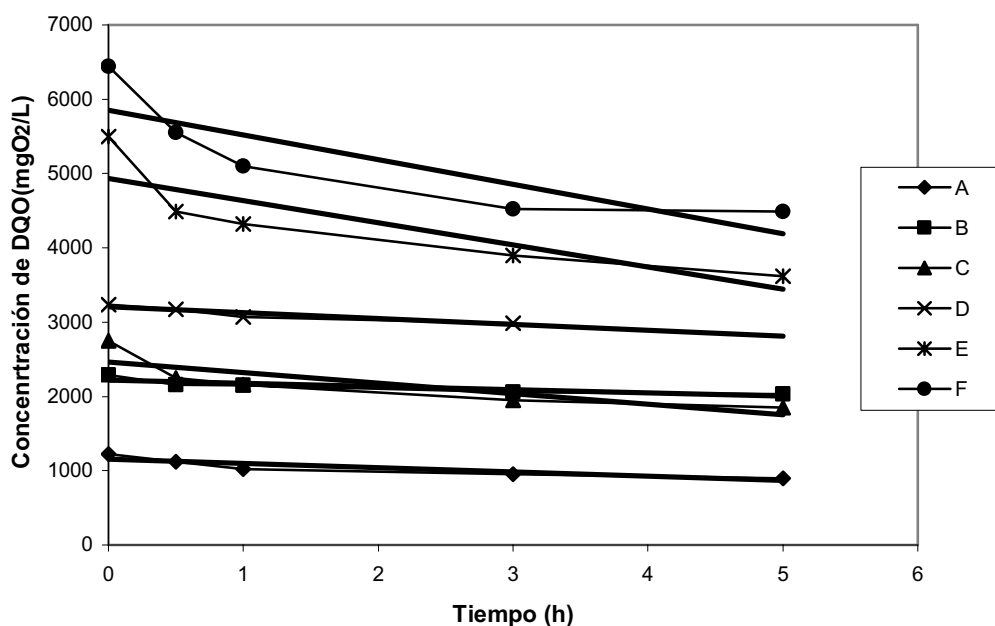


Figura 4.17 Rapidez de degradación de DEA, (Serie 1).

La DEA en su primera serie muestra buenos porcentajes de eliminación de DQO. Para los reactores A y B la remoción de DQO se logra en un tiempo de 48 y 72 h. Se observa que en el caso del reactor B el tiempo de degradación total aumenta en 24h con respecto al de la MEA Serie 1. Para los reactores C y D, el tiempo en el que se logra el 100% de remoción es de 72h, similar al mostrado en la MEA Serie 1. Los reactores E y F presentan, porcentajes de menor remoción de DQO en 72 h de tratamiento, 90.54 y 96.55 % respectivamente. Para el reactor E la degradación es menor que en el reactor E de MEA Serie 1 (97.2 %) y para el reactor F no es muy significativo el cambio.

No se observó el aumento de las pendientes con respecto al aumento de la concentración como se observó en el caso de la MEA Serie 1, además de tenerse coeficientes de correlación no satisfactorios.

La Figura 4.18 muestra la tendencia de la concentración de SSV en cada uno de los reactores en el proceso de degradación de la MEA.

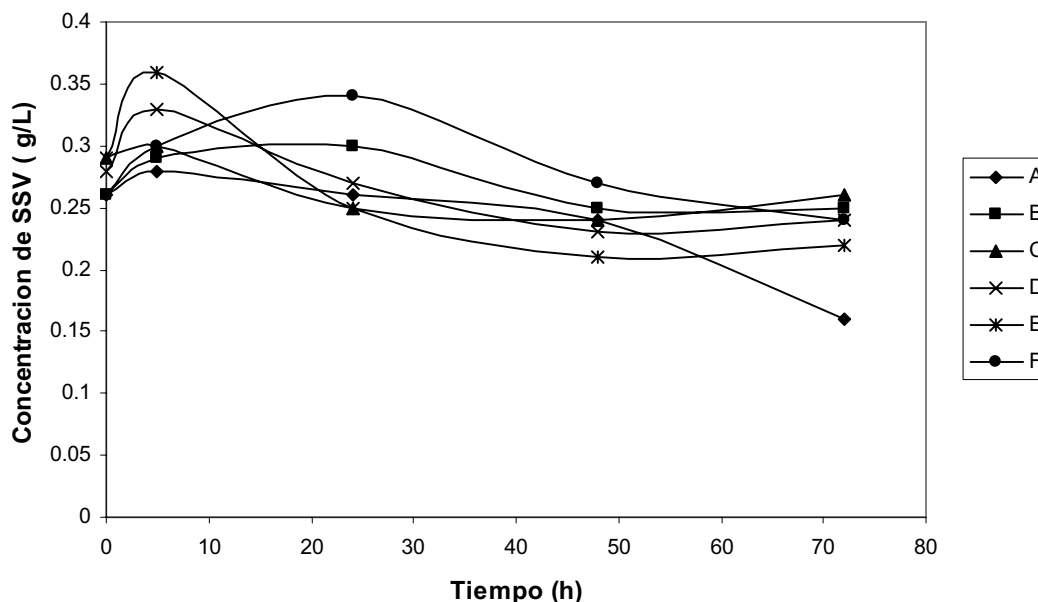


Figura 4.18 SST en cada reactor para la degradación de DEA, (Serie 1).

En la Figura 4.18 al igual que la primer serie de MEA no se distinguen las fases de crecimiento, características en el ciclo de crecimiento microbiano. En la Figura 4.18 solamente en el tiempo igual a 5h la concentración de SSV aumentó, como ocurrió en la Serie 1 de MEA. Para los tiempos de 24, 48 y 72 h se observó una disminución en la concentración de SSV.

La Figura 4.19 muestra la variación de la concentración del nitrógeno amoniacal ($N-NH_4^+$) con respecto al tiempo, la Figura 4.20 la variación de la concentración del nitrógeno en su forma de nitrato ($N-NO_3^-$) y la Figura 4.21 el comportamiento del nitrógeno en su forma de nitrito ($N-NO_2^-$) con respecto al tiempo. La Tabla

4.14 muestra los resultados obtenidos en la determinación del nitrógeno en sus diferentes formas.

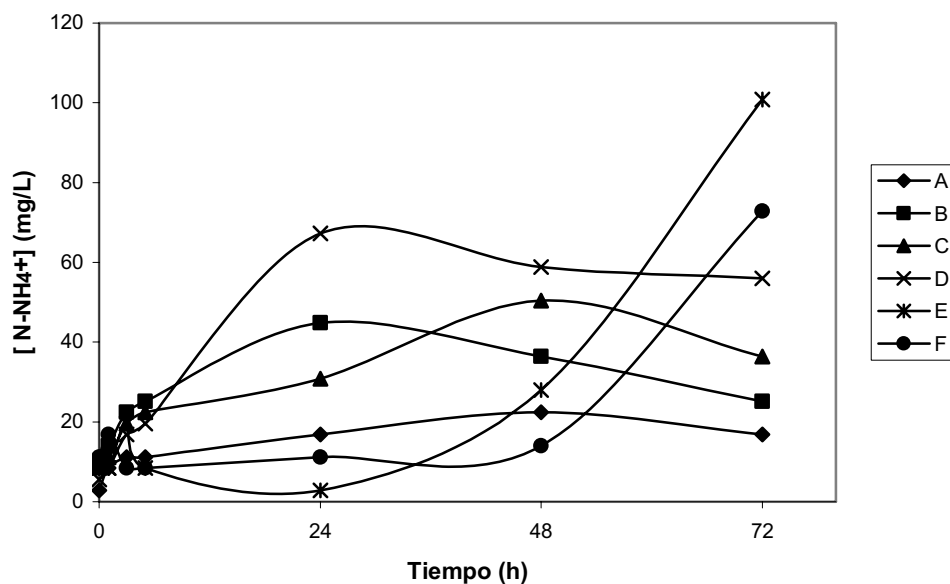


Figura 4.19 Variación de la concentración del $N-NH_4^+$ para la degradación de la DEA, (Serie 1).

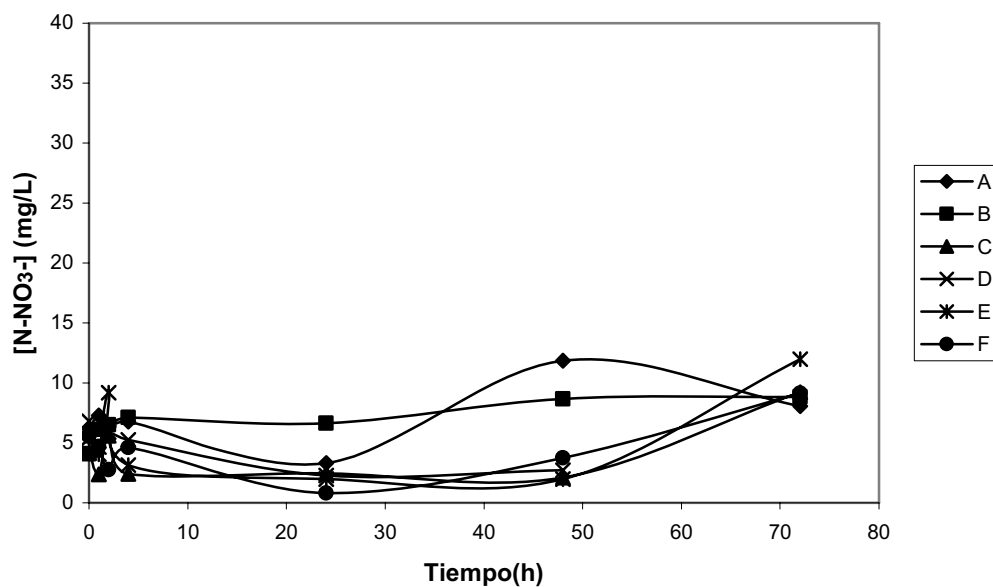


Figura 4.20 Variación de la concentración del $N-NO_3^-$ para la degradación de la DEA, (Serie 1).

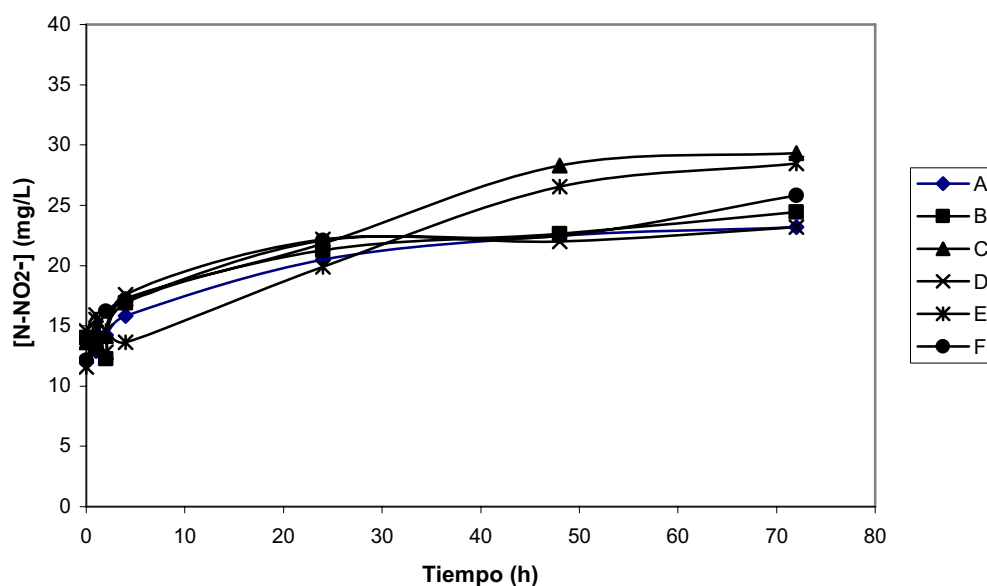


Figura 4.21 Variación de la concentración del N-NO₂⁻ para la degradación de la DEA, (Serie 1).

Tabla 4.14 Determinación del nitrógeno en sus diferentes formas para DEA (Serie 1), (todos los resultados están dados en mg/L).

REACTOR	TIEMPO (h)	0	1	3	5	24	48	72
A	N-NH ₄ ⁺	2,8	8,4	11,2	11,2	16,8	22,4	16,8
	N-NO ₃ ⁻	6,2	7,2	6,3	6,7	3,3	11,8	8
	N-NO ₂ ⁻	11,9	12,9	14,2	15,8	20,5	22,4	23,21
B	N-NH ₄ ⁺	8,4	14	22,4	25,2	44,8	36,4	25,2
	N-NO ₃ ⁻	4	6,1	6,5	7,1	6,6	8,6	8,8
	N-NO ₂ ⁻	14	13,1	12,2	16,9	21,2	22,6	24,4
C	N-NH ₄ ⁺	11,2	11,2	19,6	22,4	30,8	50,4	36,4
	N-NO ₃ ⁻	4,1	2,3	5,5	2,4	2,4	2,1	9,2
	N-NO ₂ ⁻	14,7	14,1	17,2	21,8	28,3	29,3	57,2
D	N-NH ₄ ⁺	5,6	8,4	16,8	19,6	67,2	58,8	56
	N-NO ₃ ⁻	6,3	4,6	5,8	5,2	2,2	2,6	0
	N-NO ₂ ⁻	14,5	15,8	12,8	17,5	22,1	22	23,1
E	N-NH ₄ ⁺	8,4	8,4	19,6	8,4	2,8	28	100,8
	N-NO ₃ ⁻	5,3	4	9,1	3,1	2	2	12
	N-NO ₂ ⁻	11,5	15,5	14,5	13,6	19,8	26,5	28,4
F	N-NH ₄ ⁺	11,2	16,8	8,4	8,4	11,2	14	72,8
	N-NO ₃ ⁻	5,5	4,7	2,7	4,6	0,8	3,7	9,1
	N-NO ₂ ⁻	12,1	13,8	16,2	17,3	22	22,4	25,8

En la Figura 4.19 se observó que para los reactores A, B, C, y D hay un aumento en la concentración del nitrógeno amoniacal y después una disminución de éste. Los reactores E y F mostraron las mayores concentraciones al final de la serie (100.8 y 72.8 mg/L), en estos reactores no se observó disminución de la concentración.

En la Figura 4.20 se muestra la variación de la concentración N-NO₃⁻. Se observó un aumento similar al mostrado en la MEA Serie 1, pero es de resaltar que no se logra obtener altas concentraciones de NO₃⁻ al final de cada serie en los reactores.

La concentración de N-NO₂⁻ al inicio (t=0) inicia con un mayor valor en todos los reactores, comparado con la MEA Serie 1, estos inician con baja concentración, esto debido a que no se dio un buen tratamiento previo a los lodos (no se lavaron adecuadamente antes del inicio de la serie). Se puede observar también un aumento en su concentración conforme el tiempo de tratamiento transcurre, pero los valores obtenidos son menores que los registrados en la Serie 1 de la MEA.

4.4.4 Degradación de DEA, (Serie 2).

En la Tabla 4.15 se muestran las condiciones iniciales de cada reactor en esta nueva serie, en ella se presenta la DQO teórica, inicial y final así como la concentración de SSV al inicio.

La Figura 4.22 muestra la tendencia de degradación de DQO en cada uno de los reactores en esta nueva serie. La Figura 4.23 muestra la rapidez de degradación de DEA en las primeras cinco horas de tratamiento. La Tabla 4.16 muestra las ecuaciones de la recta para cada una de las líneas de la Figura 4.23 así como los coeficientes de correlación. La Tabla 4.17 muestra los porcentajes de degradación obtenidos en cada uno de los tiempos cuantificados.

Tabla 4.15 Concentraciones iniciales y finales en los reactores biológicos para DEA, tiempo de reacción 72 h.

Reactor	A	B	C	D	E	F
DQO teórica (mgO₂/L)	1000	2000	3000	4000	5000	6000
Tiempo de tratamiento (h)	72	72	72	72	72	72
DQO inicial DEA (mgO₂/L)	1098	2084	2986	4240	5304	6078
DQO final DEA (mgO₂/L)	0	0	0	0	0	0
Concentración de SSV al inicio (g/L)	0,42	0,5	0,5	0,44	0,46	0,49

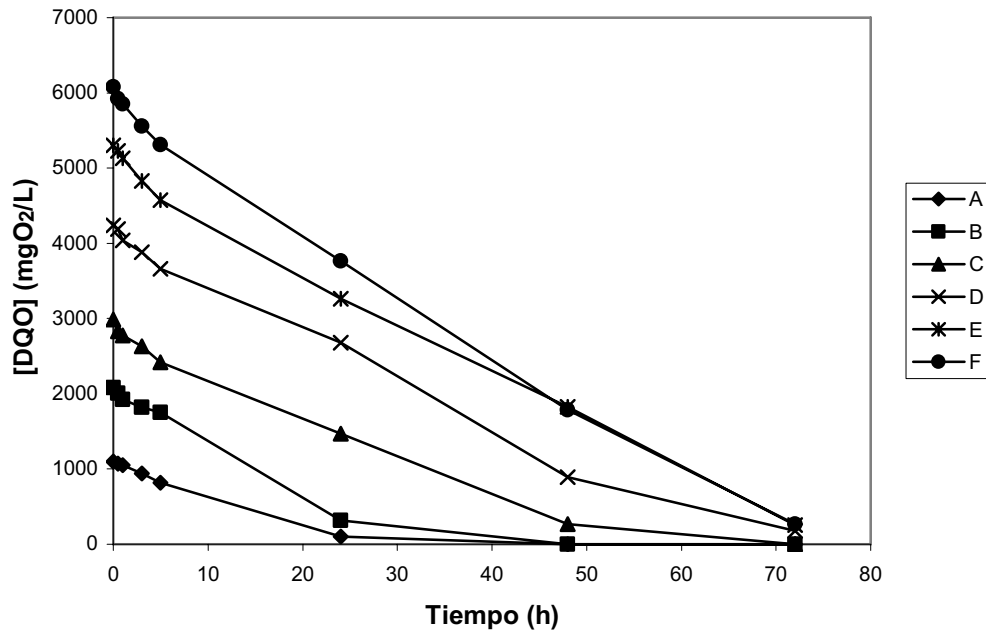


Figura 4.22 Degradación de DQO para la DEA, (Serie 2).

Tabla 4.16 Ecuaciones de la recta y coeficientes de correlación.

Reactor	Ecuación de la recta	Coefficiente de correlación
A	$y = -56,122x + 1102$	$R^2 = 0,9986$
B	$y = -61,93x + 2035,3$	$R^2 = 0,9088$
C	$y = -101,17x + 2920,8$	$R^2 = 0,9557$
D	$y = -112,67x + 4217,1$	$R^2 = 0,974$
E	$y = -145,83x + 5291,7$	$R^2 = 0,9966$
F	$y = -146,88x + 6024,5$	$R^2 = 0,986$

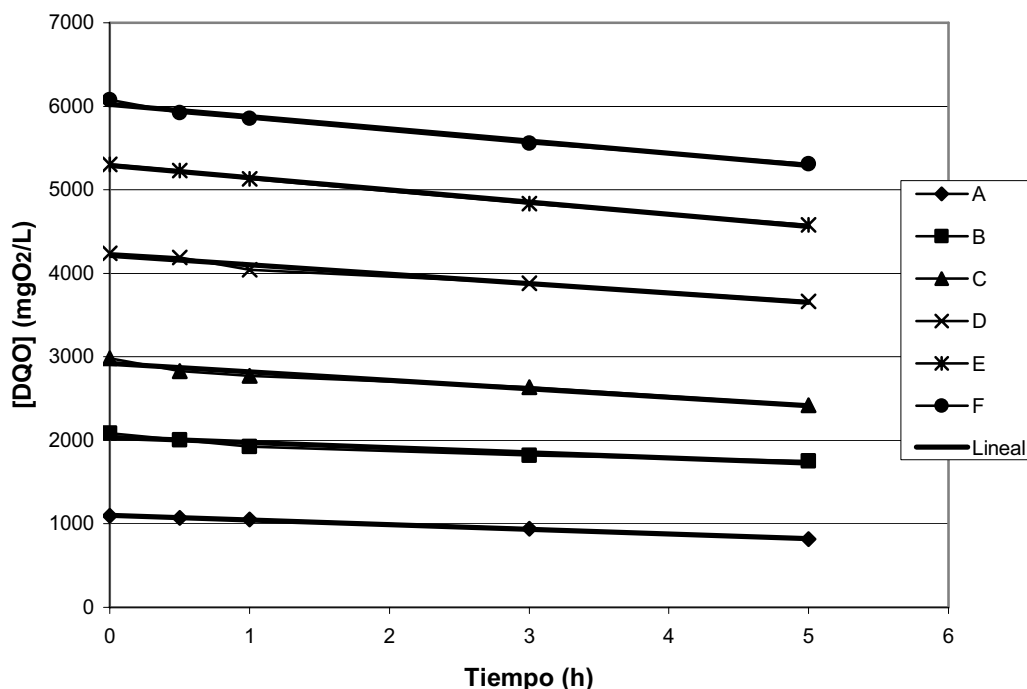


Figura 4.23 Rapidez de degradación de DEA, (Serie 2).

Tabla 4.17 Porcentajes de remoción de DQO para el sistema de degradación de DEA, (Serie 2).

Porcentaje de DQO eliminado en cada reactor.						
Tiempo (h)	A	B	C	D	E	F
	1098 mg/L	2084mg/L	2986 mg/L	4240 mg/L	5304 mg/L	6078 mg/L
0.5	2,4	3,6	0,8	1,1	1,4	2,5
1	4,3	7,7	2,8	4,7	3,3	3,7
3	14,6	12,8	7,7	8,5	8,9	8,5
5	25,5	15,8	15,2	13,6	13,7	12,6
24	90,6	85,0	48,5	36,7	38,5	38,1
48	100,0	100,0	90,5	78,9	65,6	70,6
72	100,0	100,0	100,0	95,8	95,2	95,6

En esta serie de degradación de DEA, la remoción de DQO sigue mostrando buenos porcentajes de remoción. Los reactores A y B obtienen el 100 de remoción a las 48 horas de tratamiento, igual que el los tres apartados anteriores. El reactor C obtiene el 100 % de degradación a las 72 h de tratamiento. El reactor D en esta serie muestra un 95.8% de eliminación. Comparando este valor con las tres series

anteriores, se puede ver que disminuyo el porcentaje de eliminación, pero éste sigue siendo un porcentaje aceptable. Los reactores E y F no mostraron gran variación con respecto a las tres series anteriores.

Las pendientes de la recta reportadas para esta serie continúan con la tendencia de aumentar conforme la concentración de sustrato inicial aumenta, como lo mostrado en la MEA Serie 2, en este caso, el reactor F si presenta la misma tendencia de aumento.

Para la cuantificación de SSV se sigue la misma técnica que en el apartado 4.4.2 ya que en el apartado 4.4.1 y 4.4.3 la cuantificación de estos tuvo errores en la técnica. La Figura 4.24 muestra la tendencia de la concentración de SSV en cada uno de los reactores en el proceso de degradación de la DEA (Serie 2).

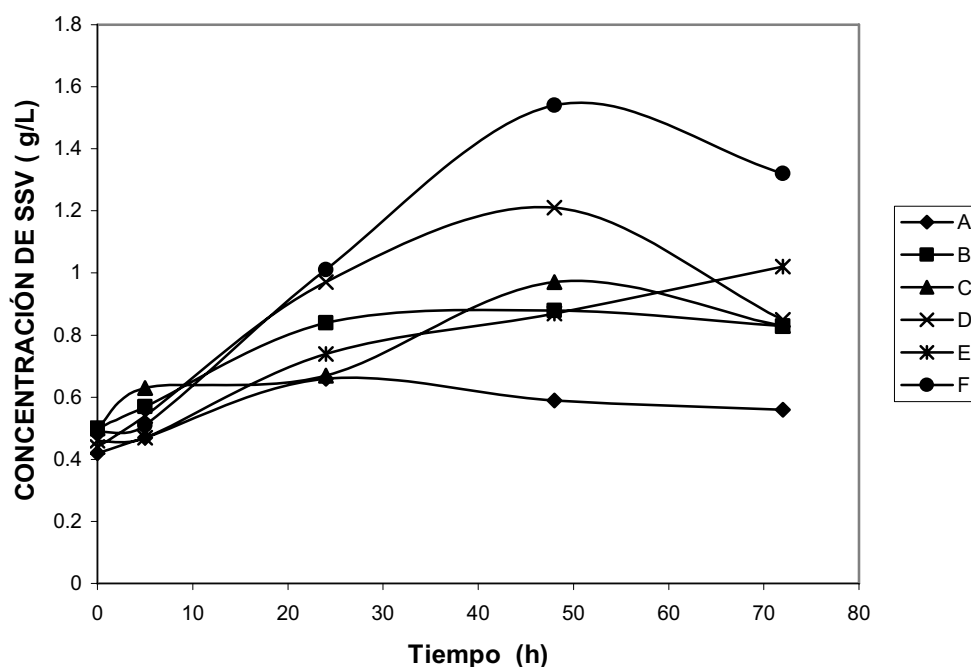


Figura 4.24 SST para la degradación de DEA, (Serie 2).

Se observó, que al igual que en el apartado 4.4.2. La concentración de SSV muestra una tendencia de crecimiento característica de sistemas por lotes. El reactor A cuya concentración de DEA inicial es la menor de la serie (1038 mg/L) continua siendo el reactor en el que menor crecimiento de biomasa se logró (0.17 g/L). Para los reactores B, C, D y E el aumento de biomasa fue de 0,38, 0,47, 0,77 y 0,56, respectivamente. Para el reactor F cuya concentración de DEA es de 6078 mg/L se obtuvo el mayor aumento de biomasa siendo de 1,05 g/L, Estos valores comparados con los reportados en la degradación de MEA Serie 1 son más altos.

La Figura 4.25 muestra la variación del $N-NH_4^+$ con respecto al tiempo, la Figura 4.26, la variación de $N-NO_3^-$ y la Figura 4.27 la variación del $N-NO_2^-$, ambas con respecto al tiempo. La Tabla 4.18 muestra los datos obtenidos en la cuantificación de estas especies nitrogenadas.

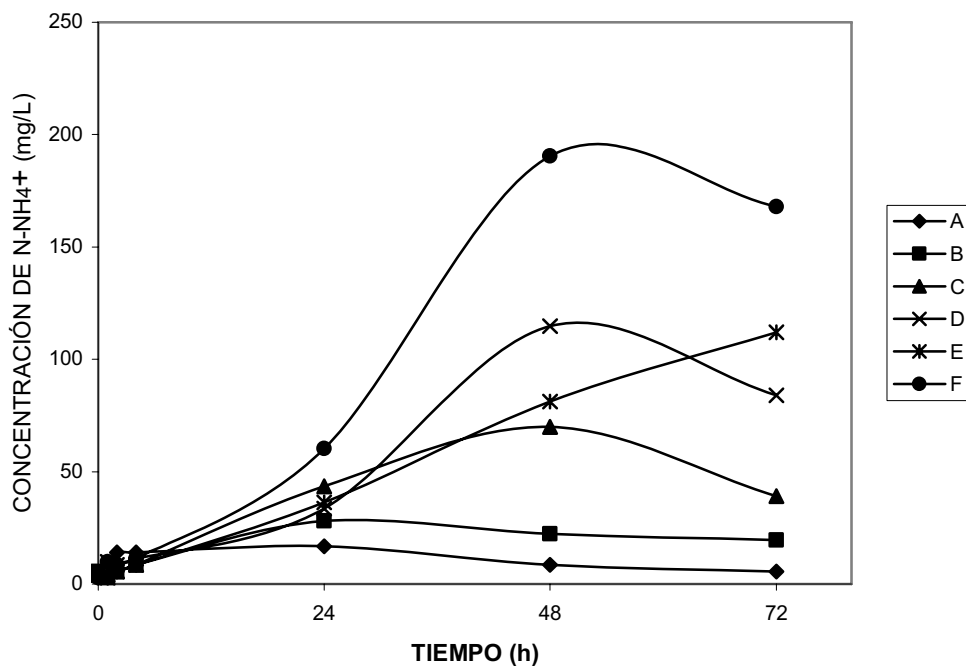


Figura 4.25 Variación de la concentración del $N-NH_4^+$ para la degradación de DEA (Serie 2).

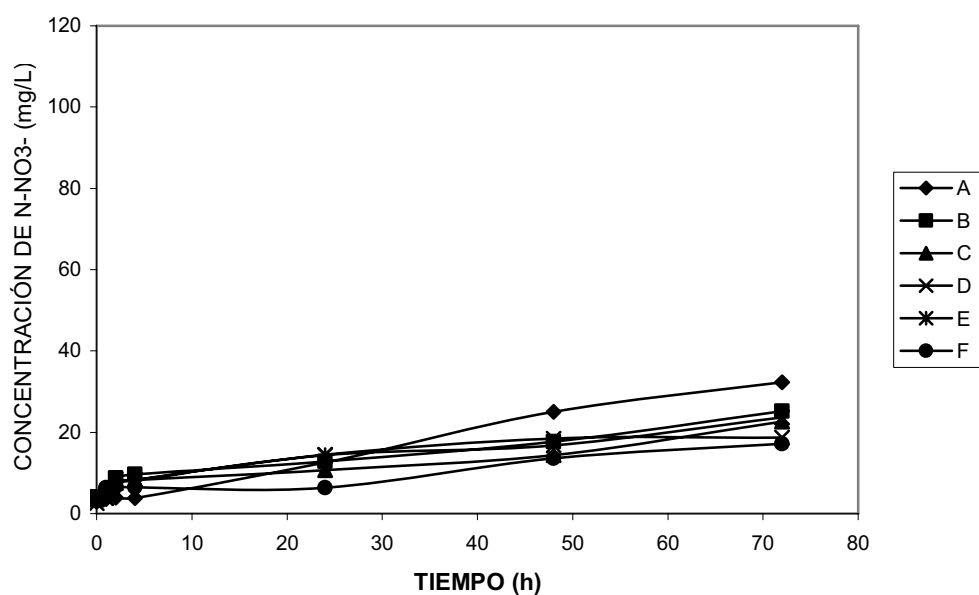


Figura 4.26 Variación de la concentración del $N-NO_3^-$ para la degradación de la DEA, (Serie 2).

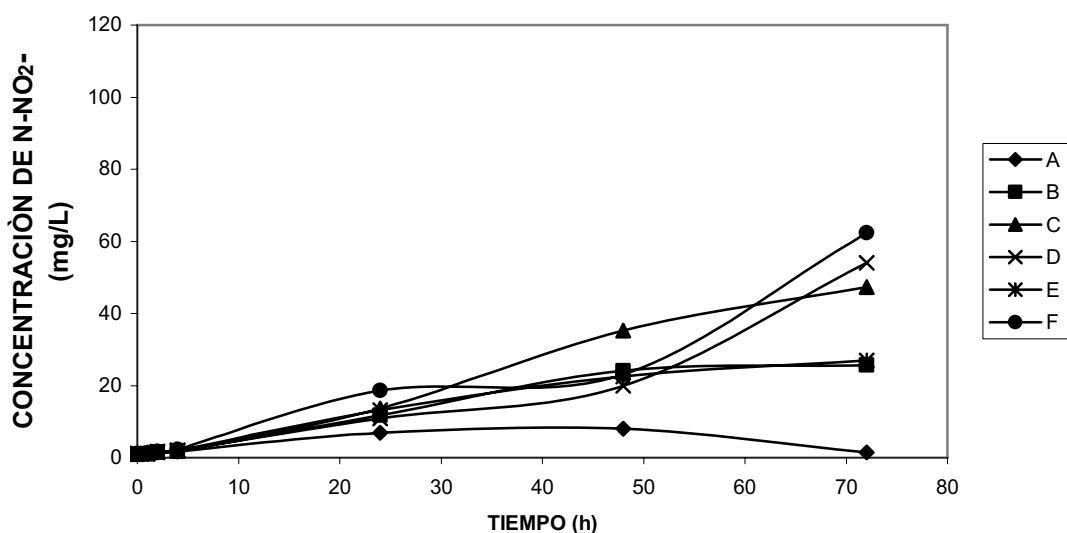


Figura 4.27 Variación de la concentración del $N-NO_2^-$ para la degradación de la DEA, (Serie 2).

Tabla 4.18 Determinación del nitrógeno en sus diferentes formas para DEA (Serie2), (todos los resultados están dados en mg/L).

REACTOR	TIEMPO (h)	0	1	3	5	24	48	72
A	$N-NH_4^+$	2,8	2,8	14	14	16,8	8,4	5,6
	$N-NO_3^-$	2,8	3,6	3,9	3,7	12,5	25	32,3
	$N-NO_2^-$	0,98	0,98	1,4	1,7	6,9	8	1,3
B	$N-NH_4^+$	5,6	2,8	5,6	8,4	28	22,4	19,6
	$N-NO_3^-$	4	4,7	8,7	9,6	12,8	17,6	25,1
	$N-NO_2^-$	0,98	1	1,5	1,9	11,7	24,1	25,7
C	$N-NH_4^+$	4,2	4,2	5,6	8,4	43,4	70	39,2
	$N-NO_3^-$	3,6	5,8	7,7	8,2	10,6	14,4	22,6
	$N-NO_2^-$	0,98	1,3	1,5	1,7	13,6	35,2	47,3
D	$N-NH_4^+$	4,2	2,8	11,2	33,6	114,8	84	56
	$N-NO_3^-$	2,5	3,8	8,3	8,2	14,5	18,3	18,7
	$N-NO_2^-$	1,1	1,1	1,4	1,9	10,9	19,9	54
E	$N-NH_4^+$	4,2	9,8	5,6	8,4	36,4	81,2	112
	$N-NO_3^-$	3,8	7,5	8,2	14,3	16,7	13,5	12
	$N-NO_2^-$	1,1	1,1	1,7	2	13,1	22,5	27
F	$N-NH_4^+$	2,8	9,8	8,4	11,2	60,2	190,4	168
	$N-NO_3^-$	3,2	6,4	6,6	6,4	6,3	13,5	17,7
	$N-NO_2^-$	1,1	1,2	1,7	2,2	18,5	23	62,3

Los resultados mostraron que la concentración de $N-NH_4^+$ aumenta conforme el tiempo de tratamiento transcurre, pero para los reactores A, B, C y D después de 24h y 48 h esta concentración disminuye. Los reactores E y F siguen siendo los reactores que alcanzan las mayores concentraciones de $N-NH_4^+$ (112 y 190 mg/L respectivamente).

La concentración de $N-NO_3^-$ y $N-NO_2^-$ para todos los reactores de esta serie mostraron nuevamente la tendencia a aumentar conforme el tiempo de tratamiento aumenta, comportamiento similar al de los apartados anteriores. Estos valores obtenidos comparados con los valores obtenidos con la DEA Serie 1, muestran una tendencia más clara de aumento en la concentración, además de mostrar concentraciones más altas a las mostradas en DEA serie 1.

4.4.5 Degradación de DMEA, (Serie 1).

Las condiciones iniciales en la degradación de DEA (Serie 1) se muestran en la Tabla 4.4. La Figura 4.28 muestra la tendencia de degradación de DQO en cada uno de los reactores. La Figura 4.29 muestra la rapidez de degradación de DMEA en las primeras cinco horas de tratamiento. La Tabla 4.19 muestra las ecuaciones de la recta para cada una de las líneas de la Figura 4.29 así como los coeficientes de correlación. La Tabla 4.20 muestra los porcentajes de degradación obtenidos en cada uno de los tiempos cuantificados.

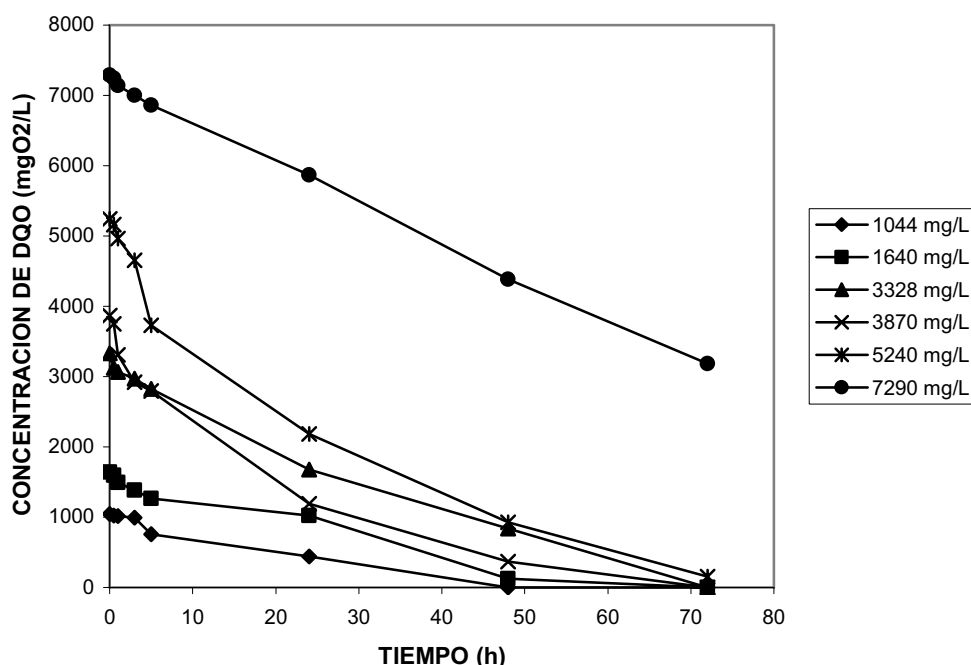


Figura 4.28 Degradación de DQO para la DMEA, (Serie 2).

Tabla 4.19 Ecuaciones de la recta y coeficientes de correlación.

Reactor	Ecuación de la recta	Coefficiente de correlación
A	$y = -93.6x + 947.6$	$R^2 = 0.9766$
B	$y = -163.45x + 1840.8$	$R^2 = 0.8432$
C	$y = -83,767x + 3221,6$	$R^2 = 0,8584$
D	$y = -344.25x + 3062$	$R^2 = 0.9082$
E	$y = -432.5x + 5395.8$	$R^2 = 0.9894$
F	$y = -297.1x + 5591.3$	$R^2 = 0.9286$

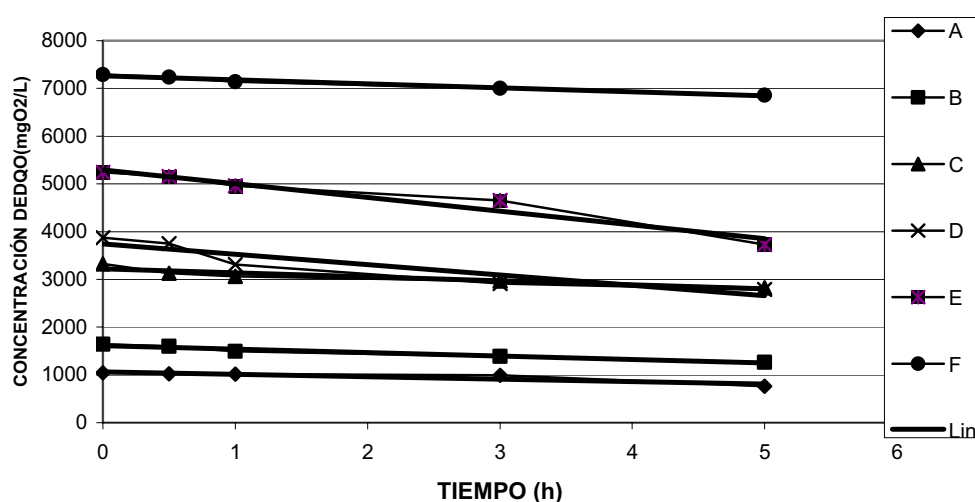


Figura 4.29 Rapidez de degradación de DMEA, (Serie 1).

Tabla 4.20 Porcentajes de remoción de DQO para el sistema de degradación de DMEA, (Serie 1).

Tiempo (h)	Porcentaje de DQO eliminado en cada reactor.					
	A	B	C	D	E	F
0	1044 mg/L	1640 mg/L	3328 mg/L	3870 mg/L	5240 mg/L	7290 mg/L
0.5	1,9	2,7	6,0	3,0	1,5	0,7
1	2,9	8,9	7,9	14,4	5,3	2,1
2	5,0	15,5	10,8	24,7	11,2	4,0
4	27,2	22,8	15,1	27,8	28,9	5,9
24	57,9	37,6	49,7	69,3	58,3	19,5
48	100,0	92,6	74,8	90,4	82,3	39,9
72	100,0	100,0	100,0	100,0	97,1	56,3

La DMEA al igual que las alcanolaminas anteriores sigue mostrando buenos porcentajes de eliminación de DQO. Para el reactor A la completa remoción de DQO se logra en un tiempo de 48, tiempo similar al reportado en los cuatro

apartados anteriores. Para los reactores B, C y D la remoción total de la amina se logra a las 72 h de tratamiento. En el reactor E sólo se obtiene un 97.1% remoción total, porcentaje muy aceptable. El reactor F en esta Serie alcanza solamente un 56.3% de degradación de DMEA, porcentaje muy inferior al mostrado en las series de MEA y DEA

La Figura 4.30 muestra la tendencia de la concentración de SSV en cada uno de los reactores en el proceso de degradación de la DMEA.

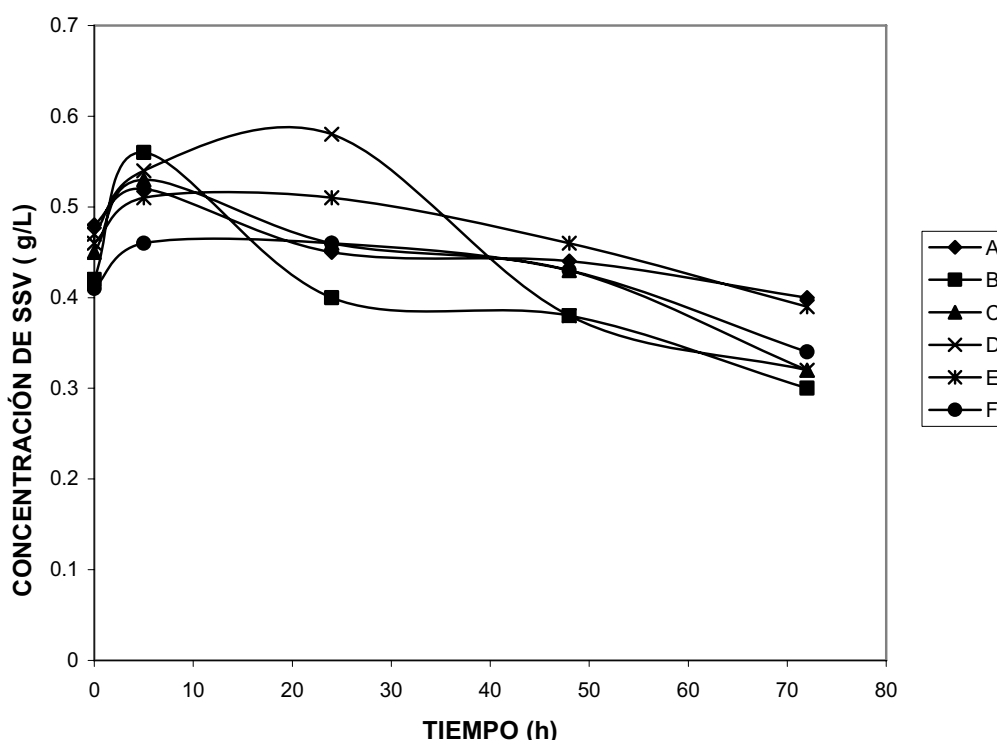


Figura 4.30 SST en cada reactor para la degradación de DMEA, (Serie 1).

En la Figura 4.30 al igual que la Serie 1 MEA Y 1 DEA no se distinguen las fases de crecimiento, características en el ciclo de crecimiento microbiano por lotes, por lo tanto, en la realización la determinación de este parámetro para las series MEA 1, DEA 1 y DMEA 1, no fue realizada adecuadamente.

En la Figura 4.30 se observa que solamente en el tiempo igual a 5h la concentración de SSV aumenta, como ocurrió en la Serie 1 de MEA y Serie 2 DEA. Para los tiempos de 24, 48 y 72 h se observa una disminución en la concentración de SSV. La Figura 4.31 muestra la variación de la concentración del nitrógeno amoniacal ($N-NH_4^+$) con respecto al tiempo, la Figura 4.32 la variación de la concentración del nitrógeno en su forma de nitrato ($N-NO_3^-$) y la Figura 4.33 el comportamiento del nitrógeno en su forma de nitrito ($N-NO_2^-$) con

respecto al tiempo. La Tabla 4.21 muestra los resultados obtenidos en la determinación del nitrógeno en sus diferentes formas.

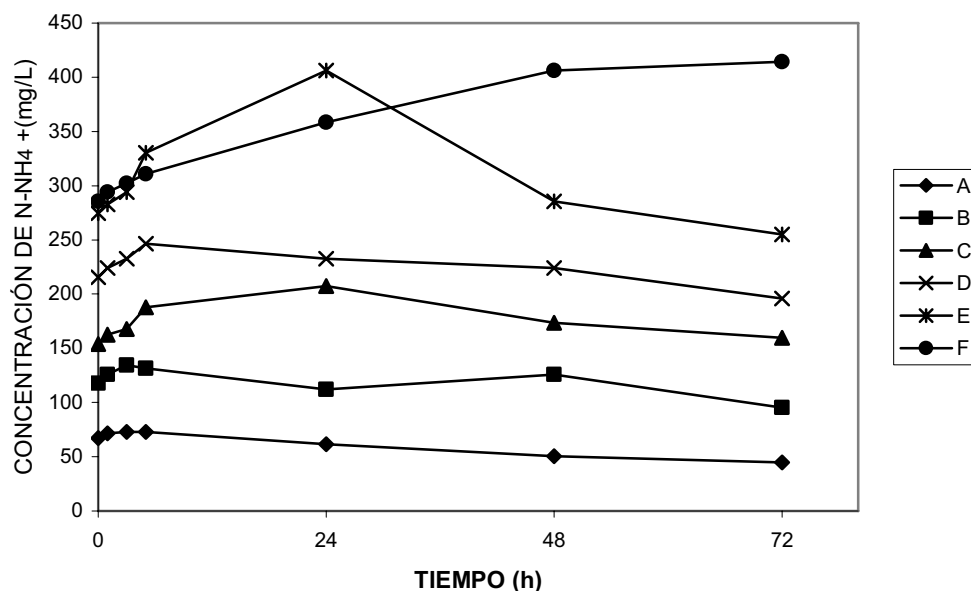


Figura 4.31 Variación de la concentración del $N-NH_4^+$ para la degradación de la DMEA, (Serie 1).

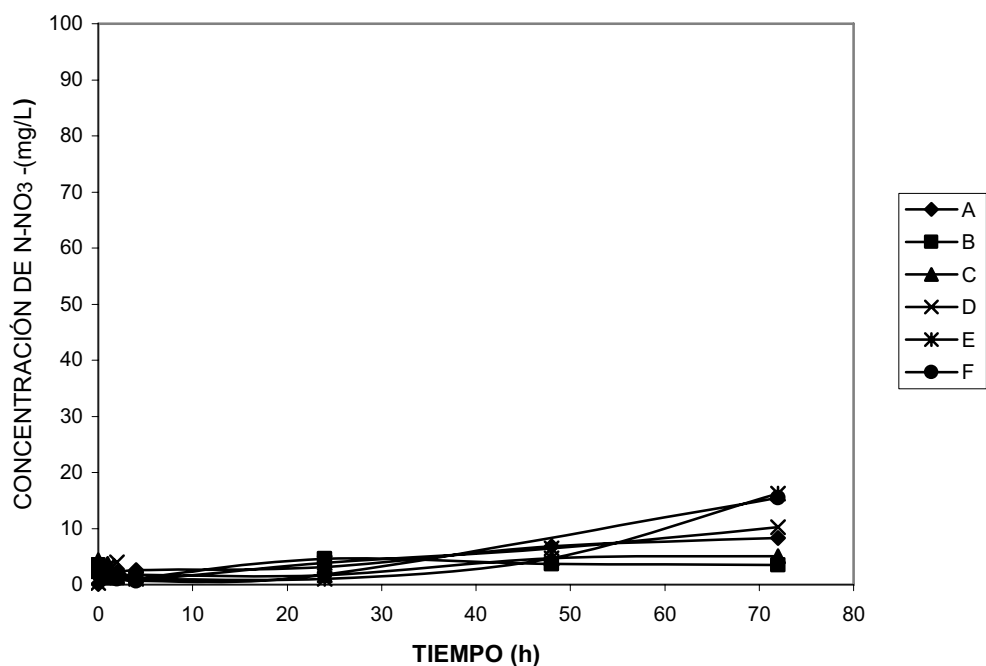


Figura 4.32 Variación de la concentración del $N-NO_3^-$ para la degradación de la DMEA, (Serie 1).

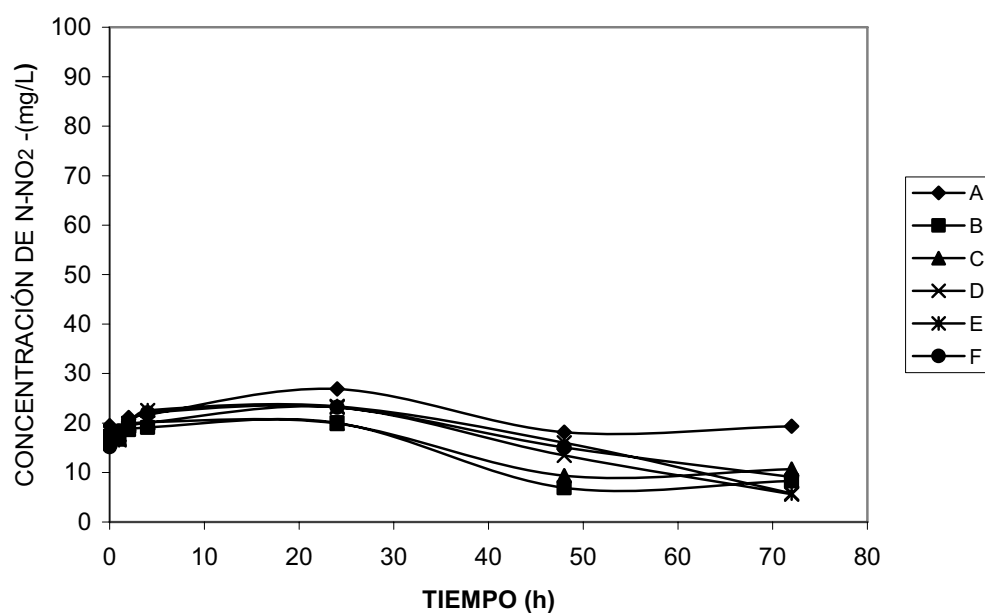


Figura 4.33 Variación de la concentración del N-NO₂⁻ para la degradación de la DMEA, (Serie 1).

Tabla 4.21 Determinación del nitrógeno en sus diferentes formas para DMEA (Serie 1), (todos los resultados están dados en mg/L).

REACTOR	TIEMPO	0	1	3	5	24	48	72
A	N-NH ₄ ⁺	67,2	71,2	72,8	72,8	61,6	50,4	44,8
	N-NO ₃ ⁻	0,13	2	2,2	2,6	3	6,7	8,3
	N-NO ₂ ⁻	19,4	18	21,1	21,6	26,8	18,1	19,32
B	N-NH ₄ ⁺	117,6	126	134,4	131,6	112	126	95,2
	N-NO ₃ ⁻	3,4	1,1	1,2	11	4,6	3,6	3,5
	N-NO ₂ ⁻	17,2	16,8	18,6	19,2	20	6,9	8,2
C	N-NH ₄ ⁺	154	162,4	19,6	22,4	30,8	50,4	36,4
	N-NO ₃ ⁻	4,3	3,6	1,5	1,7	1,6	4,6	5
	N-NO ₂ ⁻	16,3	16,7	19,7	20,1	19,93	9,3	10,7
D	N-NH ₄ ⁺	125,6	224	232,4	246,4	232,4	224	196
	N-NO ₃ ⁻	2,3	3,2	3,9	0,9	3,8	6,4	10,2
	N-NO ₂ ⁻	18,2	17,7	19,4	20	23,1	13,4	5,6
E	N-NH ₄ ⁺	274,4	284,8	294	330	406	285	254,8
	N-NO ₃ ⁻	0,2	2,5	1,3	-	1	4,6	16,2
	N-NO ₂ ⁻	16,9	16,5	19,8	22,5	23,3	16	5,8
F	N-NH ₄ ⁺	285,6	294	302,4	310,8	358,4	406	414,4
	N-NO ₃ ⁻	1,9	1,3	1	0,6	1,7	-	15,5
	N-NO ₂ ⁻	15,1	18,4	20,1	22	23,2	15	9

Los resultados obtenidos presentados en la Tabla 4.31 muestran que la cantidad inicial de $N-NH_4^+$ en los seis reactores va aumentando conforme la cantidad de sustrato aumenta. En los apartados anteriores, la concentración inicial no supera los 15 mg/L. También se observa que en esta serie es en la que mayores cantidades de $N-NH_4^+$ se obtiene en todos los reactores. Esto, porque la DMEA al realizar la cuantificación de $N-NH_4^+$, puede comportarse como el amonio cuantificado, dada su volatilidad.

La concentración de $N-NO_3^-$ en los reactores esta vez muestra valores que no rebasan los 20 mg/L. Las concentraciones de $N-NO_2^-$ no rebasan los 25 mg/L. Aunque sigue la tendencia a aumentar estas concentraciones en los seis reactores de la serie, los valores son muy bajos comparados con los apartados anteriores.

4.4.6 Degradación de DMEA, (Serie 2).

En la Tabla 4.22 se muestran las condiciones iniciales y finales de cada reactor en esta serie. En dicha tabla se presentan los valores de la DQO teórica, inicial y final así como la concentración de SSV al inicio.

La Figura 4.34 muestra la tendencia de degradación de DQO en cada uno de los reactores. La Figura 4.35 muestra la rapidez de degradación de DMEA en las primeras cinco horas de tratamiento. La Tabla 4.23 muestra las ecuaciones de la recta para cada una de las líneas de la Figura 4.35 así como los coeficientes de correlación. La Tabla 4.24 muestra los porcentajes de degradación obtenidos en cada uno de los tiempos cuantificados.

Tabla 4.22 Concentraciones iniciales y finales en los reactores biológicos para DMEA, tiempo de reacción 72 h.

Reactor	A	B	C	D	E	F
DQO teórica (mgO₂/L)	1000	2000	3000	4000	5000	6000
Tiempo de tratamiento (h)	72	72	72	72	72	72
DQO inicial DEA (mgO₂/L)	1026	2186	3134	4128	5075	6361
DQO final DEA (mgO₂/L)	0	0	0	0	0	0
Concertación de SSV al inicio (g/L)	0,63	0,6	0,58	0,72	0,7	0,69

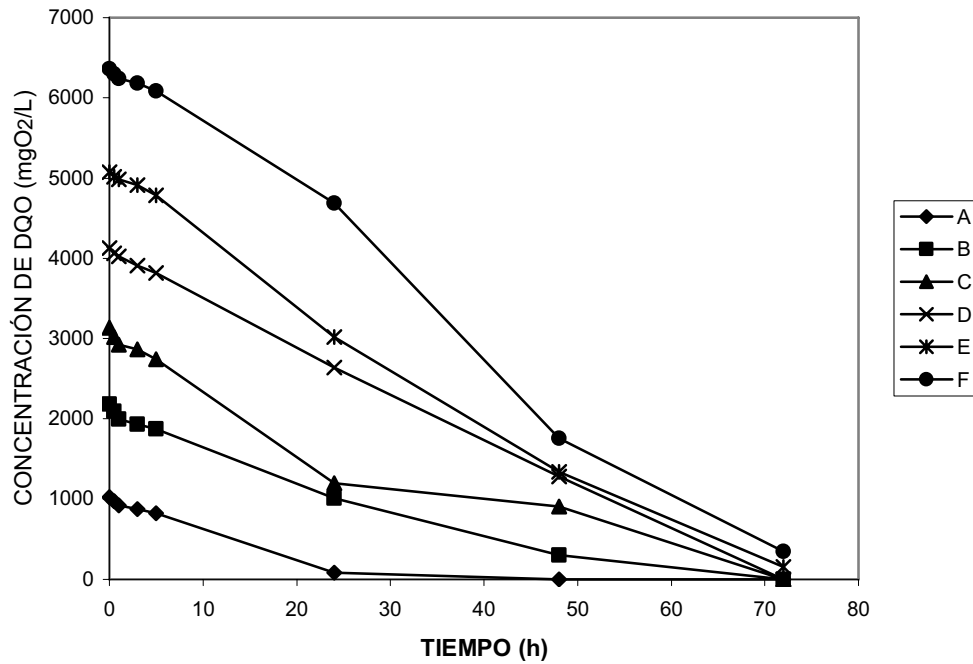


Figura 4.35 Degradación de DQO para la DMEA, (Serie 2).

Tabla 4.23 Ecuaciones de la recta y coeficientes de correlación.

Reactor	Ecuación de la recta	Coefficiente de correlación
A	$y = -36,727x + 994,38$	R2 = 0,9093
B	$y = -55,384x + 2122$	R2 = 0,8406
C	$y = -67,529x + 3065,3$	R2 = 0,8791
D	$y = -58,93x + 4100,8$	R2 = 0,9759
E	$y = -52,733x + 5054,2$	R2 = 0,9724
F	$y = -50,134x + 6328,7$	R2 = 0,9478

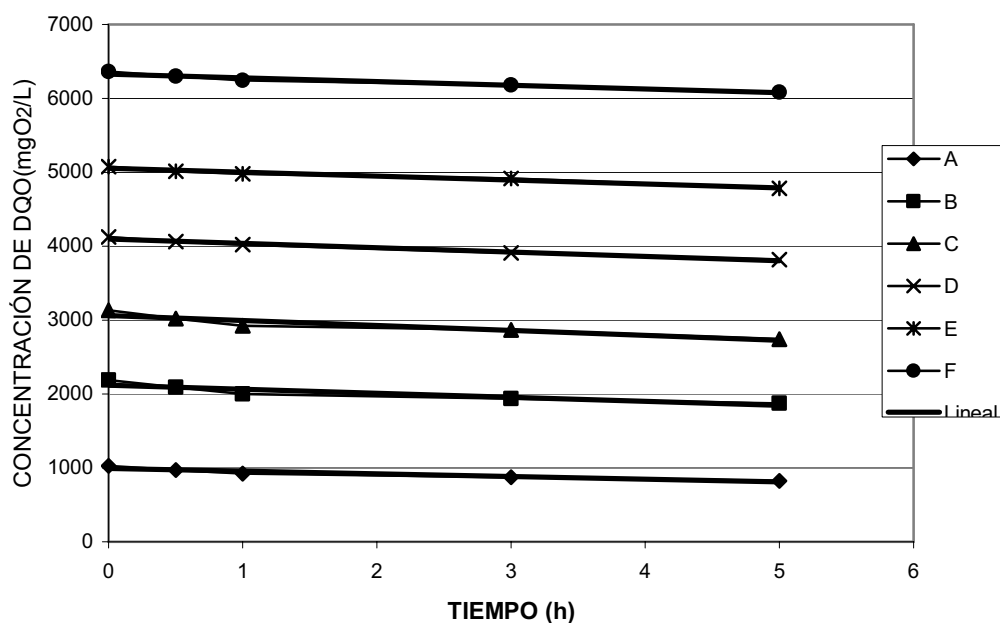


Figura 4.35 Rapidez de degradación de DMEA, (Serie 2).

Tabla 4.24 Porcentajes de remoción de DQO para el sistema de degradación de DMEA, (Serie 2).

Porcentaje de DQO eliminado en cada reactor.						
Tiempo (h)	A	B	C	D	E	F
	1026 mg/L	2186 mg/L	3134 mg/L	4128 mg/L	5075 mg/L	6361 mg/L
0.5	5,1	4,2	3,6	1,6	4,3	1,0
1	9,9	8,6	6,8	2,6	4,9	1,9
3	14,5	11,5	8,6	5,2	6,2	2,8
5	19,9	14,4	12,5	7,5	8,7	4,4
24	92,0	53,8	61,7	36,0	42,4	26,3
48	100,0	86,1	71,0	69,0	74,4	72,3
72	100,0	100,0	99,2	98,5	97,1	94,5

Con la DMEA se lograron buenos porcentajes de eliminación de DQO en el tiempo de tratamiento establecido. Estos resultados comparados con las series anteriores, no muestran cambios que señalen una degradación no satisfactoria,. El reactor A se logro una degradación total de DMEA en un tiempo de tratamiento de

48 h, similar al de los cinco apartados anteriores. En el reactor B se logró el 100% de eliminación de DMEA en 72h de tratamiento, esto comparado con la serie anterior no muestra cambios significantes, pero, en series como la MEA 1 y 2, se lograba en tiempos de tratamiento iguales a 48 h y en las series DEA 1 Y 2, para el reactor B, el tiempo fue de 48 h, Esta serie muestra que los reactores C, D, E y F no logran el 100% de degradación, como se había mostrado para los reactores C y D en la series 1 y 2 de MEA en los cuales se logró el 100% de remoción en un tiempo de tratamiento igual a 48 h, .En los reactores E y F se obtuvo el mismo comportamiento que en las cinco series anteriores, esto es, se lograron porcentajes de remoción superiores al 90%.

Las pendientes de las rectas reportadas no muestran una tendencia de aumento en su valor, como en los casos MEA Serie 1 y 2 y DEA Serie 1 y 2.

Para la cuantificación de SSV se sigue la misma técnica que en el apartado 4.4.2 ya que en el apartado 4.4.1, 4.4.3 y 4.4.5 la cuantificación de estos tuvo errores en la técnica.

La Figura 4.26 muestra la tendencia de la concentración de SSV en cada uno de los reactores en el proceso de degradación de la DEA (Serie 2).

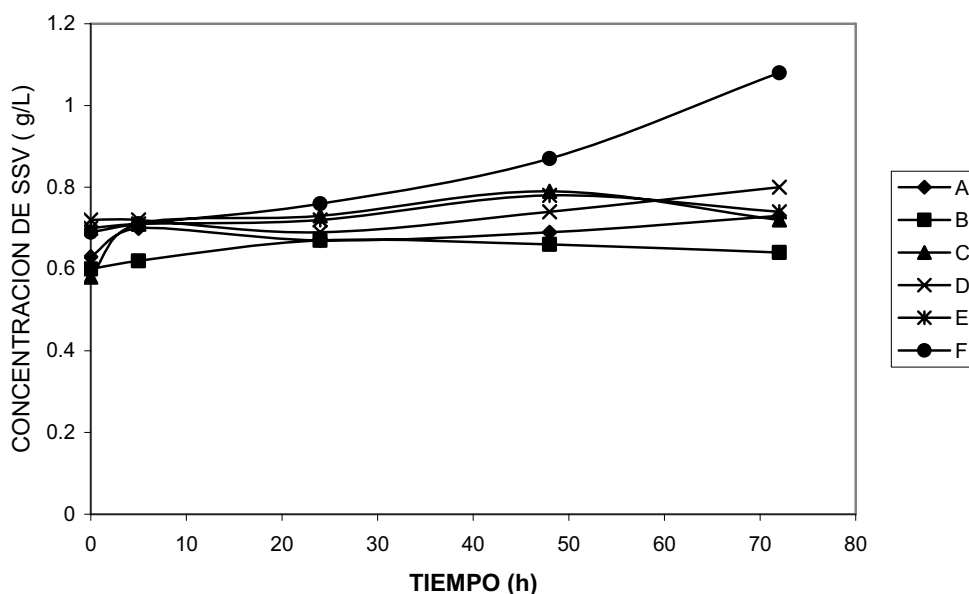


Figura 4.36 SST en cada reactor para la degradación de DMEA, (Serie 2).

Se observa, que al igual que en el apartado 4.4.2 y 4.4.4 los SSV cuantificados muestran una tendencia de crecimiento característico de sistemas por lotes, Sin embargo, esta vez el crecimiento no muestra un aumento considerable de biomasa, como en los apartados 4.4.2 y 4.4.4.

La Figura 4.37 muestra la variación del $N-NH_4^+$ con respecto al tiempo, la Figura 4.38, la variación de $N-NO_3^-$ y la Figura 4.39 la variación del $N-NO_2^-$, ambas con respecto al tiempo. La Tabla 4.25 muestra los datos obtenidos en la cuantificación de estas especies nitrogenadas.

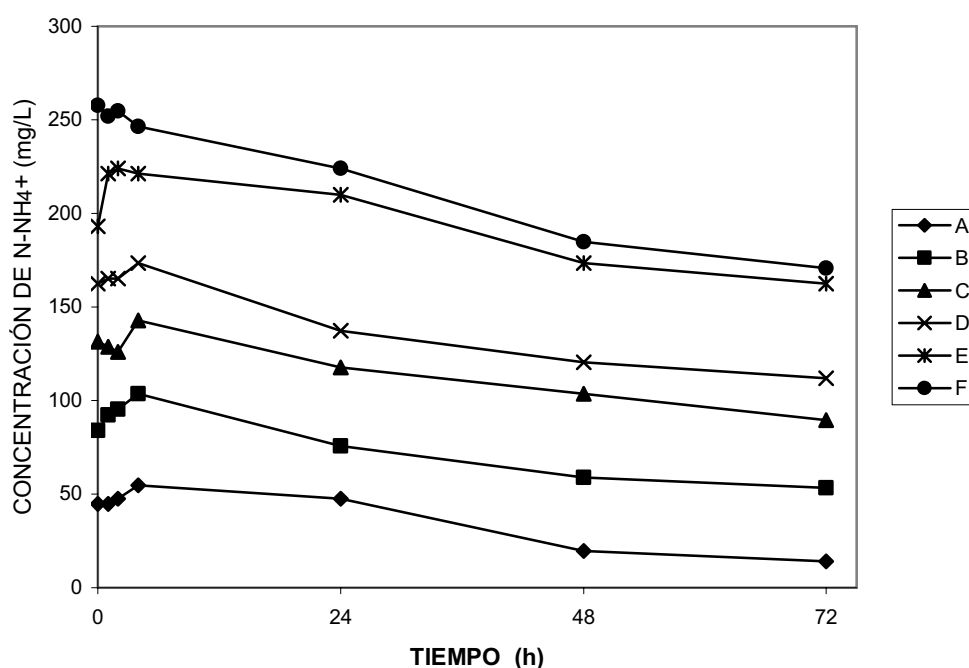


Figura 4.37 Variación de la concentración del $N-NH_4^+$ para la degradación de DMEA (Serie 2).

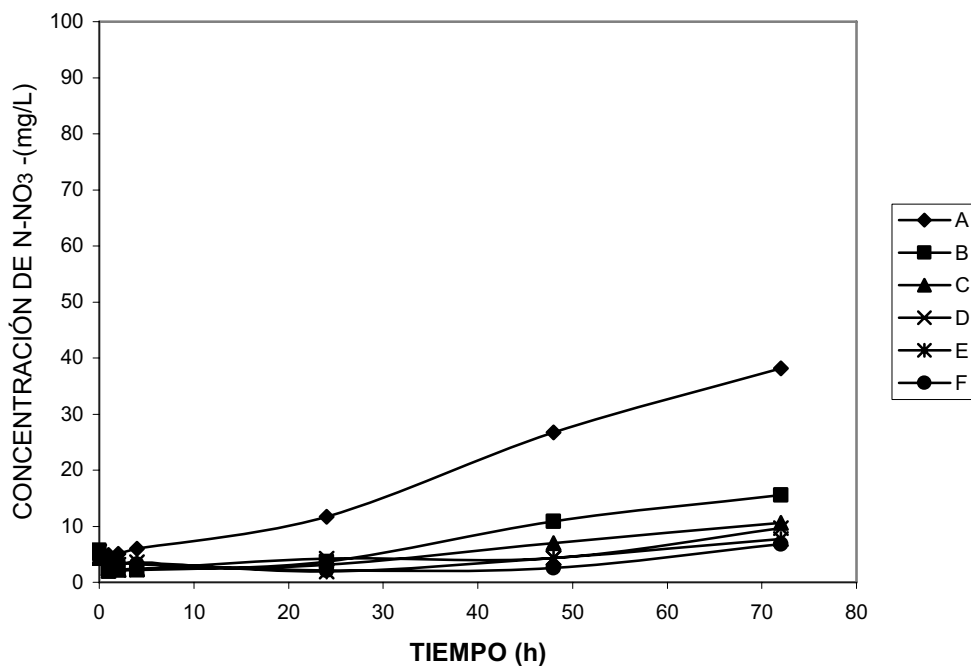


Figura 4.38 Variación de la concentración del N-NO₃⁻ para la degradación de la DMEA, (Serie 2).

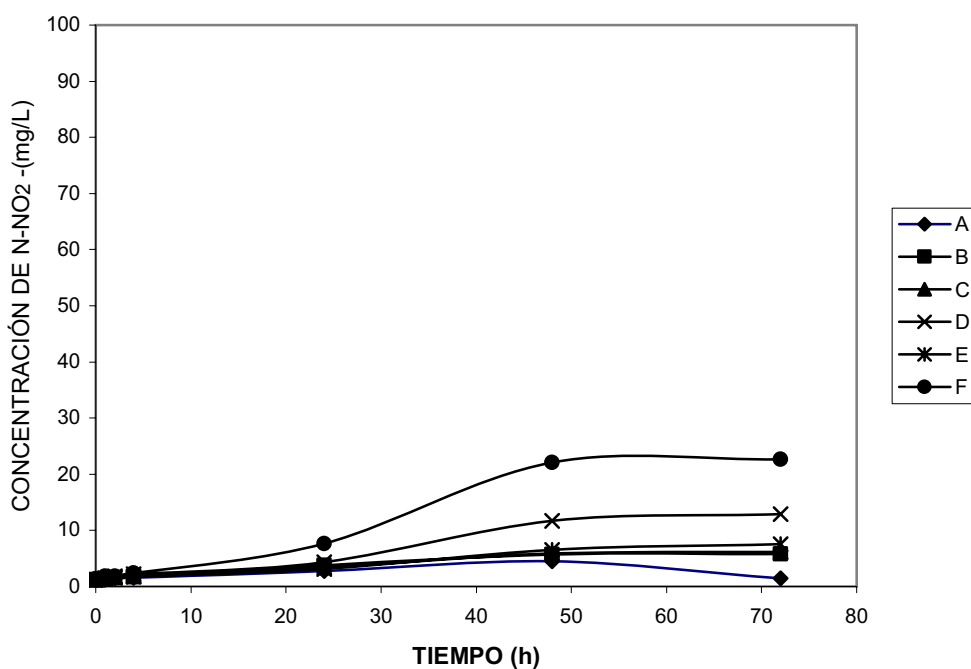


Figura 4.39 Variación de la concentración del N-NO₂⁻ para la degradación de la DMEA, (Serie 2).

Tabla 4.25 Determinación del nitrógeno en sus diferentes formas para DMEA (Serie 2), (todos los resultados están dados en mg/L).

REACTOR	TIEMPO	0	1	3	5	24	48	72
A	N-NH ₄ ⁺	44,8	44,8	47,6	54,6	47,6	19,6	14
	N-NO ₃ ⁻	4,4	4,9	5	6	11,7	26,7	38,18
	N-NO ₂ ⁻	1,1	1,1	1,4	1,5	2,7	4,4	1,5
B	N-NH ₄ ⁺	84	92,4	95,2	103,6	75,6	58,8	53,2
	N-NO ₃ ⁻	5,6	2,4	2,2	2,2	3,6	10,8	15,5
	N-NO ₂ ⁻	1,1	1,2	1,5	1,7	3,8	5,6	5,8
C	N-NH ₄ ⁺	131,6	128,8	126	142,8	117,6	103,6	89,6
	N-NO ₃ ⁻	4,3	2	2,2	2,3	3,1	6,9	10,6
	N-NO ₂ ⁻	1,2	1,4	1,6	1,7	3,3	5,9	6,1
D	N-NH ₄ ⁺	162,4	165,2	165,2	173,6	137,2	120,4	112
	N-NO ₃ ⁻	6,3	4,5	2,4	2,2	2,2	4,2	4,3
	N-NO ₂ ⁻	1,1	1,5	1,8	2,2	4,3	11,7	12,9
E	N-NH ₄ ⁺	193,2	221,2	224	221,2	210	173,6	162,4
	N-NO ₃ ⁻	5,4	2,4	3	3,6	1,9	4,3	7,7
	N-NO ₂ ⁻	1,2	1,4	1,5	1,7	3,1	6,4	7,5
F	N-NH ₄ ⁺	257,6	252	254,8	246,4	224	184,8	170,8
	N-NO ₃ ⁻	4,5	3,2	3,4	3,2	2	2,5	6,7
	N-NO ₂ ⁻	1,3	1,7	1,8	2,4	7,6	22	22,6

Se observó, que para la cuantificación de N-NH₄⁺ en esta serie, el fenómeno mostrado en la Figura 4.31 es similar al mostrado en la Figura 4.3.7, esto es, el aumento de la concentración en el N-NH₄⁺ conforme la concentración de DMEA va aumentando. El N-NO₃⁻ y N-NO₂⁻ mostró en su cuantificación cantidades menores a los 10 mg/L para el caso de N-NO₃⁻ y concentraciones menores a los 25 mg/L para el caso de nitritos. Al igual que en el apartado anterior, se puede observar que estas cantidades son menores que los reportados en las Series 1 y 2 de MEA y DEA. Observando estos fenómenos se puede decir que la DMEA produce efectos de inhibición en la fase de nitrificación. (Sung Lee ,2001)

Los apartados anteriores, muestran los resultados obtenidos de todas las pruebas realizadas para cada una de las series, cabe señalar que el orden en el que fueron presentadas no corresponde al orden de su realización. El fin que persigue esta forma de presentación es determinar que cambios se observaron entre las Series 1 y 2 además de observar de qué forma afecta la estructura de la alcanolamina a estudiar en su degradación. Las pruebas de DQO muestran que las tres alcanolaminas son biodegradables, y que en tiempos de tratamiento de 72 h permiten porcentajes de remoción satisfactorios, siendo estos mayores al 90% en casi todos los casos (solo el reactor F de la DMEA Serie 1 presenta un porcentaje de 53% removido).

4.5 Determinación de coeficientes cinéticos, (ecuación de Monod).

Monod fue el primero en investigar el efecto de la concentración del substrato sobre la rapidez de crecimiento de microorganismos en reactores por lotes. La relación entre la rapidez específica de crecimiento. La relación entre la rapidez específica de crecimiento, μ , y la concentración del substrato, S , (Figura 4.40) es una hipérbola, una curva de saturación similar a la que describe la cinética enzimática tipo Michaelis-Menten. Monod propuso una expresión, la ecuación de Monod, para describir esta curva. (Scragg, 2004)

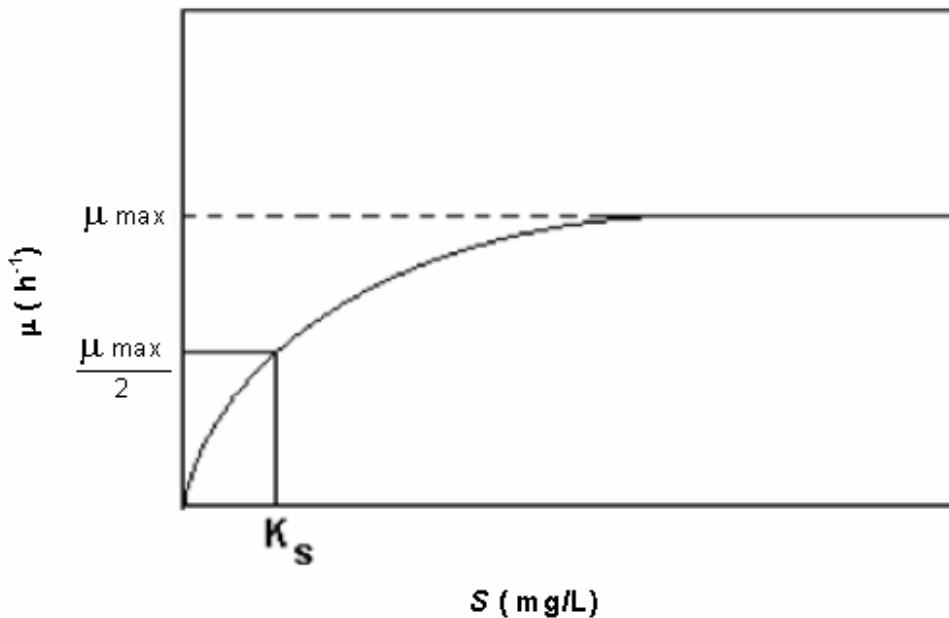


Figura 4.40 Efecto de la concentración del substrato sobre la tasa específica de crecimiento.

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_s + S} \dots\dots\dots (1)$$

Donde μ es la rapidez específica de crecimiento (h^{-1}), S es la concentración del substrato ($mg \cdot L^{-1}$). μ_{max} es la rapidez específica de crecimiento máxima y K_s es

la constante de Monod (g/d^{-1}) que representa la concentración de sustrato que produce la mitad de μ max.

Para obtener los coeficientes cinéticos de esta ecuación se tiene que:

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y} \cdot \frac{dX}{dt} \dots\dots\dots(2)$$

El crecimiento microbiano se describe por:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X - kdX \dots\dots\dots(3)$$

Donde kd (rapidez específica de muerte) en este caso será despreciado por fines prácticos ya que el crecimiento observado es un balance entre el crecimiento y la mortalidad y que las condiciones por lo general son tales que $\mu \gg kd$ este es insignificante, por lo tanto la ecuación 3 queda:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \dots\dots\dots(4)$$

Sustituyendo 4 en 2 se obtiene :

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y} \cdot \mu X \dots\dots\dots(5)$$

Donde $-\frac{dS}{dt}$ es la pendiente de la recta que se obtienen de las ecuaciones reportadas en las Tablas 4.5, 4.9, 4.12, 4.16, 4.19 y 4.23, y determinan la variación de la concentración del sustrato (S) en un intervalo de tiempo (5h) donde el comportamiento de esta variación tiene una tendencia lineal.

Y es el coeficiente de producción bacterial máximo, definido como la relación de la masa de células formadas en comparación al sustrato consumido. Este factor varia dependiendo del patrón metabólico usado en el proceso de conversión, Para las reacciones aerobias, los valores típicos de este coeficiente van de 0.4 a 0.8 kg. de biomasa sobre kg. de sustrato consumido. El valor utilizado para la obtención de los coeficientes cinéticos en esta tesis es de 0.65 ya que es el que más se apega al tipo de cinética observada en los experimentos del presente trabajo. (Marazioti, 2003).

Si $Y = 0.65$ y despejando μ de 5 se tiene que:

$$\mu = -\frac{\frac{dS}{dt} \cdot 0.65}{X} \dots\dots\dots(6)$$

Una gráfica de $1/\mu$ vs $1/S$ produce una línea recta con pendiente K_s/μ_{max} y cuya abscisa al origen es $-1/K_s$, y la ordenada al origen es $1/\mu_{max}$ (Figura 4.41)

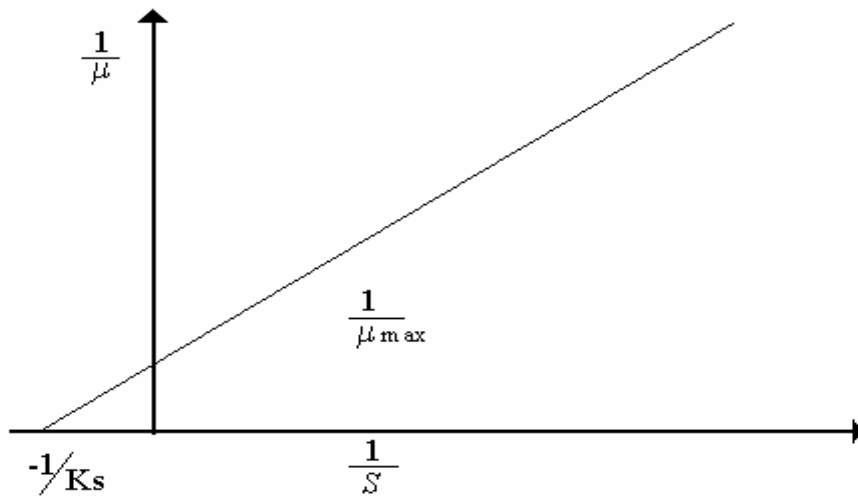


Figura 4.41 Gráfica doble recíproca de $1/\mu$ vs. $1/S$

Para representar la forma en la que se obtuvieron los Coeficientes cinéticos, se pone como ejemplo los resultados obtenidos para la MEA Serie 1, los resultados de las demás pruebas realizadas se encuentran en el Anexo A4. La Tabla 4.26 muestra los valores de $-\frac{dS}{dt}$, S , X y μ calculadas para esta serie.

Tabla 4.26 Valores de $-\frac{dS}{dt}$, S , X y μ

$-\frac{dS}{dt}$ [(mg DQO/L)/h]	S [mg DQO/L]	X [mg /L]	μ [h ⁻¹]
70.372	976	820	0.05578268
129.69	1893	940	0.08967926
218.62	2853	960	0.14802396
263.41	3300	880	0.1945642
322.62	5385	870	0.24103793
255.13	5754	940	0.17641968

La Figura 4.42 muestra la gráfica del doble recíproco de $1/\mu$ vs. $1/S$ para la MEA Serie 1.

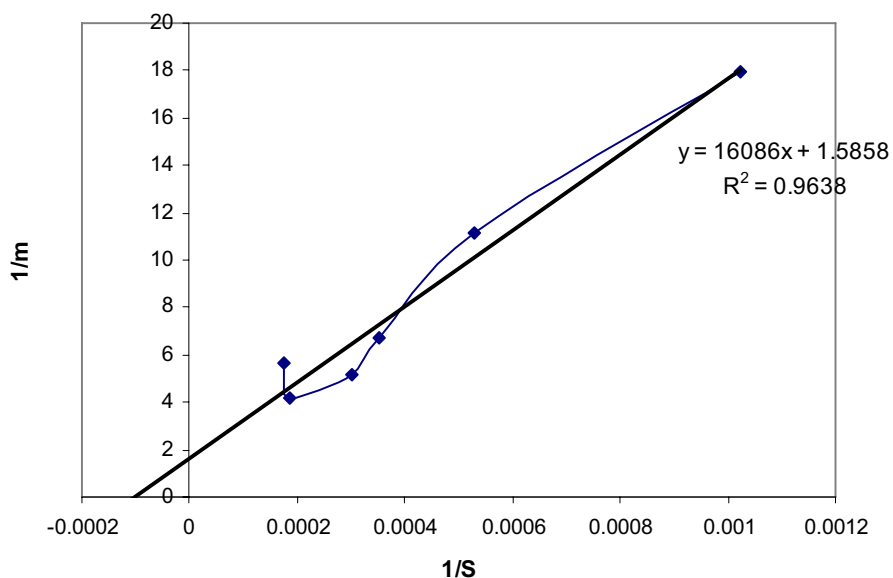


Figura 4.42 Gráfica del doble recíproco de $1/\mu$ vs. $1/S$ para la MEA Serie 1.

De esta gráfica se obtienen los valores de K_s y μ_{max} . Para el valor de K_s , la ecuación de la recta se tiene que resolver para un valor de $y=0$. a este valor obtenido se tiene que obtener su inversa. Para obtener μ_{max} se obtiene mediante la inversa de la pendiente de la ecuación de la recta.

Estos y los valores obtenidos para las seis series realizadas se muestran en la Tabla 4.27.

Tabla 4.27 Valores de K_s y μ_{max}

	K_s (mg/L)	μ_{max} (h^{-1})
MEA Serie 1	10143.7	0.63
MEA Serie 2	13694.2	0.79
DEA Serie 1	13039.2	0.65
DEA Serie 2	19431.9	0.67
DMEA Serie 1	2084.6	0.42
DMEA Serie 2	6791.18	0.61

CAPITULO 5. CONCLUSIONES.

Las aminas gastadas provenientes de los procesos de endulzamiento de gas natural representan una grave fuente de contaminación por las altas concentraciones de DQO (>3000 mg/L), de nitrógeno total (>200 mg/L) y de sulfuros (>10 mg/L) que infieren a las aguas residuales donde están contenidas. En este trabajo se realizaron experimentos de degradación biológica aerobia 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 MEA, DEA Y DMEA superiores a 7000 mg/L, en términos de DQO, puede causar efectos inhibitorios a la degradación de ésta. A concentraciones inferiores al valor antes mencionado, la estructura de las alcanolaminas no representa un factor limitante en la degradación, esto se sabe por las pruebas realizadas y los porcentajes de remoción obtenidos. Con las pruebas realizadas por lotes se demostró que la rapidez de degradación de las aminas es función de la estructura molecular. El orden de rapidez de degradación fue el siguiente MEA>DEA>DMEA. A concentraciones inferiores a 3000 mg/L, las tres aminas evaluadas se degradaron completamente a un tiempo de reacción 72 h.

En todos los experimentos de biodegradación de aminas, se verificó que se llevara a cabo el proceso de nitrificación. Se midió la concentración de NH_4^+ , NO_2^- y NO_3^- en cada experimento. Se encontró un claro aumento de la concentración de NH_4^+ debido a la descomposición de las aminas y a un correspondiente aumento de NO_3^- y NO_2^- , siendo está última especie la que presentaba mayor concentración en la gran parte de los experimentos realizados debido a procesos de inhibición bacterial.

La nitrificación de las aminas se ve principalmente afectada por la formación de amonio (NH_4^+) y nitritos (NO_2^-) en el medio. La inhibición por amonio de las bacterias está causada por la forma no ionizada del compuesto, es decir, por amoniaco (NH_3). Se observó que la inhibición se inicia con una concentración de 20 mg/L NH_4^+ y es total con 150 mg/L NH_4^+ . Se observó a que la inhibición generada por nitratos se inicia con una concentración de 15mg/L NO_2^- , haciéndose total en concentraciones que superan los 70 mg/L de NO_2^- .

Los coeficientes cinéticos obtenidos para las tres diferentes aminas fueron; MEA: $K_s = 13694.2$ (mg/L), $\mu_{\text{max}} = 0.63$ (h⁻¹). DEA : $K_s = 13039.2$ (mg/L) , $\mu_{\text{max}} = 0.65$ (h⁻¹). DMEA: $K_s = 6791.18$ (mg/L), $\mu_{\text{max}} = 0.61$ (h⁻¹). Estos resultados muestran tendencias similares a los reportados por Marazioti (2003).

CAPITULO 6. BIBLIOGRAFIA.

- Aiba S., Humprey A.E. and Millis N.F.(1973).*Biochemical Engineering*.Academic, pp 158-163.
- Bailey J.E. and Ollis D.F, (1986). *Biochemical Engineering Fundamentals*. Mc Graw-Hill Book Company. pp273-278
- Carrera Muyo Julián. (2000). Eliminación biológica de Nitrógeno en un efluente con alta carga Memoria para optar al grado de Doctor. Universitat Autònoma de Barcelona. Barcelona, España.
- Cervantes-Carrillo Francisco, Pérez Jaime Y Gómez Jorge. (2000). Avances en la Eliminación Biológica del Nitrógeno de las Aguas Residuales. Revista Latinoamericana de Microbiología, **42**, pp:73-82.
- Chandran Kartik,. Smets Barth F , (2001). Estimating biomass yield coefficients for autotrophic ammonia and nitrite oxidation from batch respirograms. Wat. Res. **35**, No. 13, pp. 3153–3156.
- Chávez Pérez, Ernesto. (1980). Análisis de los procesos de endulzamiento de gas natural. UNAM. Facultad de Química. pp. 170
- Demmers A. (2002). Amine solvent analysis and solvent degradation. Shell global solutions . California U.S.A,
- Doménech Xavier, Jardim Wilson F. y Litter Marta I., (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. CONICET, Buenos Aires Argentina.
- EPA 832-F-99-073. (1999). “Folleto Informativo de Tecnología de aguas residuales. Reactores Secuenciales por tandas”. United States Enviromental Protection Agency.
- EPA 832-F-99-073. (1999). “Folleto Informativo de Tecnología de aguas residuales. Reactores Secuenciales por tandas”. United States Enviromental Protection Agency.
- Estrada Alarcón J. (2004). Estudio General sobre la formación de espuma y tensión interfacial para el proceso de Endulzamiento de Gas Natural. Tesis profesional en *Ingeniería Química con área en Ingeniería de Procesos*. Universidad de las Américas, Cholula, Puebla, México.
- Fürhacker M., Pressl A., Hallabais R.(2003). Aerobic biodegradability of methyldiethanolamine (MDEA) used in natural gas sweetening plants in batch tests and continuous flow experiments. Chemosphere, **52**, pp:1743–1748.
- Gutierrez Mendoza N. (2005)
- Holman J.B., Wareham D.G. (2005). COD, ammonia and dissolved oxygen time profiles in the simultaneous nitrification/denitrification process. *Biochemical Engineering Journal*, **22**, pp.125–133.
- Kaminskia,b M.,*,Jastrzebskib D , Przyjaznyd D, Kartanowiczb R. (2002). Determination of the amount of wash amines and ammonium ion in desulfurization products of process gases and results of related studies. *Journal of Chromatography A*, **947** pp. 217–225

-
- Maddox R. R. (1974), Gas And Liquid Sweetening, 2nd Ed. Campbell Petroleum Series, Norman, OK.
 - Mandal B. P., Guha M., Biswas A. K., Bandyopadhyay S. S., (2001). Removal of carbon dioxide by absorption in mixed amines: modelling of absorption in aqueous MDEA=MEA and AMP=MEA solutions. Chemical Engineering Science, **56**, pp: 6217–6224.
 - Marazioti C., Kornaros M, Lyberatos G. (2003). Kinetic modeling of a mixed culture of Pseudomonas Denitrificans and Bacillus subtilis under aerobic and anoxic operating conditions. Water Research ,**37**, pp. 1239–1251.
 - Marin Zarate, Fausto (2003).Tecnologías de depuración y de eliminación de aminas gastadas provenientes de los procesos de endulzamiento de gas natural. UNAM. Facultad de Química, Tesis de licenciatura en ingeniería química.
 - Martínez R.E (2000).”Criterios de diseño y operación para endulzadoras de gas a base de aminas”. UNAM. Facultad de Química, Tesis de licenciatura en ingeniería química.
 - Metcalf y Eddy (1996). “Ingeniería de aguas residuales (tratamiento, vertido y reutilización)”, Tercera edicion. Ed McGraw-Hill, México D.F
 - Moser A. (1981).Bioprocess Technology . Kinetics and reactors. Editorial Springer –Verlag, New York Wieng. New York.
 - Pala A., Bölükbas Ö. (2005). Evaluation of kinetic parameters for biological CNP removal from a municipal wastewater through batch tests. Process Biochemistry, **40**, pp.629–635.
 - Patureau D. , Bernet N., Bouchez T., Dabert P., Delgenes J.P., Moletta R.(1998) Biological nitrogen removal in a single aerobic reactor by association of a nitrifying ecosystem to an aerobic denitrifier, Microórgula aerodenitrificans. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, **5**, .435–439.
 - Patureau D., Helloin E. , Rustrianm E., Bouchez T.,Delgenesm J.(2001). Combined phosphate and nitrogen removal in a sequencing batch reactor using the aerobic denitrifier, microvirgula aerodenitrificans. Wat. Res. **35**, No. 1, pp. 189-197.
 - Scragg A. (2004). Biotecnología para ingenieros. Sistemas biológicos en procesos tecnológicos. Editorial Limusa SA. De CV, México D. F. pp 191-223.
 - Sung Lee Dae, Jeon Che Ok and Moon Park Jong. (2001). Biological nitrogen removal with enhanced phosphate uptake in a sequencing batch reactor using single sludge system. Wat. Res. **35**, No. 16, pp. 3968–3976.
 - Surampalli Rao Y., Tygi R.D, Scheible O. Kaf. (1997) Nitrification, denitrification an phosphorus removal in sequential batch reactors. Bioresource Technology, **61**, pp:151-157.
 - 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.
 - The Dow Chemical Company.Alkyl Alkanolamines. Midland, Michigan, U.S.A, 2003.

- Valdez E. (2003). Ingeniería de Sistemas de tratamiento y disposición de aguas residuales. Fundación ICA, A.C. México D.F.
- Whichard D. (2001). Nitrogen removal from dairy manure wastewater using sequencing batch reactors. Thesis for the degree for of master of science. Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, VA
- Xiao Jimmy, Li Chih-Wei, Li Meng-Hui.(2000). Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol+monoethanolamine. Chemical Engineering Science, **55** , 161-175.
- APHA, AWWA y WPCF, (1992) Métodos normalizados para el análisis de agua potable y residual. Ed. Díaz de los Santos, España.
- Treybal. R. E “Operaciones con transferencia de masa”. Ed. Mc. Graw Hill, 1980.
- MERCK & CO., Inc., (2004) THE MERCK INDEX ,MERCK & CO., Inc. Rahway, N.J. Estados unidos de América.

Consultas realizadas en Internet

- www.se.gob.mx
- www.imp.mx
- N.J.D.H.S.S.NEW JERSEY DEPARTMENT OF HEALTH AND SENIOR SERVICES <http://www.state.nj.us/health/eoh/rtkweb/>
- The Natco Group www.natcogroup.com.

ANEXOS.

MÉTODOS ANALÍTICOS.

Demanda Química de Oxígeno, (DQO, MERCK).

Colocar en la celda según lo establecido en la Tabla A1 los mL de la solución A, y los mL de la solución B, según el intervalo de DQO a medir. Agitar por medio de balanceo.

Añadir con pipeta los mL de muestra cuidadosamente en la cubeta, según lo establecido en la Tabla A1 cerrar firmemente con tapa roscada y agitar vigorosamente

Calentar la cubeta de reacción durante 2 horas a 148° C usando el termorreactor.

Después de enfriar durante unos 10 minutos, agitar otra vez la cubeta por balanceo.

Dejar enfriar hasta temperatura ambiente.

Colocar la cubeta en el compartimiento para cubetas del sistema spectroquant, el cual proporcionará la lectura directa del DQO al introducir el número de sistema reportado en la Tabla A1 .

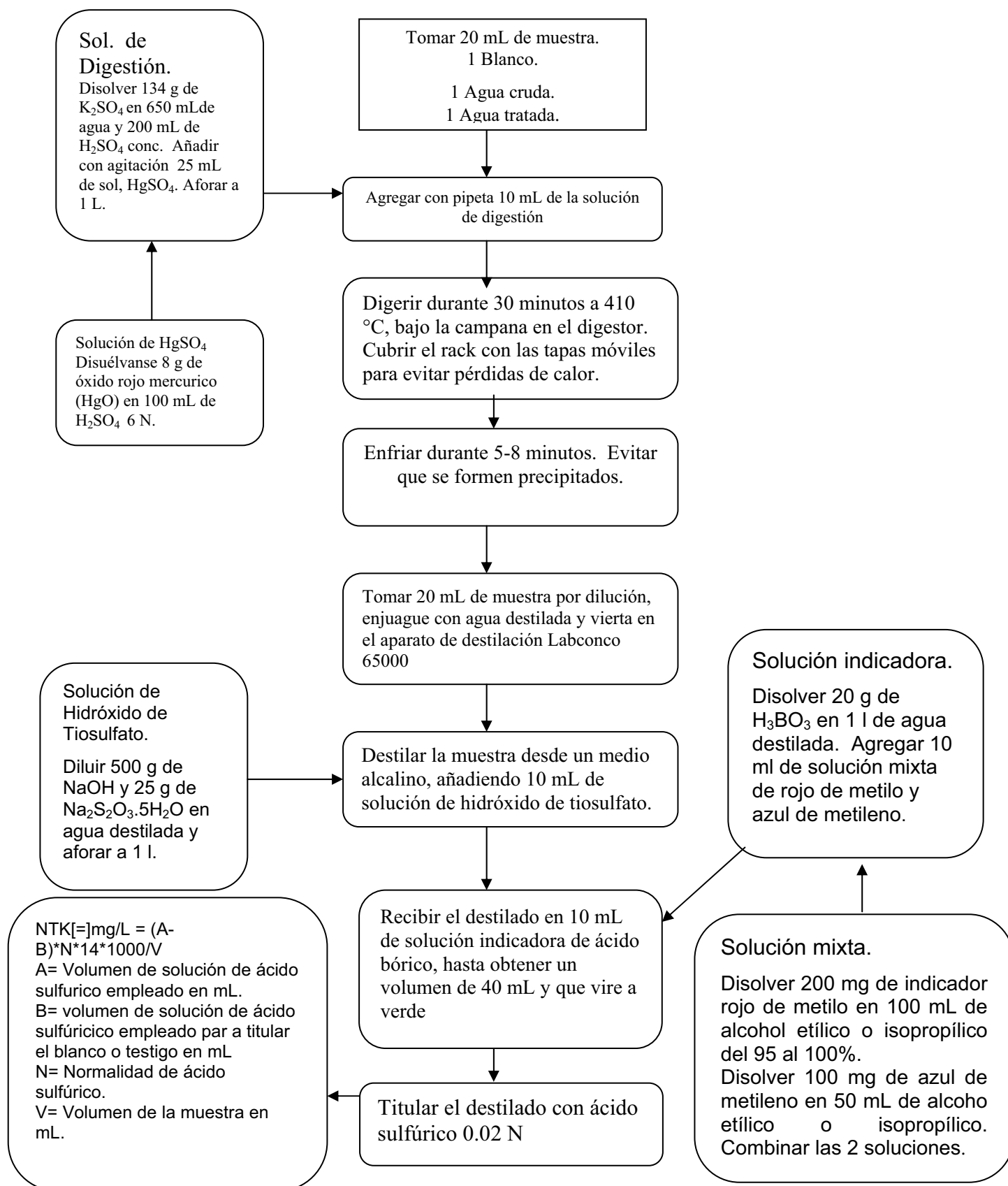
Tabla A1.

Re

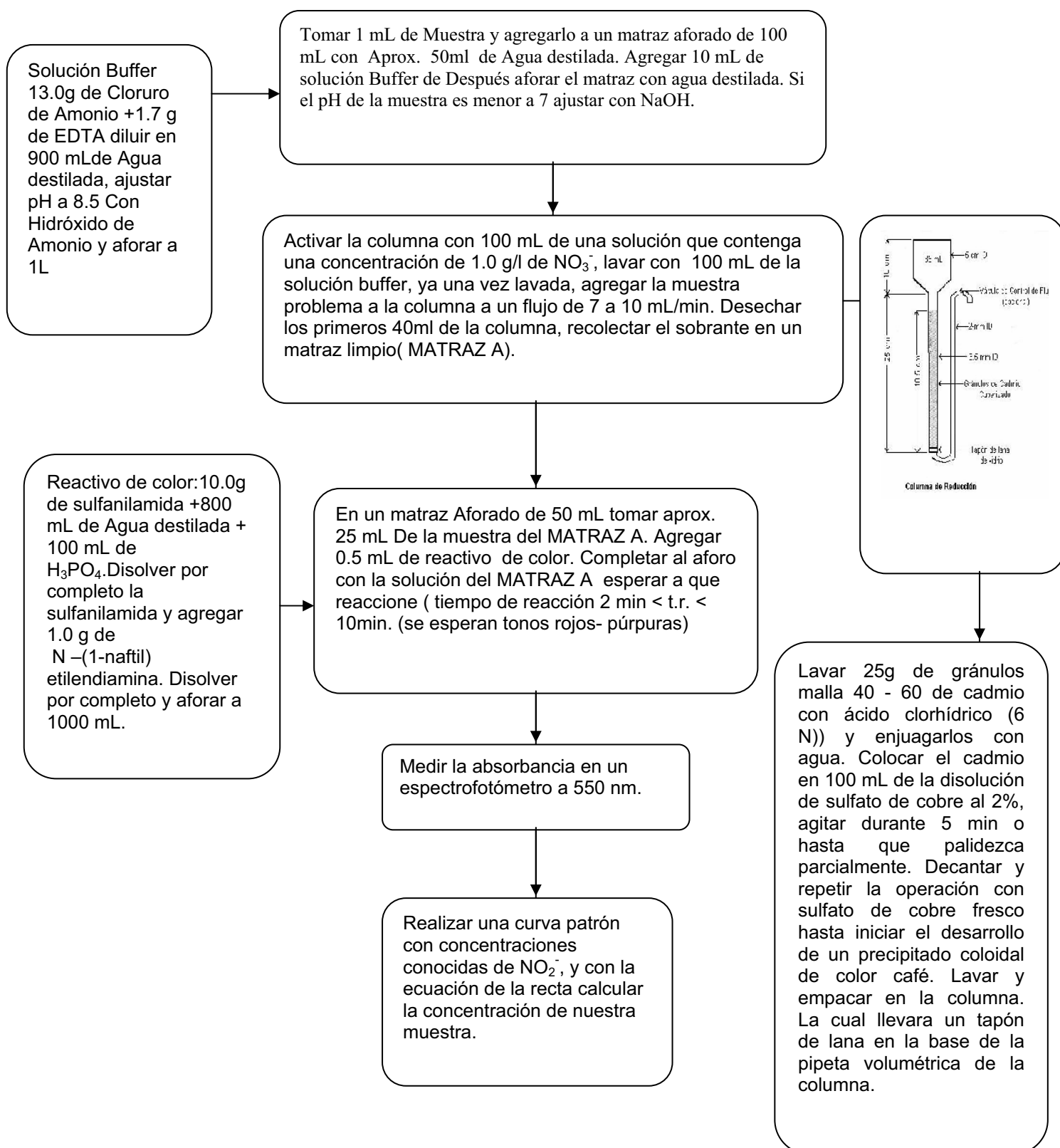
muestras en las

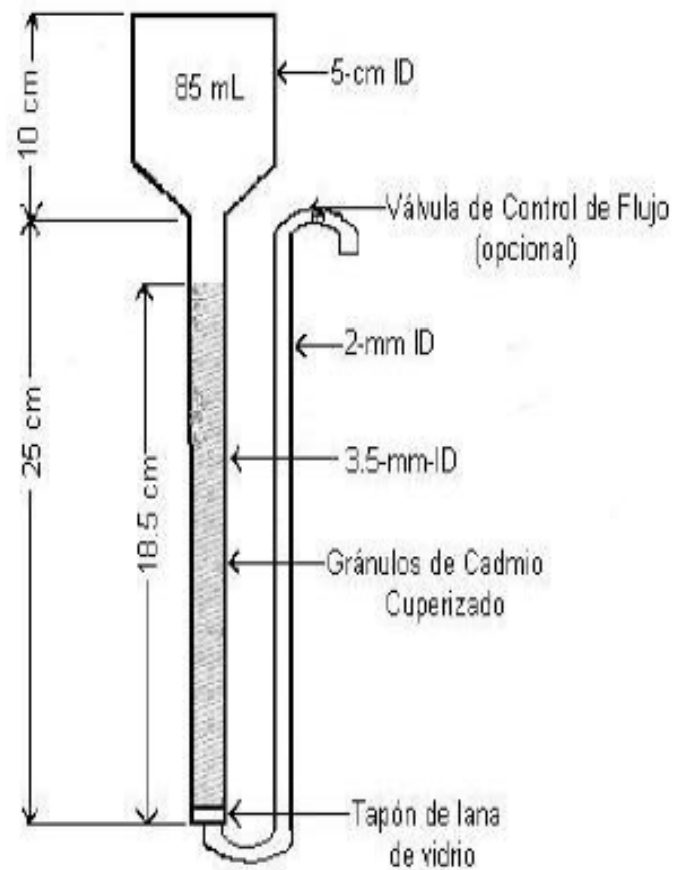
Prueba	14540	14541	14555
Número de la solución A	14538	14538	14679
Volumen de solución A	0.3 mL	0.3 mL	2.2 mL
	+	+	+
Número de la solución B	14682	14539	14680
Volumen de solución B	2.85 mL	2.3 mL	1.8 mL
	+	+	+
Volumen de la muestra a mezclar	3 mL	3 mL	1 mL
Rango de medición	10 -150 mg/ L DQO	100 -1500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

Nitrógeno total y amoniacal (N-NH_4^+), (NMX-AA-026-SCFI-2001).



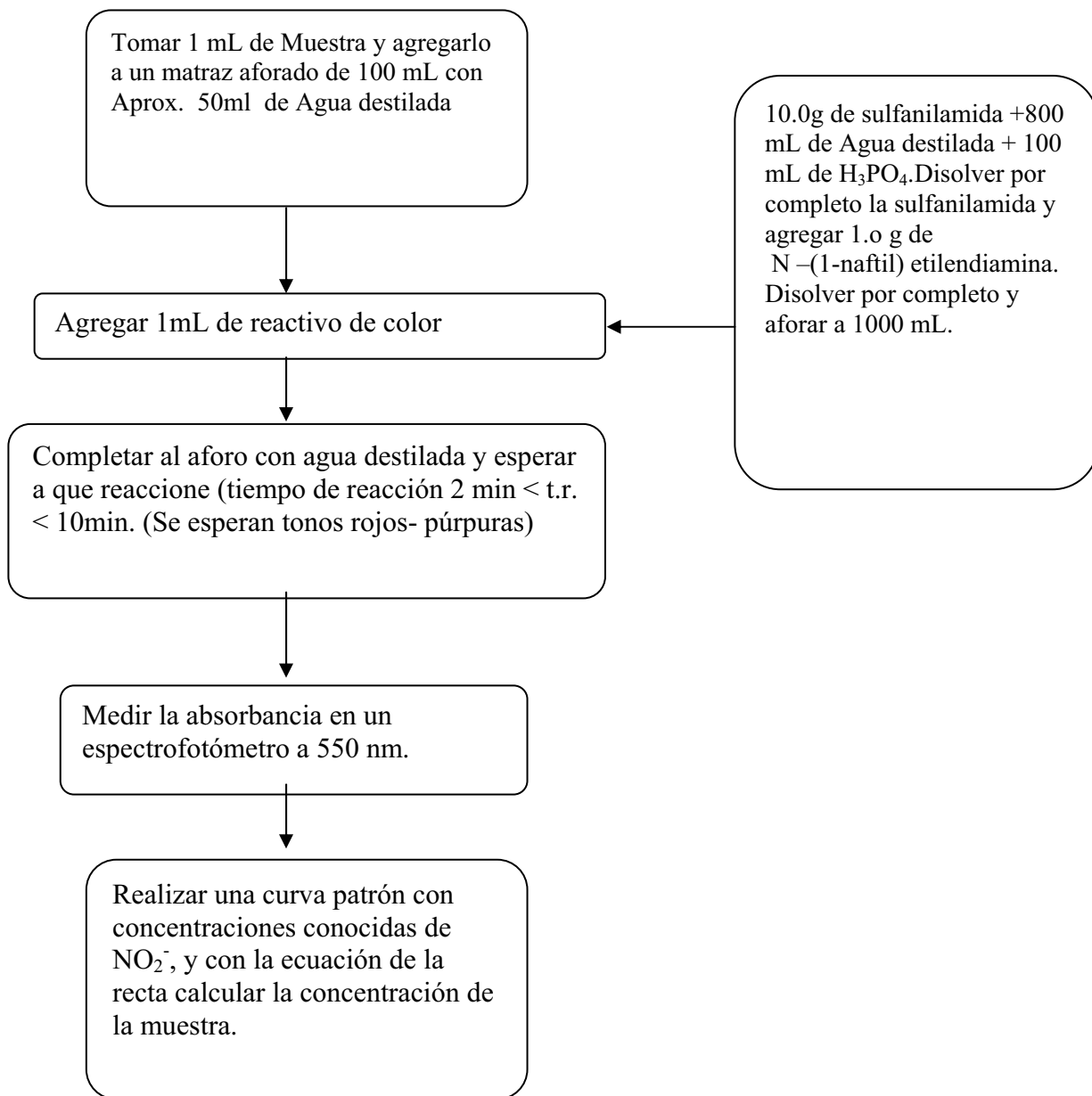
Determinación de nitratos (NO_3^-) (NMX-AA-079-SCFI-2001).

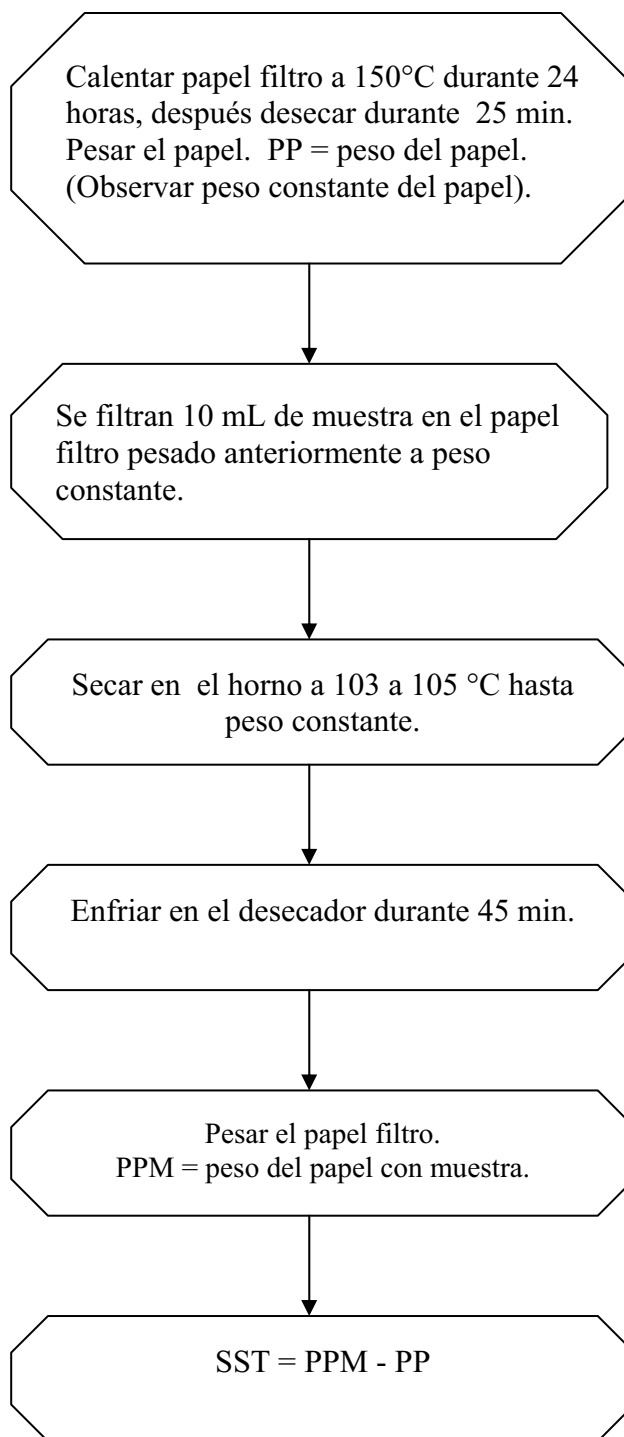




Columna de Reducción

Diagrama de columna de reducción.

Determinación de Nitritos. (NOM-AA-99-1987).**Sólidos en suspensión totales (NMX-AA-034-SCFI-2001).**

**Sólidos en suspensión volátiles. (NMX-AA-034-SCFI-2001)**

El papel filtro con muestra de SST se coloca en una mufla a 450 -500 ° C (intervalos diferentes a este pueden ocasionar errores en las determinaciones) por 20 minutos.

Curvas patrón realizadas para la determinación de nitratos y nitritos.

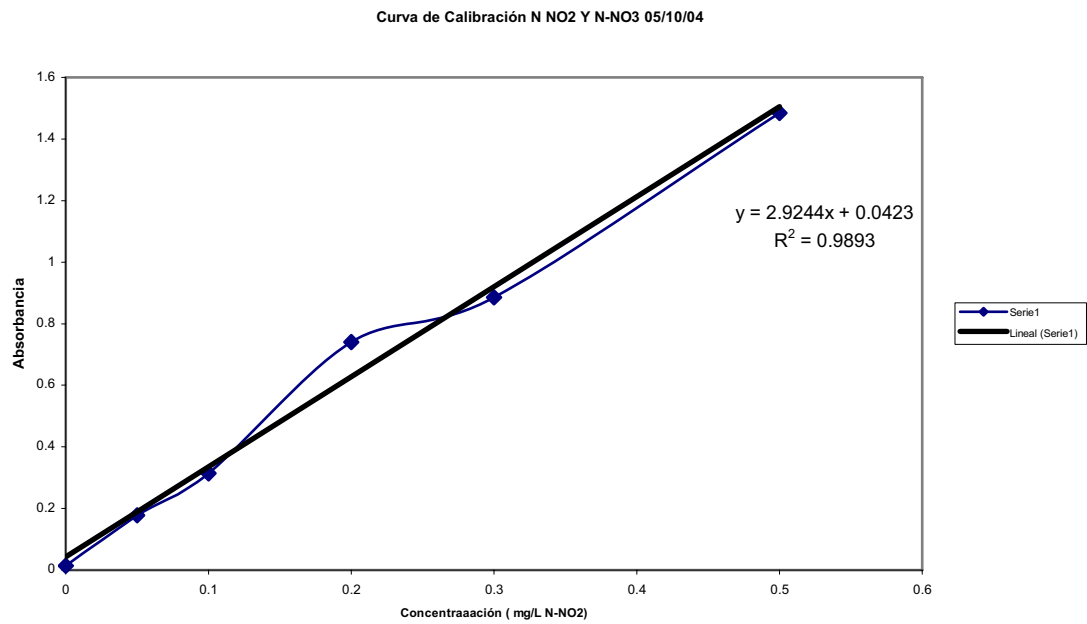


Figura A1. Curva de referencia para la cuantificación de nitratos .

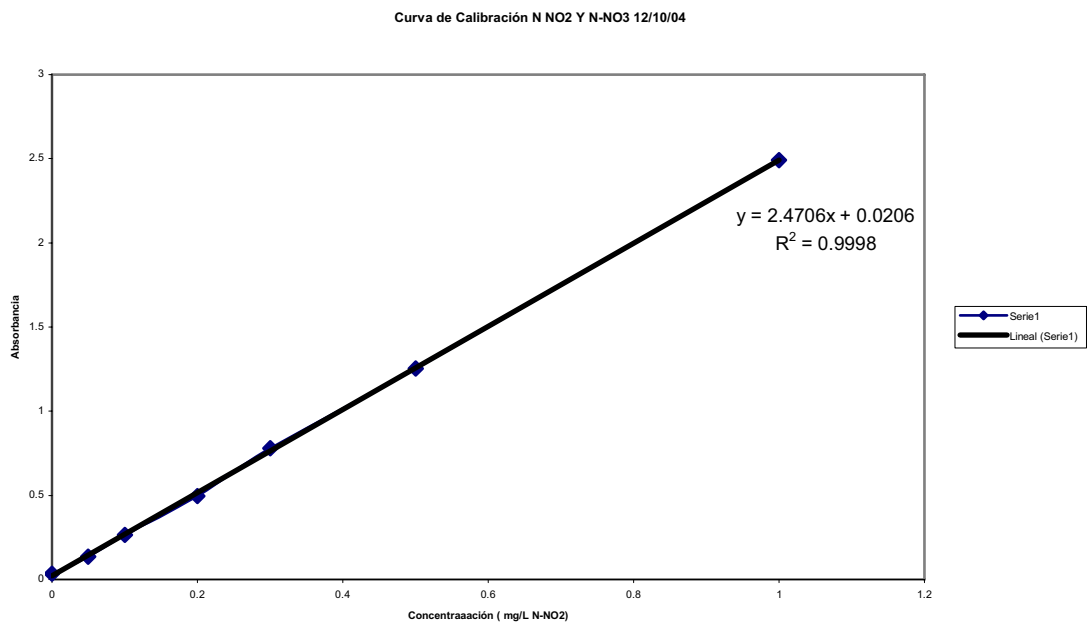


Figura A2. Curva de referencia para la cuantificación de nitratos

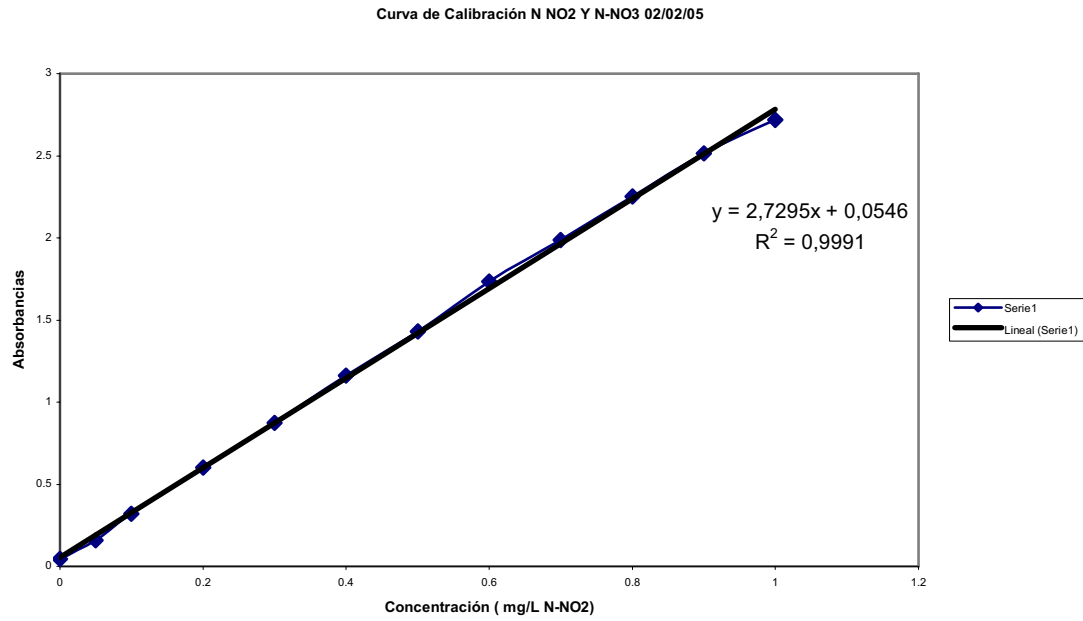


Figura A3. Curva de referencia para la cuantificación de nitratos realizada

Reporte de resultados para los coeficientes de Monod.

Tabla A2. Valores de $-\frac{dS}{dt}$, S, X y μ (MEA Serie 1)

$-\frac{dS}{dt}$ [(mg DQO/L)/h]	S [mg DQO/L]	X [mg /L]	μ [h ⁻¹]
70.372	976	820	0.055
129.69	1893	940	0.089
218.62	2853	960	0.148
263.41	3300	880	0.194
322.62	5385	870	0.241
255.13	5754	940	0.176

Tabla A3. Valores de $-\frac{dS}{dt}$, S, X y μ (MEA Serie 2)

$-\frac{dS}{dt}$ [(mg DQO/L)/h]	S [mg DQO/L]	X [mg /L]	μ [h ⁻¹]
55.953	1038	750	0.048
92.359	2090	790	0.075
118.2	2837.5	810	0.094
178.91	4087.5	920	0.126
192.38	5483	920	0.135
112.1	6066	1060	0.068

Tabla A4. Valores de $-\frac{dS}{dt}$, S, X y μ (DEA Serie 1)

$-\frac{dS}{dt}$ [(mg DQO/L)/h]	S [mg DQO/L]	X [mg /L]	μ [h ⁻¹]
57.378	1226	520	0.071
43.116	2286	570	0.049
296.2	2750	600	0.320
152.97	3235	590	0.168
434.5	5500	650	0.434
297.1	5500	670	0.288

Tabla A5. de $-\frac{dS}{dt}$, S, X y μ (DEA Serie 2)

$-\frac{dS}{dt}$ [(mg DQO/L)/h]	S [mg DQO/L]	X [mg /L]	μ [h ⁻¹]
56.122	1098	470	0.077
61.93	2084	570	0.071
101.17	2986	630	0.104
112.67	4240	540	0.135
145.83	5304	470	0.201
146.88	6078	510	0.187

Tabla A6. Valores de $-\frac{dS}{dt}$, S, X y μ (DMEA Serie 1)

$-\frac{dS}{dt}$ [(mg DQO/L)/h]	S [mg DQO/L]	X [mg /L]	μ [h ⁻¹]
93.6	1044	450	0.135
163.45	1640	400	0.265
83.76	3328	460	0.118
344.25	3870	580	0.385
432.5	5240	510	0.551
297.1	7290	460	0.419

Tabla A7. Valores de $-\frac{dS}{dt}$, S, X y μ (DMEA Serie 2)

$-\frac{dS}{dt}$ [(mg DQO/L)/h]	S [mg DQO/L]	X [mg /L]	μ [h ⁻¹]
36.727	1026	700	0.034
55.384	2186	620	0.058
67.529	3134	710	0.061
58.93	4128	720	0.053
52.733	5075	710	0.048
50.134	6361	710	0.045

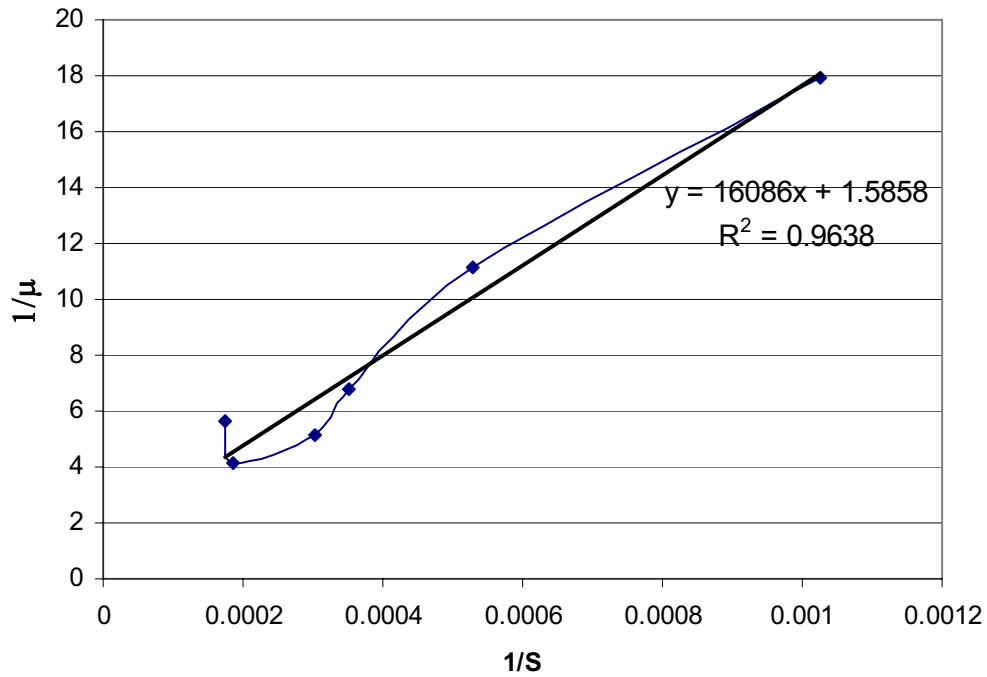


Figura A4. Gráfica del doble recíproco de $1/\mu$ vs. $1/S$ para la MEA Serie 1

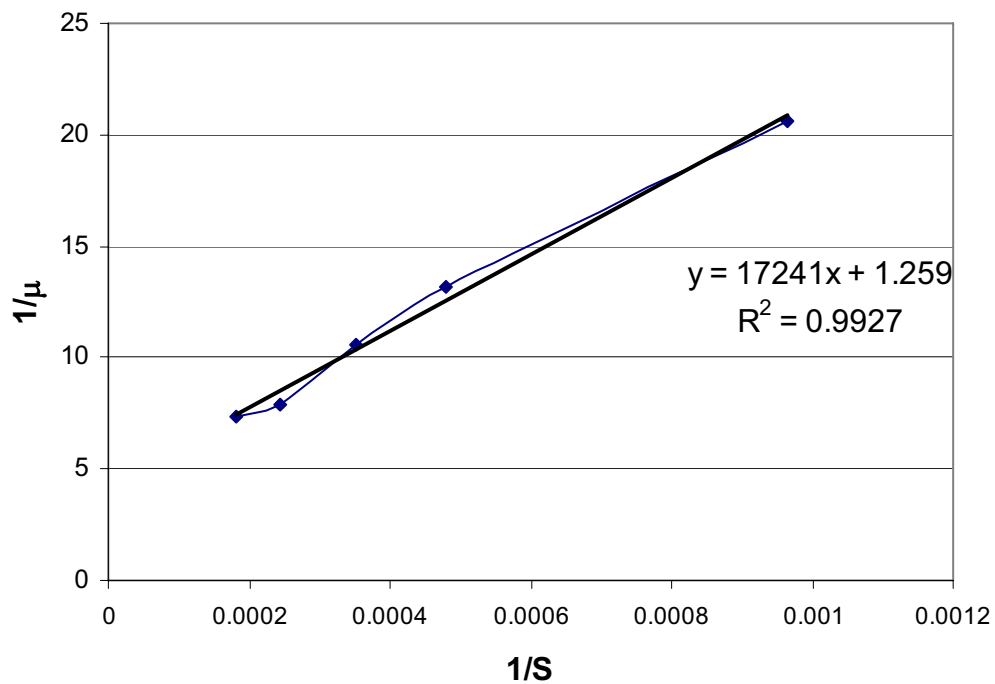


Figura A5. Gráfica del doble recíproco de $1/\mu$ vs. $1/S$ para la MEA Serie 1

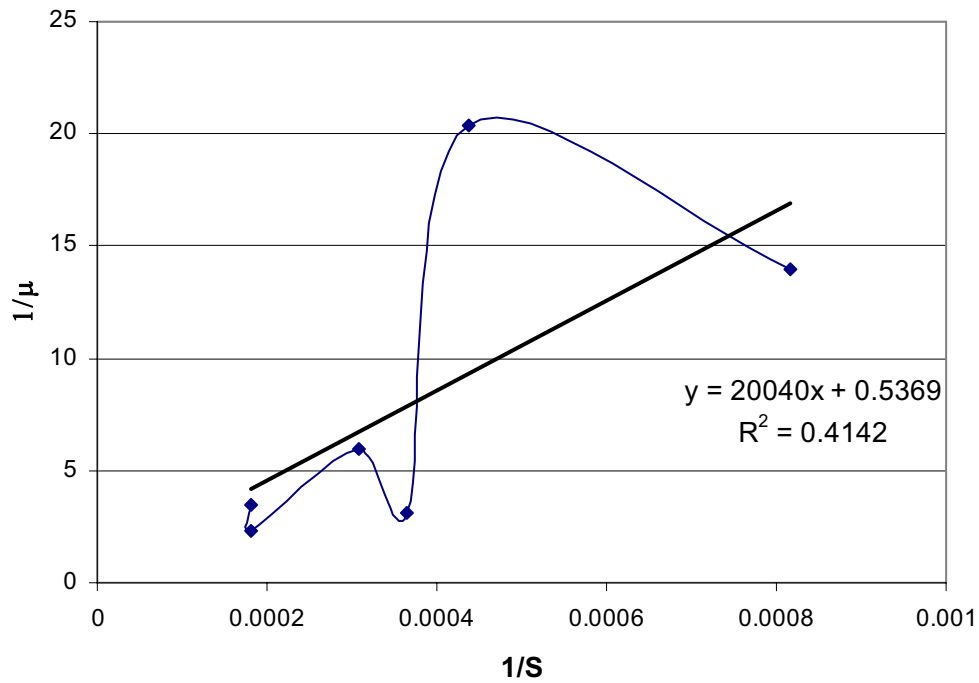


Figura A6. Gráfica del doble recíproco de $1/\mu$ vs. $1/S$ para la DEA Serie 1.

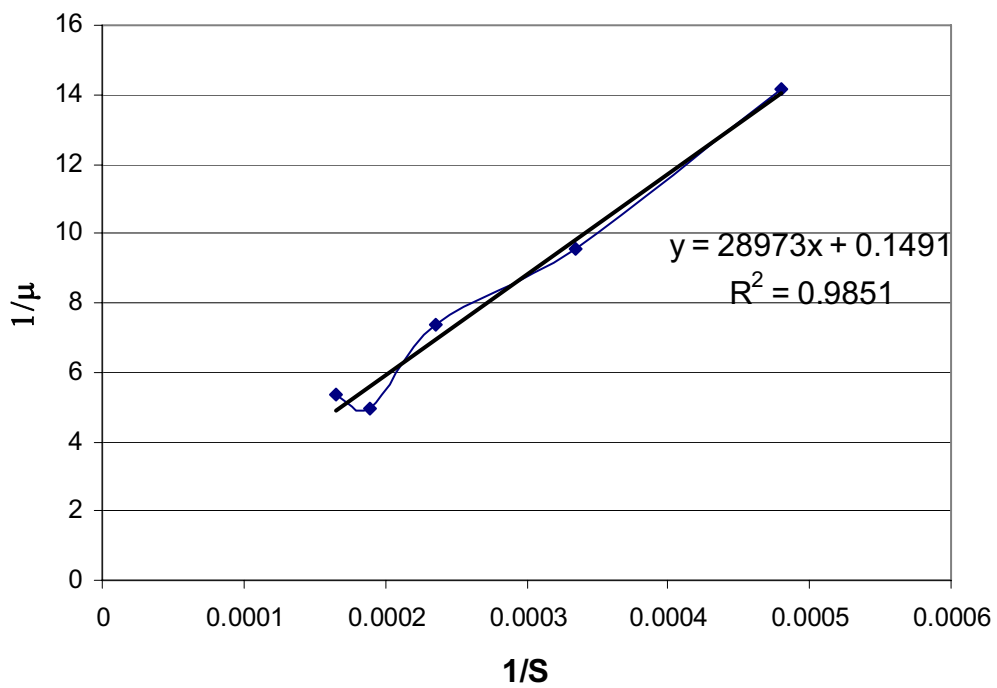


Figura A7. Gráfica del doble recíproco de $1/\mu$ vs. $1/S$ para la DEA Serie 2.

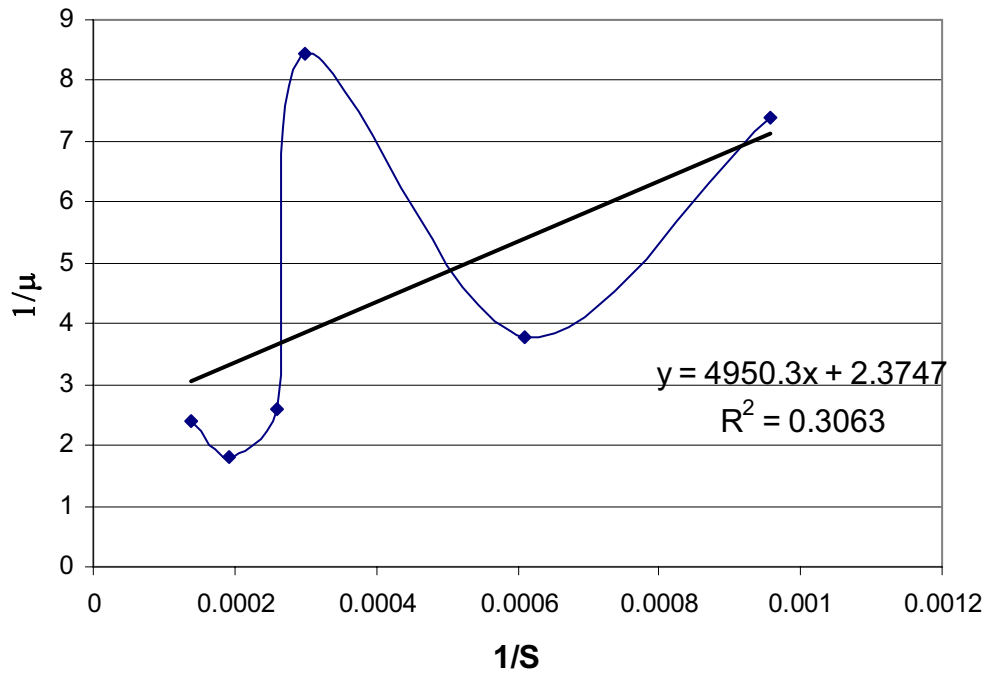


Figura A8. Gráfica doble recíproco de $1/\mu$ vs. $1/S$ para la DMEA Serie 1.

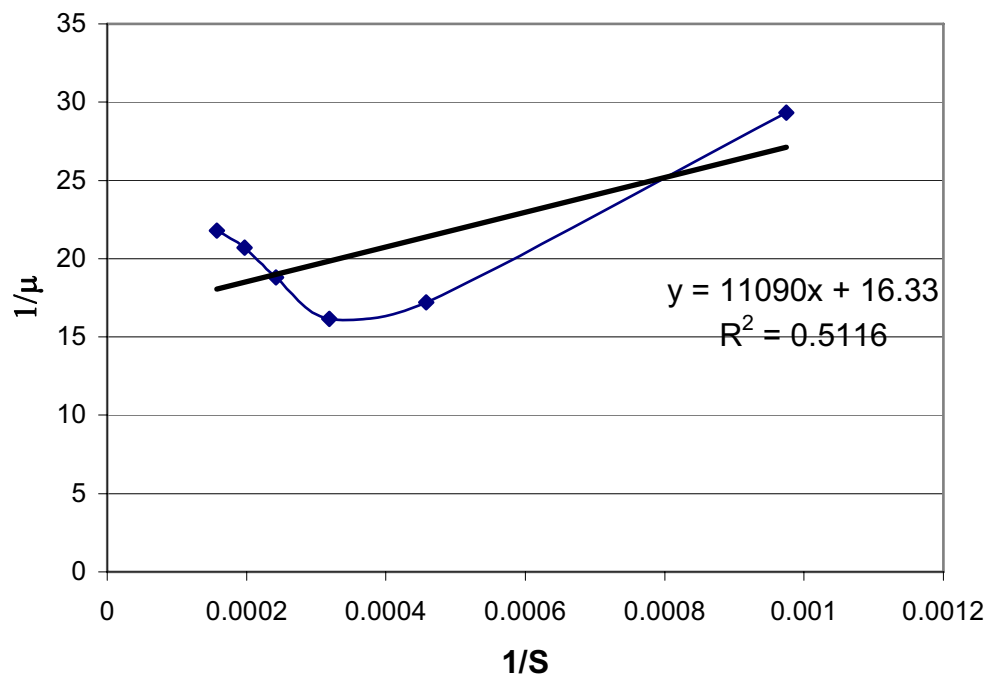
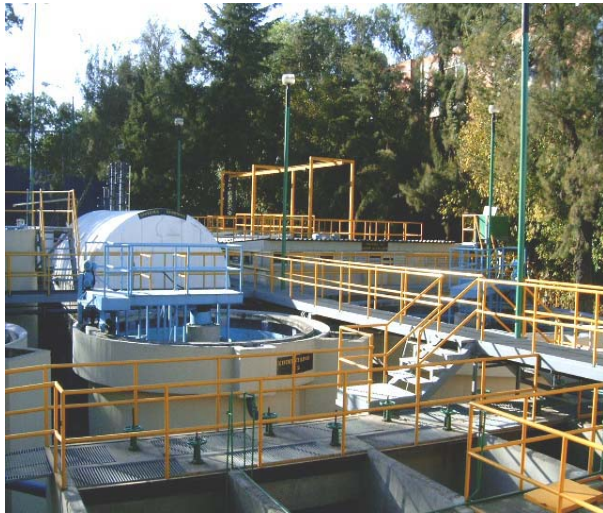


Figura A9. Gráfica doble recíproco de $1/\mu$ vs. $1/S$ para la DMEA Serie 2.

Reporte fotográfico



Fotografía 1. Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de Ciudad Universitaria (PTARCU)



Fotografía 2. Caja partidora de lodos en la PTARCU.



Fotografía 3. Sistema de cultivo de lodos Activados



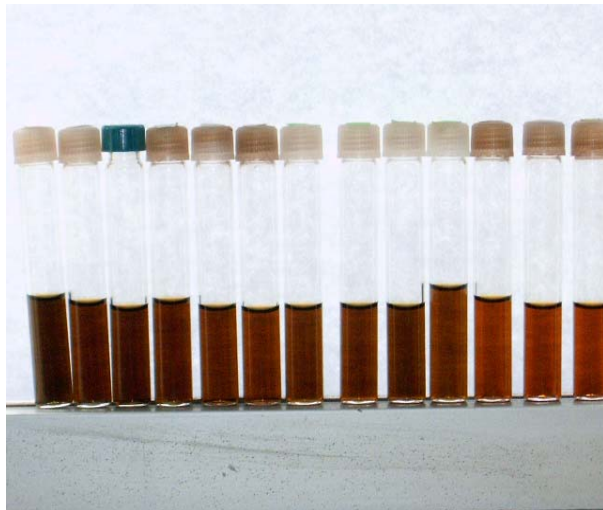
Fotografía 4. Sistema de seis reactores tipo batch



Fotografía 5. Sistema Nova 60 para la determinación de DQO, N-NO_2^- y N-NO_3^-



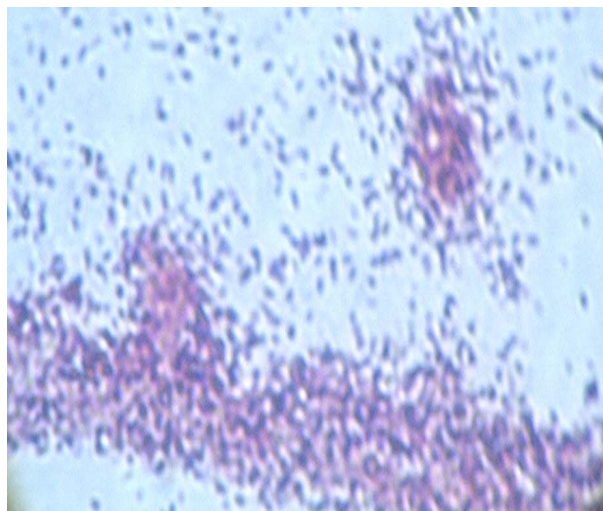
Fotografía 6. Equipo para la determinación de SST y SSV



Fotografía 7. Serie de tubos de DQO



Fotografía 8. Coloración de las muestras para la determinación de N-NO_2^- .



Fotografía 9. Tinción tipo Gram de una muestra de lodos activados observada a 40X.



Fotografía 10. Thermorektor de Merck para digestión de muestras de DQO



Fotografía 11. Mufla y estufa para determinar SST y SSV.



Fotografía 12. Columna de reducción de Cadmio Cuperizado



Fotografía 13. Sistema de destilación de Labconco para determinación de N-NH_4^+