

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**PRUEBAS BIOLÓGICAS POR LOTES PARA LA  
DEGRADACIÓN DE AMINAS GASTADAS PROVENIENTES DE  
REFINERÍAS**

**TESIS MANCOMUNADA**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTAN**

**AKEMI LIDIA NAKAZAWA UEJI  
FABIOLA SELENE ALCÁNTAR GONZÁLEZ**

**MÉXICO, D.F.**

**2007**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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    | Rodolfo Torres Barrera     |
| Vocal         | Víctor Manuel Luna Pabello |
| Secretario    | Alfonso Durán Moreno       |
| 1er. Suplente | Landy Irene Ramírez Burgos |
| 2º. Suplente  | Baldomero Pérez Gabriel    |

Sitio en donde se desarrolló el tema: Laboratorio 301,  
Conjunto E. Facultad de Química

Asesor del tema:

---

Dr. Alfonso Durán Moreno

Sustentantes:

---

Akemi Lidia Nakazawa Ueji

---

Fabiola Selene Alcántar González

## DEDICATORIAS

*Esta tesis se la dedicó a mi abuelita Margarita Prado por ser la primera persona que me enseñó a luchar por lo que quiero.*

*Por enseñarme que lo más importante en la vida es ser feliz.*

*También por hacerme comprender que lo más importante es la familia por lo que hay que tratar de compartir con ella el mayor tiempo posible.*

*Aunque ya no estés aquí para verlo con tus propios ojos se que desde algún lugar me estarás viendo y te dará mucho gusto saber que pronto seré una ingeniera.*

*Fabiola Selene Alcántar González*

## AGRADECIMIENTOS

*A mis padres: Por apoyarme, comprenderme y entenderme incondicionalmente en las decisiones que he tomado en mi vida.*

*A mis hermanos: A mi hermana Irazema por ayudarme a levantarme cuando las cosas no iban bien., a confiar en mí y en todo lo que hago, en tener siempre tiempo para escucharme. A mi hermano Iván por enseñarme a tomar las cosas con calma y a disfrutar cada momento de mi vida.*

*Akemi: Por ser mi amiga, compañera de trabajo y por vivir los momentos de angustia, cansancio, felicidad así como por aguantarme durante todo el desarrollo de la tesis.*

*A mis amigos: A los que conozco desde la prepa y aún tengo la fortuna de contar con ellos (Ana Luisa Cervantes, Ana García, Eugenia Cortes, Gerardo Zavaleta, Horacio López, Laura Márquez, Lili Jimeno, Ricardo Trejo, Sandra Estrada, Soraya Almazán y Jazmín González).*

*A los de la facultad con los cuales pude disfrutar muchos momentos gratos y a los cuales les agradezco su amistad y ayuda brindada (Angélica Chicas, Carlos Ibarra, Gaby Lee, Haruichi Watanabe, Hiro Tsutsumi, Itzel Mejía, José de Jesús Contreras, Jesús Rodríguez, Lorena Espinosa, Mariana Climent, Nancy Castillo, Omar González, Pedro García y Ricardo Cruz).*

*A otros amigos que no conocí ni en la prepa ni en la facultad pero que apreció mucho: Amanda Villalobos, Cintia González, Enedino Varela y Raciél Amos.*

*A mi familia incluyendo tíos, tías, primos y primas por apoyarme y tratar de entenderme siempre sobre todo quiero agradecer a mis primas Mony, Norma y Viry*

*A mi novio Sergio García: Por ayudarme a entender algunas cosas, por aguantarme en los momentos en los que ya estaba cansada o desesperada.*

*A mis compañeros de trabajo: En especial a Nora Salinas, la cual nos ayudo mucho en la parte experimental y que más que una compañera de trabajo fue nuestra amiga. A Ricardo Macias, Sergio García y al laboratorista Benjamín Ramírez por ayudarme y escucharme durante el desarrollo de la tesis.*

*Al Dr. Alfonso Durán Moreno: Por darme la oportunidad de trabajar con él en sus proyectos y ayudarnos a realizar esta tesis.*

*Al PIQAYQA y a la Dirección General de Asuntos del Personal académico por el apoyo económico brindado mediante la realización del proyecto PAPIIT-109100.*

*Fabiola Selene Alcántar González*

#### **DEDICATORIA:**

Esta tesis se la dedico a todas esas personas especiales que han confiado en mí, que me han apoyado, que han estado conmigo en las buenas y en las malas, que se han preocupado por mí, que me han aconsejado, que me han escuchado, que me han ayudado a ser mejor cada día, que han compartido su vida conmigo y que han dejado una huella pequeña o grande en mí porque sin ellas no sería lo que ahora soy.

Akemi Lidia Nakazawa Ueji

#### **AGRADECIMIENTOS:**

A mis papás por el apoyo, por los consejos que me han dado a lo largo de mi vida, por lo que me han enseñado y porque siempre están cuando los necesito.

A mis hermanos porque siempre están pendientes de mí, por preocuparse por mí, por cuidarme y por lo que he aprendido de ellos.

Al Dr. Alfonso Durán Moreno por aceptarme como tesista, por los consejos, la orientación y el apoyo que me dio desde el día que empecé a trabajar con él.

A Nora, Amandiux y Ene por el apoyo en el desarrollo de la tesis, principalmente en la parte experimental, por su valiosa amistad y sabios consejos y por hacer que el tiempo dedicado al laboratorio fuera más ameno sobre todo cuando las cosas no salían.

A Alexis por ser esa persona especial, por compartir la vida conmigo, por apoyarme en los momentos difíciles, por escucharme, por aconsejarme en momentos de indecisión y por tranquilizarme cuando pasaba mis límites de estrés.

A Fabi por su amistad, por su apoyo durante la carrera y por soportarme en esos momentos de estrés cuando parecía que nada nos salía bien.

A Dorys y Hirokazu, mis amigos desde primaria, por todo lo que hemos vivido en todo este tiempo y por su amistad incondicional.

A Fabs, Perla, Haru, Oliver y Mau por esos momentos tan especiales y divertidos que hemos vivido, por su amistad y consuelo cuando más lo necesito.

A mis amigos IQ's por ser buenos colegas, buenos amigos, por hacer que las clases aburridas no lo fueran tanto, por esos días que nos desvelamos terminando los proyectos, en general, por su amistad y por todas las experiencias que vivimos juntos durante la carrera.

A todos mis amigos de la facultad por su amistad, apoyo, comprensión, felicidad y ánimo que me han dado y por confiar en mí.

A mis amigos del Liceo por tantos años que convivimos desde el kinder hasta la preparatoria porque con ellos pasé la mayor parte de mi vida como estudiante.

A los sinodales por la revisión, corrección y comentarios de la tesis.

A mis compañeros del laboratorio 301 por la ayuda y consejos que me dieron y por hacer que el trabajo en el lab no fuera tan pesado.

Al PIQA y QA y a sus colaboradores permitir el desarrollo experimental de esta tesis y por el apoyo que nos dieron durante este tiempo.

A la DGAPA por el apoyo económico mediante el proyecto PAPIIT-109100.

Akemi Lidia Nakazawa Ueji

## ÍNDICE DE CONTENIDO:

|  |    |
|--|----|
| RESUMEN  | 6  |
| CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN   | 8  |
| CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS  | 11 |
| 2.1 Proceso de refinación del petróleo.  | 11 |
| 2.2 Unidad de procesado de gas.  | 13 |
| 2.2.1 Remoción de gases ácidos.  | 15 |
| 2.2.2 Proceso Girbotol   | 17 |
| 2.2.2.1 Absorción de Gases Ácidos  | 18 |
| 2.2.2.2 Regeneración de Dietanolamina.   | 19 |
| 2.3 Procesos de recuperación de azufre.  | 21 |
| 2.3.1 Proceso Claus.   | 21 |
| 2.4 Ciclos biogeoquímicos  | 26 |
| 2.4.1 Ciclo del Nitrógeno:   | 26 |
| 2.4.2 Ciclo del azufre   | 28 |
| 2.5 Procesos biológicos  | 29 |
| 2.5.1 Nitrógeno  | 30 |
| 2.5.2 Nitrificación  | 31 |
| 2.5.2.1 Microbiología de la nitrificación .  | 32 |
| 2.5.2.2 Factores que controlan la nitrificación.   | 33 |
| 2.5.3 Desnitrificación   | 35 |
| 2.6 Alcanolaminas  | 36 |
| 2.6.1 Uso de alcanolaminas   | 36 |
| 2.6.2 Degradación de alcanolaminas   | 36 |
| 2.6.3 Rutas metabólicas de la degradación de las aminas  | 38 |
| 2.6.4 Constantes cinéticas de degradación biológica  | 39 |
| 2.6.5 Corrosión y Métodos de Control de corrosión en sistemas de aminas que contienen sulfuro de hidrógeno | 42 |
| 2.6.5.1 Bicina   | 43 |
| CAPÍTULO 3. MÉTODOLOGÍA EXPERIMENTAL   | 45 |
| 3.1 Adaptación de la biomasa   | 48 |
| 3.2 Caracterización de amina   | 49 |
| 3.3 Cinética 1   | 49 |
| 3.4 Cinética 2   | 50 |
| 3.5 Cinética 3   | 51 |
| CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN   | 53 |
| 4.1 Caracterización de amina gastada   | 53 |
| 4.2 Cinética 1   | 54 |
| 4.3 Cinética 2.  | 59 |
| 4.4 Cinética 3.  | 64 |
| 4.5 Determinación de coeficientes cinéticos  | 72 |
| 4.6 Comparación de resultados obtenidos con amina sintética y amina real.                                  | 82 |
| CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES   | 84 |
| CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA:  | 85 |
| ANEXOS   | 90 |

|   |            |
|---|------------|
| <b>ANEXO I. MÉTODOS ANALÍTICOS</b>  | <b>90</b>  |
| 1.-Sólidos Suspendidos Totales (SST)  | 90         |
| 2.-Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV)  | 92         |
| 3.-Demanda Química de Oxígeno (DQO)   | 93         |
| 4.-Nitrógeno amoniacal y orgánico   | 95         |
| 5.-Nitratos (NO <sub>3</sub> - )  | 98         |
| 6.-Nitritos (NO <sub>2</sub> -)   | 99         |
| 7.-Sulfuros (S <sub>2</sub> -)  | 100        |
| 8.-Fenoles (Ph)   | 101        |
| <b>ANEXO II. CURVA PATRÓN REALIZADA PARA LA DETERMINACIÓN DE DQO</b>                  | <b>102</b> |
| <b>ANEXO III. REPORTE FOTOGRÁFICO.</b>  | <b>103</b> |
| <b>ANEXO IV. LEGISLACIÓN SOBRE EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES E INDUSTRIALES.</b> | <b>108</b> |

## ÍNDICE DE TABLAS:

|            |   |     |
|------------|---|-----|
| Tabla 1.1  | Estadísticas operativas   | 8   |
| Tabla 2.1  | Composiciones de entrada y salida de proceso Girbotol de refinería.                                       | 21  |
| Tabla 2.2  | Rendimientos de la unidad de recuperación de azufre.  | 23  |
| Tabla 2.3  | Coeficientes cinéticos de nitrificación en lodos activados a 20 °C  | 32  |
| Tabla 2.4  | Condiciones óptimas para la nitrificación.  | 34  |
| Tabla 3.1  | Concentración de amina alimentada   | 48  |
| Tabla 3.2  | Composición del medio nutritivo   | 48  |
| Tabla 3.3  | Técnicas Analíticas   | 49  |
| Tabla 3.4  | Concentración de amina gastada expresada en DQO para la cinética 1  | 49  |
| Tabla 3.5  | Determinación de tiempos y parámetros para la cinética 1  | 50  |
| Tabla 3.6  | Concentración de amina gastada expresada en DQO para la cinética 2  | 50  |
| Tabla 3.7  | Volumen de la disolución de aminas gastadas para obtener la concentración de DQO propuesta                | 51  |
| Tabla 3.8  | Determinación de tiempos y parámetros para la cinética 2  | 51  |
| Tabla 3.9  | Concentración de amina gastada expresada en DQO para la cinética 3  | 52  |
| Tabla 3.10 | Volumen de la disolución de aminas gastadas para obtener la concentración de DQO propuesta                | 52  |
| Tabla 4.1  | Caracterización de la amina gastada   | 53  |
| Tabla 4.2  | Resultados del análisis elemental   | 54  |
| Tabla 4.3  | Condiciones iniciales en los reactores de la cinética 1   | 54  |
| Tabla 4.4  | Determinación de nitrógeno en sus diferentes formas en la cinética 1 (Los resultados están dados en mg/L) | 58  |
| Tabla 4.5  | Concentración inicial y final de DQO para la cinética 2.  | 59  |
| Tabla 4.6  | Nitrógeno oxidado en la cinética 2.   | 63  |
| Tabla 4.7  | Concentración inicial y final de DQO para la cinética 3.  | 64  |
| Tabla 4.8  | Nitrógeno oxidado en cinética 3   | 67  |
| Tabla 4.9  | Nitrógeno orgánico, amoniacal y total de la cinética 3  | 68  |
| Tabla 4.10 | Resultados de los coeficientes de Monod obtenidos en la cinética 2  | 78  |
| Tabla 4.11 | Resultados de los coeficientes de Monod obtenidos en la cinética 3  | 81  |
| Tabla 4.12 | Comparación de porcentajes de remoción de amina sintética y de amina real.                                | 82  |
| Tabla 4.13 | Mejores resultados con amina real en las diferentes cinéticas   | 83  |
| Tabla A.1  | Datos para la curva de calibración de DQO   | 102 |
| Tabla A.2  | Normatividad mexicana sobre el tratamiento de aguas residuales e industriales.                            | 108 |

## ÍNDICE DE FIGURAS:

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Figura 2.1  | Diagrama de flujo de proceso de refinación                               | 12 |
| Figura 2.2  | Unidad Típica de procesamiento de gases.                                 | 13 |
| Figura 2.3  | Unidad de tratamiento por aminas .                                       | 17 |
| Figura 2.4  | Diagrama de flujo del Proceso Girbotol                                   | 18 |
| Figura 2.5  | Proceso Claus en un solo paso .  | 24 |
| Figura 2.6  | Proceso Claus de flujo dividido  | 25 |
| Figura 2.7  | Ciclo del nitrógeno  | 26 |
| Figura 2.8  | Ciclo del azufre   | 29 |
| Figura 2.9  | Biodegradación de monoetanolamina  | 39 |
| Figura 3.1  | Diagrama de flujo general de la investigación                            | 45 |
| Figura 3.2  | Condiciones iniciales para cada reactor de la cinética 1                 | 46 |
| Figura 3.3  | Condiciones iniciales para cada reactor de la cinética 2                 | 47 |
| Figura 3.4  | Condiciones iniciales para cada reactor de la cinética                   | 47 |
| Figura 4.1  | Porcentajes de remoción de DQO en la cinética 1                          | 55 |
| Figura 4.2  | Degradación de DQO en la cinética 1                                      | 55 |
| Figura 4.3  | Concentración de SSV en la cinética 1                                    | 56 |
| Figura 4.4  | Concentración de SST en la cinética 1                                    | 56 |
| Figura 4.5  | Concentración de Nitritos en la cinética 1                               | 57 |
| Figura 4.6  | Concentración de Nitratos en la cinética 1                               | 57 |
| Figura 4.7  | Concentración de Sulfuros en la cinética 1                               | 58 |
| Figura 4.8  | Concentración de Fenoles en la cinética 1                                | 59 |
| Figura 4.9  | Degradación de DQO en cada reactor de la cinética 2                      | 60 |
| Figura 4.10 | Porcentajes de remoción de DQO en cada reactor durante la cinética 2.    | 60 |
| Figura 4.11 | SST en cada reactor de la cinética 2.                                    | 61 |
| Figura 4.12 | SSV en cada reactor de la cinética 2.                                    | 61 |
| Figura 4.13 | Variación de la concentración de N-NO <sub>2</sub> - para la cinética 2. | 62 |
| Figura 4.14 | Variación de la concentración de N-NO <sub>3</sub> - para la cinética 2. | 62 |
| Figura 4.15 | Variación de la concentración de S- para la cinética 2.                  | 63 |
| Figura 4.16 | Porcentaje de remoción de cada reactor a 48 horas en la cinética 2.      | 64 |
| Figura 4.17 | Degradación de DQO en cada reactor de la cinética 3.                     | 65 |
| Figura 4.18 | SST en cada reactor de la cinética 3.                                    | 65 |
| Figura 4.19 | SSV en cada reactor de la cinética 3.                                    | 66 |
| Figura 4.20 | Variación de la concentración de N-NO <sub>2</sub> - para la cinética 3. | 66 |
| Figura 4.21 | Variación de la concentración de N-NO <sub>3</sub> - para la cinética 3. | 67 |
| Figura 4.22 | Variación de la concentración de nitrógeno orgánico en la cinética 3.    | 69 |
| Figura 4.23 | Variación de la concentración de Nitrógeno amoniacal en la cinética 3.   | 70 |
| Figura 4.24 | Variación de la concentración de NTK en la cinética 3.                   | 70 |
| Figura 4.25 | Variación de la concentración de S <sub>2</sub> - para la cinética 3.    | 71 |
| Figura 4.26 | Porcentaje de remoción de cada reactor a 48 y 72 horas en la cinética 3. | 71 |

|   |            |
|---|------------|
| <b>Figura 4.27 Efecto de la concentración del sustrato sobre la tasa específica de crecimiento.</b> | <b>73</b>  |
| <b>Figura 4.28 Gráfica doble recíproca de <math>1/v</math> vs. <math>1/S</math></b>                 | <b>74</b>  |
| <b>Figura A1 Curva de calibración de DQO.</b>   | <b>102</b> |

#### **ÍNDICE DE FOTOGRAFÍAS:**

|   |            |
|---|------------|
| <b>Fotografía 1. Espectrofotómetro MERCK Spectroquant Nova 60 para la determinación de DQO, NO<sub>2</sub>-, NO<sub>3</sub>-, S<sub>2</sub>- y Ph.</b>                    | <b>103</b> |
| <b>Fotografía 2. Sistema de filtración rápida para la determinación de SST y SSV.</b>   | <b>103</b> |
| <b>Fotografía 3. Mufla 48000 Furnace para determinación de SSV.</b>   | <b>104</b> |
| <b>Fotografía 4. Horno Gravity Convection Oven para determinación de SST, SSV y DQO.</b>  | <b>104</b> |
| <b>Fotografía 5. Centrífuga Internacional Centrifuge, modelo H, tipo 470. Utilizada para determinación de DQO, NO<sub>3</sub>-, NO<sub>2</sub>-, S<sub>2</sub>- y Ph.</b> | <b>105</b> |
| <b>Fotografía 6. Balanza Chyo, triple viga con pesas, modelo JL-180. Utilizada para la determinación de SST y SSV y para pesar reactivos para soluciones.</b>             | <b>105</b> |
| <b>Fotografía 7. Vortex Genie 2 Scientific industries. Utilizada para agitar tubos de determinación de DQO, NO<sub>3</sub>-, NO<sub>2</sub>-, S<sub>2</sub>- y Ph.</b>    | <b>106</b> |
| <b>Fotografía 8. Desecador utilizado para preparar reactivos de las técnicas y para la determinación de SSV y SST.</b>  | <b>106</b> |
| <b>Fotografía 9. Microscópio Olympus BH2-RFCA.</b>  | <b>107</b> |
| <b>Fotografía 10. Sistema de reactores por lotes aereados con agitación para las cinéticas 2 y 3.</b>   | <b>107</b> |

## RESUMEN

El crudo de petróleo contiene sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono que a través de las destilaciones llegan hasta el gas combustible de refinería. Estos componentes reciben el nombre de gases ácidos, los cuales se eliminan simultáneamente del gas combustible mediante diversos procesos. El proceso más utilizado para el endulzamiento de gas es el que se lleva a cabo por absorción química utilizando como solvente dietanolamina (DEA), tras varios ciclos de uso la dietanolamina va perdiendo su poder absorbente y se convierte en sales estables al calor, conocidas como “aminas gastadas”. En la actualidad es poco común que las refinerías cuenten con un sistema de recuperación o degradación de las aminas gastadas que generan. En el mejor de los casos, las aminas gastadas son manejadas como residuos peligrosos y son enviadas fuera de la refinería para un tratamiento especial o confinamiento. En el peor de los casos, las aminas gastadas son enviadas al sistema de tratamiento de aguas residuales de la refinería, pero debido a su alta concentración de nitrógeno y compuestos de azufre, los tratamientos lagunares de las refinerías no son efectivos.

Con base en lo anterior, el presente trabajo tiene como objetivo realizar cinéticas de degradación de aminas gastadas provenientes de refinerías mediante un tratamiento biológico aerobio por lotes. El trabajo experimental fue dividido en tres etapas principales: 1. adaptación de biomasa conjuntamente con la caracterización de la amina gastada (DEA); 2. realización de cinéticas de degradación de DEA y 3. comparación de resultados obtenidos con los reportados en literatura.

En la primera etapa se llevó a cabo la adaptación de biomasa de manera paulatina ya que los microorganismos que se ocuparon estaban acostumbrados al consumo de amina sintética y la caracterización de DEA se utilizó como base para diseñar los experimentos realizados.

Para la segunda etapa se consideraron las concentraciones de DQO iniciales de 76 a 5000 mg/L para determinar el intervalo de concentración de DQO inicial en el cual se obtiene un porcentaje de remoción mayor a 80 empleando un proceso biológico. En cada cinética se realizó la determinación de DQO, SST, SSV,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  y pH, además se observaron e identificaron las tendencias que éstos presentaban al cambiar la cantidad de DQO inicial en cada reactor. En las pruebas realizadas por lotes los porcentajes de degradación fueron superiores a 90 en 24 h de tratamiento para cantidades de DQO menores a 1000 mg/L y en 72 h de tratamiento para concentraciones de DQO en un intervalo de 1000-4000 mg/L.

Al realizar una comparación con la literatura, en la tercera etapa se encontró que los resultados difieren ya que en trabajos anteriores con amina pura se obtuvieron porcentajes de remoción mayores o igual a 90 con concentraciones iniciales de DQO menor o igual a 6000 mg/L.

[0]

Debido al gran impacto ambiental que generan las aminas gastadas por su toxicidad en la vida acuática, es necesario aplicarles un tratamiento antes de ser desechadas, por tal motivo, este trabajo proporciona información referente al tratamiento biológico de estas aminas para que en el futuro las refinerías implementen este tratamiento y disminuyan así la contaminación de agua.

# INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas, el crecimiento poblacional y el desarrollo industrial han producido efectos que degradan al medio ambiente. Tal es el caso de la industria petrolera y los procesos involucrados en la extracción y refinación de crudo.

En el caso de la industria petrolera, PEMEX, tiene 4 áreas principales, en las cuales se desarrollan actividades específicas, estas se describen a continuación de manera general:

I. Pemex-Exploración y Producción: Se encarga de la exploración y explotación del petróleo y el gas natural; su transporte, almacenamiento en terminales y comercialización.

II. Pemex-Refinación: Se llevan a cabo los procesos industriales de la refinación; elaboración de productos petrolíferos y de derivados del petróleo que sean susceptibles de servir como materias primas industriales básicas; almacenamiento, transporte, distribución y comercialización de los productos y derivados mencionados.

III. Pemex-Gas y Petroquímica Básica: Efectúa el procesamiento del gas natural, líquidos del gas natural y derivados; almacenamiento, transporte, distribución y comercialización de estos hidrocarburos, así como de derivados que sean susceptibles de servir como materias primas industriales básicas.

IV. Pemex-Petroquímica: Realiza procesos industriales petroquímicos cuyos productos no forman parte de la industria petroquímica básica, así como su almacenamiento, distribución y comercialización.

La producción en las 4 áreas de PEMEX del 2000 al 2005 se muestra en la tabla 1.1

Estadísticas operativas

| Estadísticas operativas   | 2000   | 2001   | 2002  | 2003   | 2004   | 2005   |
|---------------------------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| <b>Producción</b>         |        |        |       |        |        |        |
| Petróleo crudo (Mbd)      | 3,012  | 3,127  | 3,177 | 3,371  | 3,383  | 3,333  |
| Gas natural (MMpcpd)      | 4,679  | 4,511  | 4,423 | 4,498  | 4,573  | 4,818  |
| Productos refinados (Mbd) | 1,450  | 1,473  | 1,481 | 1,556  | 1,587  | 1,554  |
| Petroquímicos (Mt)        | 11,501 | 10,377 | 9,880 | 10,298 | 10,731 | 10,603 |

Al realizar las actividades mencionadas se debe tener un control sobre los problemas que pueden afectar al medio ambiente, por esta razón se realizan auditorías ambientales a algunas de sus instalaciones de PEMEX, para evaluar las condiciones de riesgo en todos sus centros de trabajo y tomar medidas preventivas. Ya que PEMEX debe cumplir con la Ley de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente así como con la normatividad establecida.

En el Informe Anual del 2005 de PEMEX, se declaró que PEMEX ha suscrito convenios con la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA), para elaborar y cumplir con diversos planes de acción, corregir las irregularidades detectadas, que consideran trabajos para remediar los daños ambientales causados, inversión en equipos, mantenimiento, mano de obra y materiales.

Este trabajo, se enfoca en el tratamiento de aminas gastadas utilizadas en el proceso de endulzamiento, dicho tratamiento consiste en la eliminación de gases ácidos por absorción y regeneración donde la amina más usada es la Dietanolamina.

Al cabo de varios ciclos de absorción y regeneración, las soluciones de alcanolaminas sufren una degradación paulatina, que se manifiesta en la disminución de su poder absorbente, recibiendo el nombre de aminas gastadas.

Actualmente las refinerías no cuentan con un tratamiento para las aminas gastadas. Por lo que PEMEX contrata servicios los cuales llevan a cabo el tratamiento necesario a dichos efluentes.

Es por esta razón que el presente trabajo pretende proporcionar una alternativa para la degradación de aminas gastadas, mediante un proceso biológico por lotes aerobio y de esta manera descargar la amina con la calidad de un agua residual tratada y asimismo cumplir con la NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-003-SEMARNAT-1997.

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas, el crecimiento poblacional y el desarrollo industrial han producido efectos que degradan al medio ambiente. Tal es el caso de la industria petrolera y los procesos involucrados en la extracción y refinación de crudo.

En el caso de la industria petrolera, PEMEX, tiene 4 áreas principales, en las cuales se desarrollan actividades específicas, estas se describen a continuación de manera general:

I. Pemex-Exploración y Producción: Se encarga de la exploración y explotación del petróleo y el gas natural; su transporte, almacenamiento en terminales y comercialización.

II. Pemex-Refinación: Se llevan a cabo los procesos industriales de la refinación; elaboración de productos petrolíferos y de derivados del petróleo que sean susceptibles de servir como materias primas industriales básicas; almacenamiento, transporte, distribución y comercialización de los productos y derivados mencionados.

III. Pemex-Gas y Petroquímica Básica: Efectúa el procesamiento del gas natural, líquidos del gas natural y derivados; almacenamiento, transporte, distribución y comercialización de estos hidrocarburos, así como de derivados que sean susceptibles de servir como materias primas industriales básicas.

IV. Pemex-Petroquímica: Realiza procesos industriales petroquímicos cuyos productos no forman parte de la industria petroquímica básica, así como su almacenamiento, distribución y comercialización.

La producción en las 4 áreas de PEMEX del 2000 al 2005 se muestra en la tabla 1.1

## Estadísticas operativas

| Estadísticas operativas   | 2000   | 2001   | 2002  | 2003   | 2004   | 2005   |
|---------------------------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| <b>Producción</b>         |        |        |       |        |        |        |
| Petróleo crudo (Mbd)      | 3,012  | 3,127  | 3,177 | 3,371  | 3,383  | 3,333  |
| Gas natural (MMpcfd)      | 4,679  | 4,511  | 4,423 | 4,498  | 4,573  | 4,818  |
| Productos refinados (Mbd) | 1,450  | 1,473  | 1,481 | 1,556  | 1,587  | 1,554  |
| Petroquímicos (Mt)        | 11,501 | 10,377 | 9,880 | 10,298 | 10,731 | 10,603 |

Al realizar las actividades mencionadas se debe tener un control sobre los problemas que pueden afectar al medio ambiente, por esta razón se realizan auditorías ambientales a algunas de sus instalaciones de PEMEX, para evaluar las condiciones de riesgo en todos sus centros de trabajo y tomar medidas preventivas. Ya que PEMEX debe cumplir con la Ley de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente así como con la normatividad establecida.

En el Informe Anual del 2005 de PEMEX, se declaró que PEMEX ha suscrito convenios con la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA), para elaborar y cumplir con diversos planes de acción, corregir las irregularidades detectadas, que consideran trabajos para remediar los daños ambientales causados, inversión en equipos, mantenimiento, mano de obra y materiales.

Este trabajo, se enfoca en el tratamiento de aminas gastadas utilizadas en el proceso de endulzamiento, dicho tratamiento consiste en la eliminación de gases ácidos por absorción y regeneración donde la amina más usada es la Dietanolamina.

Al cabo de varios ciclos de absorción y regeneración, las soluciones de alcanolaminas sufren una degradación paulatina, que se manifiesta en la disminución de su poder absorbente, recibiendo el nombre de aminas gastadas.

Actualmente las refinerías no cuentan con un tratamiento para las aminas gastadas. Por lo que PEMEX contrata servicios los cuales llevan a cabo el tratamiento necesario a dichos efluentes.

Es por esta razón que el presente trabajo pretende proporcionar una alternativa para la degradación de aminas gastadas, mediante un proceso biológico por lotes aerobio y de esta manera descargar la amina con la calidad de un agua residual tratada y asimismo cumplir con la NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-003-SEMARNAT-1997.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo general**

Realizar cinéticas de degradación de aminas gastadas provenientes de refinería mediante un tratamiento biológico aerobio por lotes para cumplir con la normatividad mexicana y descargar la amina con la calidad de un agua residual tratada.

### **1.1.2 Objetivos particulares**

Proporcionar las condiciones adecuadas para la adaptación de la biomasa, al consumo de DEA proveniente del proceso de endulzamiento de gas de refinería.

Determinar el intervalo de concentración de DQO, en el cual se obtenga un porcentaje de remoción mayor del 80% empleando un tratamiento biológico.

Proponer las condiciones necesarias para llevar a cabo un tratamiento de aminas gastadas con altas concentraciones de DQO y compuestos nitrogenados mediante un tratamiento biológico.

## **1.2 Hipótesis**

Si se adapta la biomasa suspendida a soluciones de aminas gastadas, en un proceso biológico aerobio por lotes, controlando condiciones de pH, alimentación y aeración, entonces se podrá degradar este residuo peligroso de manera eficiente.

## **1.3 Alcances**

Encontrar una alternativa para el tratamiento de aminas gastadas y disminuir el grave impacto en el medio acuático, donde son desechadas las aminas, ya que niveles por encima de 0.2 mg/L de amoníaco libre en agua provoca una disminución de oxígeno disuelto en el agua, lo que representa condiciones extremadamente tóxicas para la vida acuática (Sawyer,2001).

Proponer un tratamiento de degradación de aminas gastadas, para que estas puedan ser descargadas con la calidad de un agua residual tratada y se cumpla de esta manera, con la normatividad mexicana.

Obtener información experimental que sienten las bases para la realización de proyectos posteriores, en los cuales se puedan emplear procesos fisicoquímicos y biológicos en conjunto, para el tratamiento de aminas gastadas.

## **CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS**

### **2.1 Proceso de refinación del petróleo (Gary, 2001).**

El petróleo crudo es calentado en una caldera y es cargado en una torre de destilación atmosférica, en donde es separado en butanos, gas húmedo ligero, nafta ligera inestabilizada, nafta pesada, keroseno, gas de petróleo atmosférico y crudo reducido. El crudo reducido es enviado a la torre de destilación al vacío para ser separado en gas de petróleo al vacío y en crudo reducido al vacío en la parte inferior.

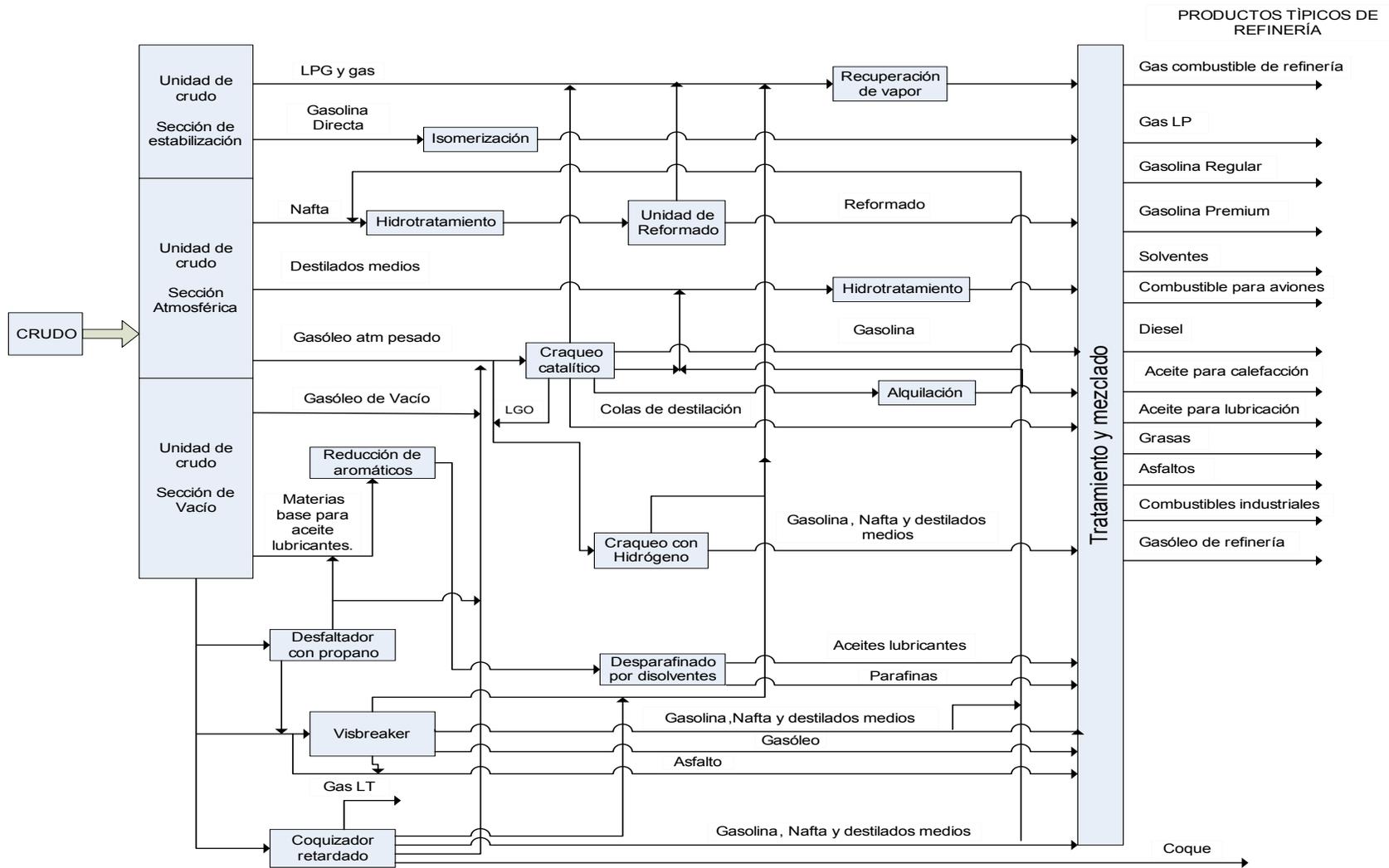
El crudo reducido al vacío proveniente de la torre de destilación al vacío es fragmentado térmicamente para producir gas húmedo, gasolina de coque, gas de petróleo de coque y coque.

El gas de petróleo obtenido como producto en las unidades de crudo atmosféricas y al vacío así como el gas de petróleo obtenido en gas de petróleo de coque son usados como alimentación para la unidad de craqueo catalítico y para la unidad de craqueo con Hidrógeno. Esta unidad rompe las moléculas pesadas en compuestos de menor peso molecular hirviendo en los rangos de gasolina y combustible destilado.

Las corrientes de nafta ligera provenientes de la torre de crudo y de las unidades de coque y craqueo son enviados a una unidad de isomerización para convertir parafinas en isómeros que tienen un mayor número de octano. Las corrientes de nafta pesada provenientes de la torre de crudo y de las unidades de coque y craqueo son alimentadas en el reformador catalítico para mejorar su octanaje. Los productos del reformador catalítico son mezclados con gasolinas regulares y Premium para su venta.

Las corrientes de gas húmedo provenientes de las unidades de crudo, coquizado y craqueo son separadas en la sección de recuperación de vapor (planta de gas) en gas combustible, gas LP, hidrocarburos insaturados (propileno, butileno y pentano), butano e isobutano. El gas combustible es quemado como combustible en hornos y el butano es mezclado en la gasolina o el gas LP. Los hidrocarburos insaturados y el isobutano son enviados a una unidad de alquilación para procesado.

La unidad de alquilación utiliza ácido sulfúrico como catalizador para que las olefinas reaccionen con el isobutano para formar isoparafina hirviendo en el rango de la gasolina. Las isoparafinas son un producto con alto octanaje que se mezcla con la gasolina Premium de motor y gasolina de aviación. Los destilados medios provenientes de las unidades de crudo, coquizado y craqueo son mezcladas con el diesel y combustibles de caldera.



**Figura 2.1** Diagrama de flujo de proceso de refinación (Gary, 2001)

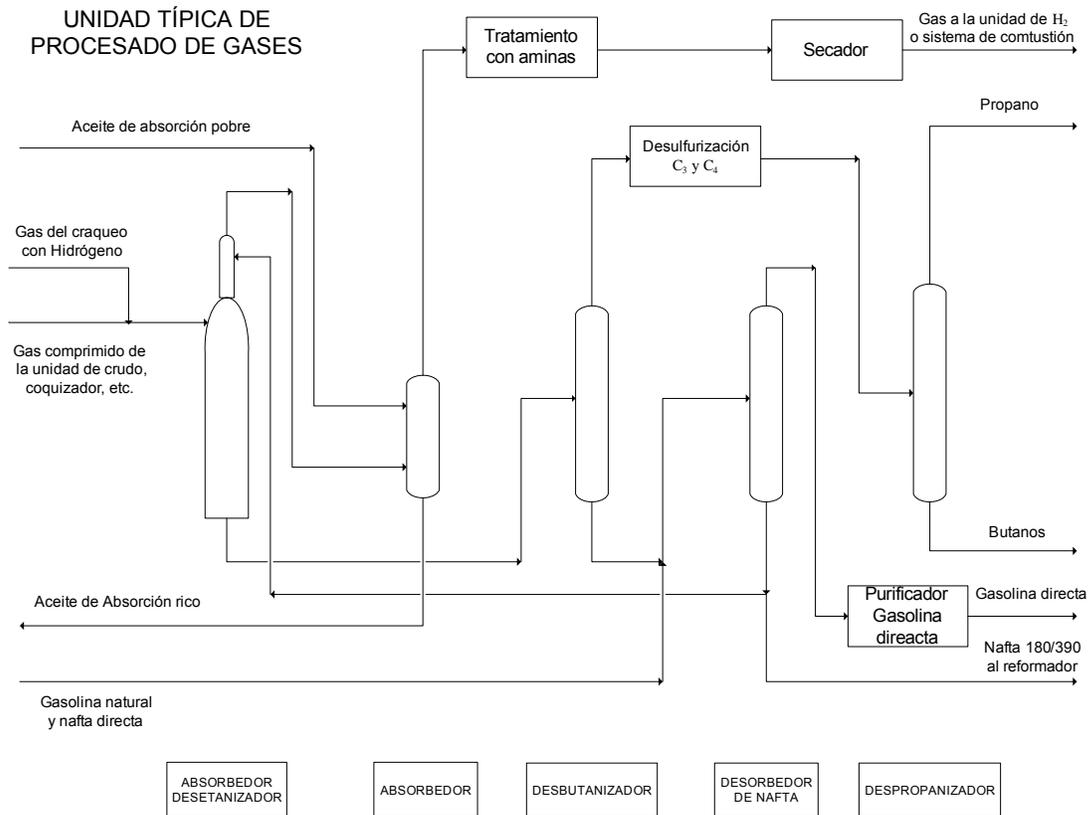
## 2.2 Unidad de procesamiento de gas (Gary, 2001).

Las funciones principales de las unidades de procesamiento de gas de refinería son:

a) Recuperación de los componentes  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$  y  $C_6$  de las diversas corrientes de gas originadas de las unidades tales como las unidades de destilación de crudo, coquizadores, craqueos catalíticos, reformadores y craqueos con hidrógeno.

b) Producción de gas seco desulfurado, consistente en su mayor parte en metano y etano, que puede usarse como gas combustible o como alimentación para la producción de hidrógeno.

En la unidad normal de procesamiento de gas mostrada en la Figura 2.2, los gases a baja presión (10 a 20 psig) se reúnen y comprimen hasta unas 200 psig aproximadamente y se alimentan a un absorbedor-desetanzador. Esta columna contiene normalmente de 20 a 24 platos en la sección de absorción (domo) y de 16 a 20 platos en la sección de desorción (fondo). Por el plato de cabeza entra un aceite de absorción pobre en cantidad suficiente para absorber del 85 al 90% de los  $C_3$  y casi todos los  $C_4$  y otros componentes más pesados del gas de alimentación y de los vapores que se producen en la sección de desorción.



**Figura 2.2** Unidad Típica de procesamiento de gases.

El aceite de absorción pobre es normalmente una nafta deshexanizada con un punto final de destilación de 350 a 380 °F.

Debido a las condiciones de equilibrio líquido-vapor en el plato de domo hay una cantidad significativa de hidrocarburos ligeros (como C<sub>7</sub>) que se vaporiza del aceite y sale por la cabeza de la columna con el gas residual. Este producto se recupera en el absorbedor auxiliar. El absorbedor auxiliar contiene normalmente de 8 a 12 platos. Un producto de alto peso molecular, relativamente no volátil, como queroseno o gasóleo se emplea como aceite absorbedor auxiliar. Este aceite auxiliar se obtiene de una extracción lateral del fraccionador del coquizador, o del fraccionador del craqueo catalítico. El aceite auxiliar rico se devuelve como alimentación lateral a la columna de la cual se había sacado para resorber del aceite limpio las colas ligeras.

Se añade calor al hervidor de las colas de la sección de deserción del absorbedor desetanizador para eliminar todo el etano y metano absorbido del producto líquido final. Este aceite rico, desetanizado, fluye entonces hacia una columna desbutanizadora, donde se fraccionan básicamente todo el propano, propileno, butanos y butilenos, y se sacan fuera como productos de cabeza. Este tipo de desbutanizador trabaja generalmente entre 125 y 150 psig y contiene de 26 a 30 platos. El producto de cola del desbutanizador contiene pentanos e hidrocarburos más pesados, que se han recuperado de la alimentación de gas, y además el aceite pobre. Este producto se envía a un separador de naftas. A veces se alimentan a esta misma columna la gasolina natural y/o nafta directa. El separador de nafta produce por cabeza un corte directo ligero con C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>, y por el fondo produce el aceite de absorción pobre, dispuesto a usarse. Se obtiene por los fondos una cantidad excesiva de aceite pobre, por lo que puede alimentarse a un tratamiento con hidrógeno y reformador. El producto directo ligero obtenido se desulfura (endulza) y se usa directamente como producto de mezclado para gasolina o bien se isomeriza.

El producto de cabeza, a base de C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>, procedente del desbutanizador, se condensa, se desulfura y se alimenta a un despropanizador para separarlo en propano y butanos. La desulfuración se consigue normalmente con un tratamiento por tamiz molecular, que simultáneamente deshidrata el producto.

El gas de cabeza del absorbedor del aceite auxiliar se pone en contacto con una solución acuosa de dietanolamina o de otros disolventes para eliminar el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno. El sulfuro de hidrógeno eliminado se convierte en azufre elemental en una unidad aparte.

### 2.2.1 Remoción de gases ácidos.

Gases provenientes de varias operaciones en el proceso de refinación de petróleo amargo contienen sulfuro de hidrógeno y ocasionalmente sulfuro de carbonilo. Una parte de sulfuro de hidrógeno contenido en los gases de refinería es formado como resultado de la conversión de compuestos de azufre en procesos como hidrotreamiento, craqueo y coquizado. Hasta el periodo de 1965 a 1970 era común quemar el sulfuro de hidrógeno con otros gases ligeros como combustible de refinería, ya que la remoción de los gases y la conversión a azufre elemental no era económicamente viable. Las regulaciones actuales de contaminación de aire exigen que la mayor parte de sulfuro sea removido del gas de refinería y convertido a azufre elemental (Gary,2001).

A parte del sulfuro de hidrógeno, el crudo contiene dióxido de carbono disuelto el cual durante la destilación encuentra su camino dentro del gas combustible de refinería. Estos componentes (sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono) se denominan como gases ácidos. La presencia de sulfuro de hidrógeno en el gas para consumo doméstico no debe ser tolerada debido a su toxicidad y por ser corrosivo para equipos metálicos. El dióxido de carbono es indeseable porque reduce el valor calorífico del gas y solidifica bajo las presiones altas y bajas temperaturas utilizadas para transportar el gas. Para obtener gas dulce y seco, los gases ácidos deben ser removidos y el vapor de agua reducido (Matar & Hatch,2001).

Los gases ácidos pueden ser reducidos por uno o varios de los métodos siguientes:

- Absorción física utilizando un solvente de absorción selectivo.
- Adsorción física utilizando un absorbente sólido.
- Absorción química en donde el solvente químico es capaz de reaccionar reversiblemente con el gas ácido usado.

#### *Absorción física.*

Los procesos importantes comercialmente utilizados son el Selexol, el Sulfinol y el Rectisol. En estos procesos no ocurre ninguna reacción química entre el gas ácido y el solvente. El solvente o absorbente es un líquido que selectivamente absorbe los gases ácidos y excluye a los hidrocarburos. En el proceso Selexol, por ejemplo, el solvente es dimetil eter o polietilenglicol. El gas pasa a contracorriente con el solvente que decae. Cuando el solvente se satura con gases ácidos, la presión se reduce y el sulfuro de hidrógeno y el dióxido de carbono son desorbidos. El solvente es recirculado a la torre de absorción.

### *Adsorción física.*

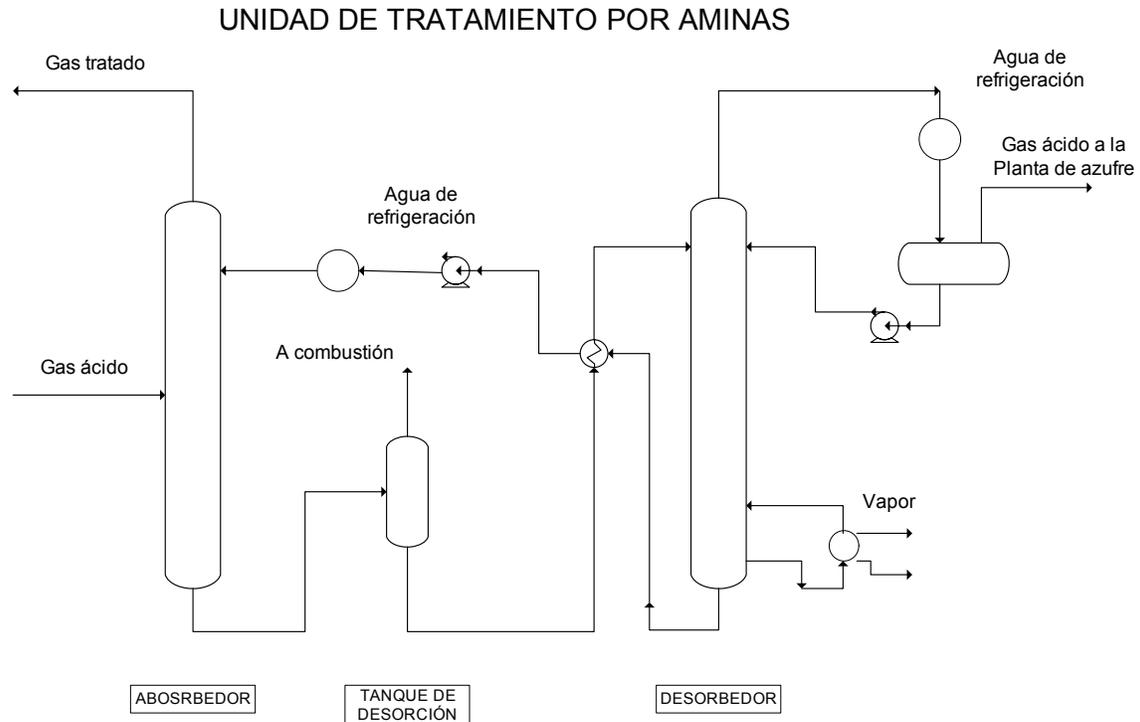
En estos procesos, un sólido con un área superficial grande es usado. Se utilizan zeolitas que son capaces de adsorber grandes cantidades de gases. En la práctica, más de una cama de adsorción es utilizada para operación continua. Una capa está en uso mientras otra está siendo regenerada. La regeneración se lleva a cabo pasando gas de combustión caliente y seco a través de la cama. Las zeolitas son competitivas sólo cuando las cantidades de sulfuro de hidrógeno y disulfuro de carbono son bajas.

Las zeolitas son también capaces de adsorber agua además de los gases ácidos.

### *Absorción química.*

Estos procesos son caracterizados por una alta capacidad para absorber grandes cantidades de gases ácidos. Utilizan una solución de base débil, como la monoetanolamina. El gas ácido forma un enlace débil con la base la cual puede ser regenerada fácilmente. Para éste propósito se utiliza frecuentemente monoetanolamina o dietanolamina.

En general, el tratamiento de los gases de refinería más usado ha sido el proceso a base de dietanolamina. Este proceso emplea una solución acuosa de dietanolamina, a una concentración de 15 a 30% en peso. La disolución se bombea a la cabeza de una columna de absorción que contiene del orden de 20 a 24 platos. Por su absorción en esta disolución se eliminan del gas el sulfuro de hidrógeno y el dióxido de carbono. La disolución rica procedente del absorbedor se lleva a un tanque de desorción que trabaja a presión más baja que el absorbedor y permite que las cantidades de metano y etano disueltas o arrastradas se purguen del sistema. Se precalienta entonces la solución rica y se lleva a un regenerador o desorbedor donde los gases ácidos se desorben de la solución mediante vapor, producido en un rehervidor. El desorbedor contiene también 20 o 24 platos, o una cantidad equivalente de relleno. Los gases ácidos que salen por la cabeza del desorbedor se hacen pasar por un condensador en el que se condensa la mayor parte del vapor. Este condensado se separa de los gases ácidos y se devuelve a la cabeza del desorbedor como reflujo. Se envían entonces los gases ácidos a una unidad de recuperación de azufre donde el sulfuro de hidrógeno se convierte en azufre elemental. La solución pobre se enfría y se devuelve a la cabeza del absorbedor (Figura 2.3).



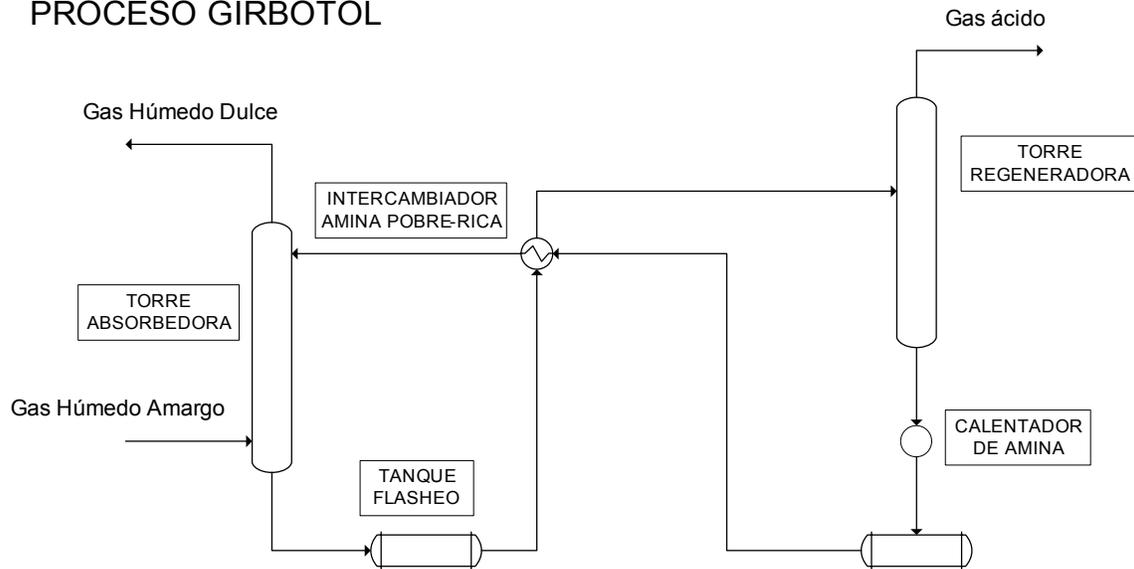
**Figura 2.3** Unidad de tratamiento por aminas (Gary,2001).

### 2.2.2 Proceso Girbotol

Uno de los procesos más importantes y utilizados en la industria petrolera es el endulzamiento de gas natural para la eliminación de gases ácidos por absorción química con soluciones acuosas con alcanolaminas. De los solventes disponibles para remover  $H_2S$  y  $CO_2$  de una corriente de gas natural, las alcanolaminas son generalmente más aceptadas y mayormente usadas que los otros solventes existentes en el mercado (Marbán, 2005).

La descripción del proceso se muestra en la Figura 2.4 y se describe a continuación:

## PROCESO GIRBOTOL



**Figura 2.4** Diagrama de flujo del Proceso Girbotol

Absorción de gases ácidos: Es la parte del proceso donde se lleva a cabo la retención del ácido sulfhídrico y el bióxido de carbono de una corriente de gas natural amargo utilizando una solución acuosa de Dietanolamina (DEA) 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.

### 2.2.2.1 Absorción de Gases Ácidos

La sección de absorción cuenta con los siguientes equipos:

- Torre absorbedora de gases ácidos.
- Separador de gas combustible.

En esta sección se alimentan dos corrientes, una de gas amargo proveniente de los módulos de compresión y otra de solución acuosa de DEA.

El gas amargo es alimentado por el fondo de la torre absorbedora a una presión de  $84.1 \text{ kg/m}^2$  y  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , para ponerse en contacto a contracorriente con la solución de DEA regenerada (DEA pobre), misma que es alimentada por el primer plato de la torre. Antes de entrar a la torre absorbedora, la DEA pobre pasa por un enfriador donde se abate la temperatura hasta unos  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  aproximadamente.

La torre absorbidora de gas amargo, cuenta con 20 platos en los cuales la solución de DEA pobre se pone en contacto directo 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 DEA 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 DEA recuperada sale del separador de gas combustible y se une a la corriente de DEA proveniente del fondo de la torre absorbidora (DEA rica), que se envía a la sección de regeneración de la DEA.

#### **2.2.2.2 Regeneración de Dietanolamina.**

Esta sección cuenta con los siguientes equipos:

- Torre regeneradora de DEA.
- Intercambiador DEA rica /DEA pobre.
- Rehervidor de la torre regeneradora.
- Enfriador de DEA y gas ácido.
- Tanque de balance de DEA.
- Tanque de desorción de hidrocarburos.
- Acumulador de reflujo de la torre regeneradora.
- Bombas de reflujo de la torre regeneradora.
- Filtros de DEA pobre y DEA rica.
- Bombas de DEA pobre.

La solución de DEA rica proveniente del fondo de la torre absorbidora y el separador de gas combustible se alimenta al tanque de desorción con el fin de eliminar los hidrocarburos líquidos y parte de los gases ácidos retenidos por la DEA. 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 DEA rica/DEA pobre, donde se calienta a contracorriente de DEA pobre procedente del rehervidor de la torre regeneradora.

Una vez precalentada, la amina pasa al filtro de DEA rica tipo cartucho, con la finalidad de eliminar los sólidos y partículas de sulfuro presentes en la solución de DEA, formados por el contacto de la amina con el gas. Una vez filtrada la solución continúa hacia la torre regeneradora.

La DEA rica procedente del filtro es alimentada al tercer plato 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 agua a contracorriente con los gases ácidos con el fin de llevar a cabo el lavado de éstos y evitar pérdidas de DEA por arrastre.

El gas ácido saturado con el agua sale del domo de la torre regeneradora fluyendo hacia el enfriador donde se disminuye la temperatura hasta 49 °C 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 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 DEA 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 DEA. 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 DEA pobre, es succionada del tanque de balance por las bombas de amina tipo reciprocante de tres pistones, con el fin de mandar la solución al domo de la torre absorbedora, la presión de descarga de las bombas es de 84.1 kg/cm<sup>2</sup>, 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 absorbedora.

El H<sub>2</sub>S gaseoso es bombeado a través de una línea de 7.62 cm de acero al carbón a presiones de 1.41 a 2.81 kgf/cm<sup>2</sup> a la planta de azufre, en donde se efectúa la licuefacción del gas por compresión y enfriamiento. En la tabla 2.1 se muestran los porcentajes en mol que presentan las corrientes de entrada y de salida (gas tratado y gas ácido) y se puede observar que todo el sulfuro de hidrógeno es removido del gas por medio del proceso girbotol por lo que puede decirse que el proceso tiene una eficiencia del 100%.

**Tabla 2.1** Composiciones de entrada y salida de proceso Girbotol de refinería. (Parkash,2003)

| COMPONENTES      | Entrada %mol | Gas tratado %mol | Gas ácido %mol |
|------------------|--------------|------------------|----------------|
| H <sub>2</sub>   | 11.24        | 14.97            |                |
| H <sub>2</sub> S | 24.89        | 0.00             | 91.45          |
| C <sub>1</sub>   | 19.07        | 25.39            | 0.54           |
| C <sub>2</sub>   | 11.02        | 14.68            | 0.30           |
| C <sub>3</sub>   | 12.99        | 17.30            | 0.25           |
| IC <sub>4</sub>  | 5.15         | 6.86             | 0.05           |
| NC <sub>4</sub>  | 13.46        | 17.92            |                |
| IC <sub>5</sub>  | 0.06         | 0.08             |                |
| NC <sub>5</sub>  | 0.32         | 0.43             |                |
| C <sub>6+</sub>  | 0.41         | 0.54             |                |
| H <sub>2</sub> O | 1.37         | 1.83             | 7.42           |
| Total            | 100.00       | 100.00           | 100.00         |

### 2.3 Procesos de recuperación de azufre.

Hasta 1970, el principal motivo para la recuperación de azufre de los gases de refinería era el económico. El sulfuro de hidrógeno se empleaba, junto con otros gases, como combustible de refinería y las concentraciones de dióxido de azufre en los gases de combustión estaban dentro de los límites aceptables. Incluso, en las refinerías con unidades de recuperación de azufre, el rendimiento en la recuperación era del orden de 90 a 93% del contenido en la corriente de sulfuro de hidrógeno. Debido a la alta toxicidad y concentración del SO<sub>2</sub> producido como gas de combustión, en la actualidad, el principal interés para la recuperación de azufre es el ambiental, por tal motivo se requiere de un rendimiento en la recuperación de sulfuro mayor o igual a 99 en gas de refinería, para lograr este valor de rendimiento es necesario un proceso de dos etapas. Para la primera fase un proceso Claus modificado seguido por el proceso SCOT (Gary,2001).

#### 2.3.1 Proceso Claus.

Los procesos Claus trabajan correctamente con gases que contengan más del 20% volumen de sulfuro de hidrógeno y menos del 5% de hidrocarburos. El proceso original fue descrito por Chace y Claus en 1885. Hoy se emplean variaciones del proceso según las concentraciones de sulfuro de Hidrógeno e hidrocarburos. Las limitaciones de estos procesos son (en % molar):

1. Proceso de combustión parcial:
  - a. Concentración de sulfuro de hidrógeno :  $\geq 50\%$
  - b. Concentración de hidrocarburo:  $< 2\%$

2. Proceso de flujo dividido:
  - a. Concentración de sulfuro de hidrógeno: 20 a 50%
  - b. Concentración de hidrocarburo: < 5%

Este proceso incluye dos secciones principales: la sección del quemador con una cámara de reacción que no tiene catalizador y la sección del reactor Claus. En la sección del quemador, parte de la alimentación que contiene sulfuro de hidrógeno y algunos hidrocarburos es quemada con una cantidad limitada de aire. Las dos reacciones principales que ocurren en esta sección son la oxidación completa de un aparte del sulfuro de hidrógeno alimentado en dióxido de azufre y agua y la oxidación parcial de otra parte de sulfuro de hidrógeno en azufre. Las dos reacciones son exotérmicas y son las siguientes (Matar & Hatch, 2001):

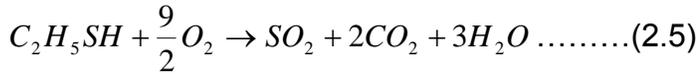


En la segunda sección, el sulfuro de hidrógeno que no se convirtió reacciona con el dióxido de azufre producido sobre un catalizador en el reactor Claus. Normalmente está disponible más de un reactor. En el proceso Super-Claus se utilizan tres reactores. El último reactor contiene un catalizador de oxidación selectiva con alta eficiencia. La reacción es ligeramente exotérmica:



Después de cada fase de reacción, el azufre es removido por condensación. La temperatura del convertidor catalítico debe mantenerse sobre el punto de rocío del azufre para evitar condensación en la superficie del catalizador lo cual reduce la actividad.

Debido a la presencia de hidrocarburos en el gas alimentado a la sección del quemador, algunas reacciones indeseables ocurren, tal como la formación de disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>) y sulfuro de carbonilo (COS). Un buen catalizador tiene una alta actividad hacia la conversión de H<sub>2</sub>S en azufre y la reconversión del COS y CS<sub>2</sub> en azufre y óxidos de carbono. Los mercaptanos en el ácido alimentado aumentan la cantidad de aire demandado. Por ejemplo, aproximadamente 5-13% el incremento en el aire requerido es anticipado si alrededor de 2% mol de mercaptanos están presentes. El incremento en el aire requerido es esencialmente una función del tipo de mercaptanos presentes. La oxidación de mercaptanos puede ser representado como:



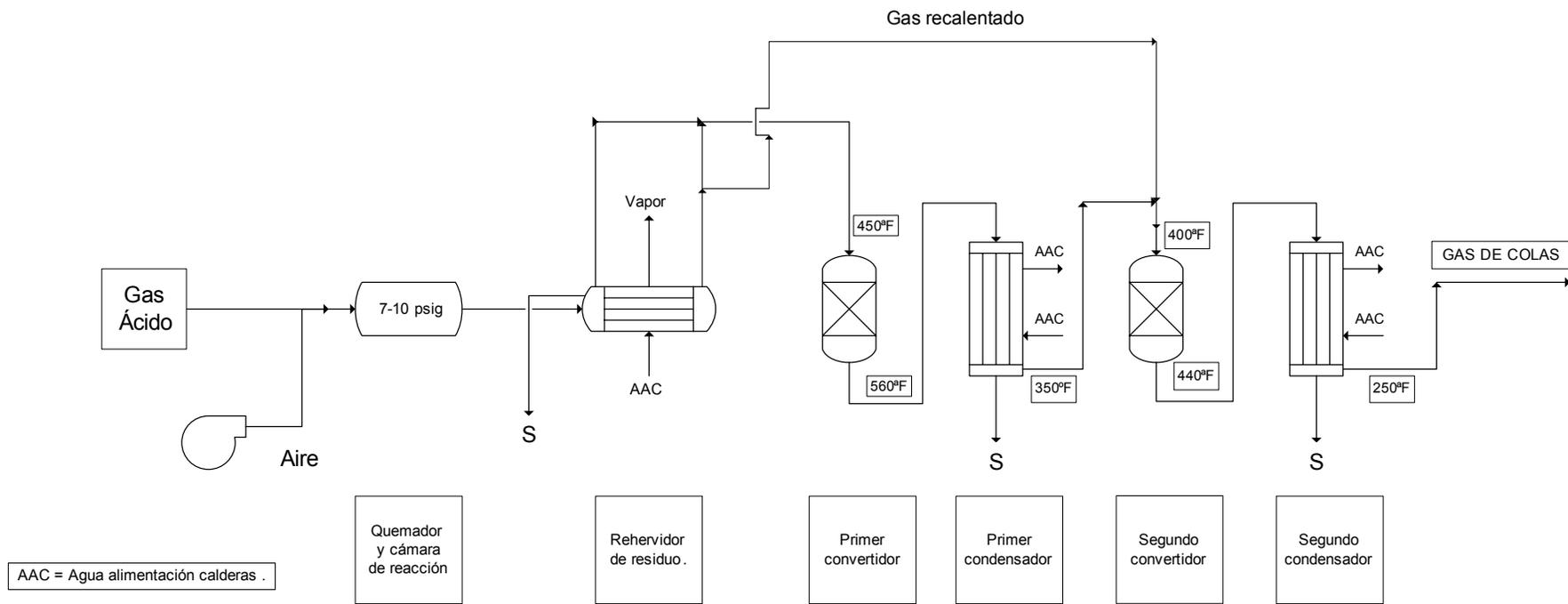
El dióxido de azufre es luego reducido a azufre elemental en el reactor Claus.

En las Figuras 2.5 y 2.6 se muestra el diagrama de flujo del proceso Claus en un solo paso y de flujo dividido. La Tabla 2.2 contiene datos sobre los porcentajes de sulfuro de hidrógeno recuperado y perdido, por lo que se puede concluir que la eficiencia de esta unidad de recuperación de azufre es de 84.78%. Debido a la eficiencia que se obtiene es necesario utilizar un segundo proceso para aumentar el porcentaje de azufre recuperado.

**Tabla 2.2** Rendimientos de la unidad de recuperación de azufre.  
(Parkash,2003)

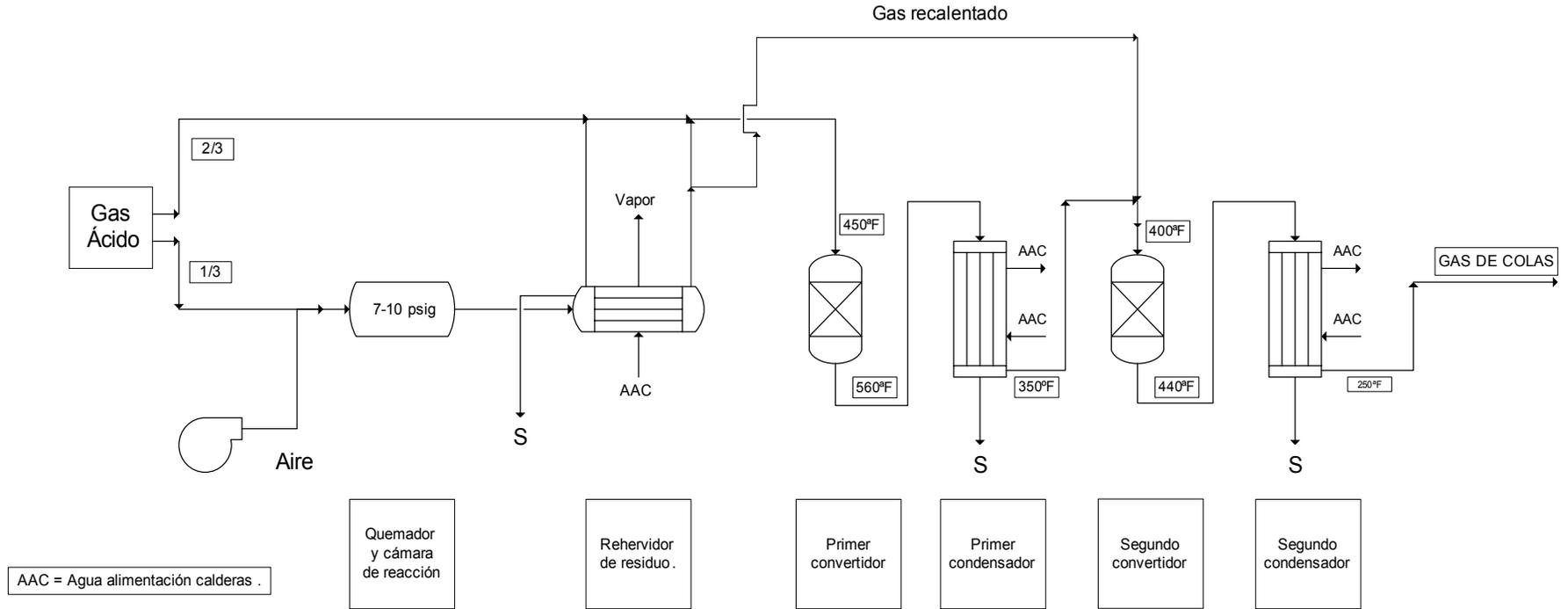
| <b>CORRIENTE</b>    | <b>%Peso</b> |
|---------------------|--------------|
| <b>ALIMENTACIÓN</b> |              |
| H <sub>2</sub> S    | 100          |
| Alimentación total  | 100          |
| <b>PRODUCTOS</b>    |              |
| Azufre              | 84.78        |
| Pérdida             | 15.22        |
| Total               | 100          |

# PROCESO CLAUS EN UN SOLO PASO



**Figura 2.5** Proceso Claus en un solo paso (Gary,2001).

# PROCESO CLAUS DE FLUJO DIVIDIDO



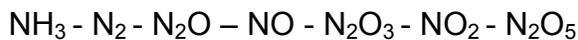
**Figura 2.6** Proceso Claus de flujo dividido (Gary,2001).

## 2.4 Ciclos biogeoquímicos

### 2.4.1 Ciclo del Nitrógeno:

La química del nitrógeno es compleja debido a que éste puede tomar diferentes estados de oxidación que pueden ser inducidos por los organismos vivos. Los cambios de estado de oxidación inducidos por las bacterias pueden ser positivos o negativos y dependen de las condiciones predominantes sean aeróbicas o anaeróbicas.

Desde el punto de vista de la química inorgánica, el nitrógeno puede existir en siete estados de oxidación

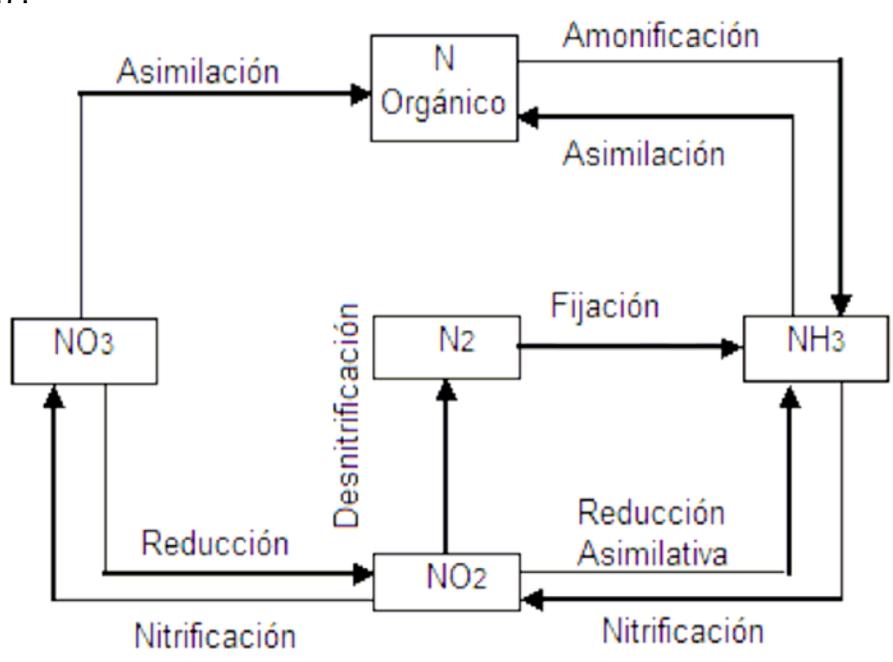


Sin embargo, en los sistemas acuáticos sólo predominan algunos estados de oxidación y éstos son los que tienen más importancia para el ingeniero ambiental en lo que se refiere a la calidad del agua.



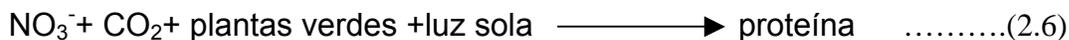
Los anhídridos ácidos de los ácidos nitroso y nítrico son el  $\text{N}_2\text{O}_3$  y el  $\text{N}_2\text{O}_5$ , respectivamente.

Las relaciones que existen entre las diferentes formas de compuestos nitrogenados y los cambios que presentan en la naturaleza se ilustran mejor en la Figura 2.7.



**Figura 2.7** Ciclo del nitrógeno (Metcalf ,2003)

En la producción comercial de fertilizantes, los nitratos también son producidos por oxidación directa del nitrógeno o del amoníaco. Los nitratos sirven para fertilizar la vida vegetal y son convertidos a proteínas.



El nitrógeno atmosférico también es convertido a proteínas por las bacterias fijadoras del nitrógeno.



Además, los compuestos de amoníaco y de amonio se suministran al suelo para producir más proteínas.



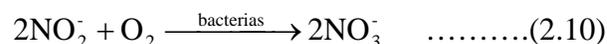
La urea es uno de los compuestos más conocidos del amonio debido a que produce liberación gradual del amoníaco.

El amoníaco liberado por la acción bacteriana sobre la urea y las proteínas puede ser utilizado por las plantas directamente para producir proteína vegetal, si se libera en exceso, más allá de los requerimientos de las plantas, este exceso es oxidado por las bacterias nitrificantes autótrofas. El grupo nitrosomona, conocido como formador de nitrito, en condiciones aeróbicas convierte el amoníaco a nitritos y obtiene energía de oxidación:



Además el amoníaco libre a concentraciones mayores que aproximadamente 0.2 mg/L causa mortalidad en varias especies de peces. A partir de esto se puede concluir que la toxicidad del amoníaco no es un problema en las aguas receptoras que tengan un pH por debajo de 8 y una concentración de nitrógeno amoniacal menor que 1 mg/L.

Los nitritos son oxidados por el grupo nitrobacteria de bacterias nitrificantes, que es también conocido como formador de nitrato.



Los nitratos formados pueden servir como fertilizantes para las plantas. Los nitratos producidos en exceso para las necesidades de la vida vegetal son transportados por el agua que se filtra a través del suelo, debido a que el suelo no tiene la capacidad de retenerlos. De aquí se derivan concentraciones relativamente altas de nitratos en las aguas profundas.

Se han realizado análisis de las diferentes formas del nitrógeno en aguas potables y contaminadas desde que se confirmó que el agua era un vehículo para la transmisión de enfermedades. Las determinaciones han servido como base para juzgar la calidad sanitaria del agua.

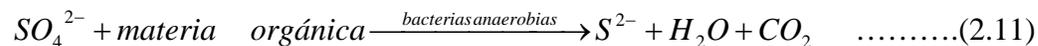
Los químicos que trabajan con desechos y aguas de contaminación saben que la mayor parte del nitrógeno inicialmente está presente en forma de nitrógeno orgánico (proteína) y amoníaco. A medida que el tiempo pasa, el nitrógeno orgánico se convierte gradualmente a nitrógeno amoniacal y más tarde si existen condiciones aerobias, ocurre la oxidación del amoníaco a nitritos y nitratos.

Las determinaciones de nitrógeno se hacen con frecuencia para controlar el grado de purificación obtenida con el tratamiento biológico.

#### 2.4.2 Ciclo del azufre

El ion sulfato es uno de los aniones más abundantes en las aguas naturales. Los sulfatos son importantes en los abastecimientos de agua públicos e industriales, debido a la tendencia de las aguas que los contienen en apreciables cantidades a formar costras duras en calderas e intercambiadores de calor.

Los sulfatos tienen gran importancia porque son directamente responsables de dos problemas serios usualmente asociados con la manipulación y el tratamiento de las aguas residuales. Éstos son la corrosión de las alcantarillas y el olor, que resultan de la reducción de los sulfatos a sulfuro de hidrógeno en condiciones anaeróbicas, como se indica en las siguientes ecuaciones:

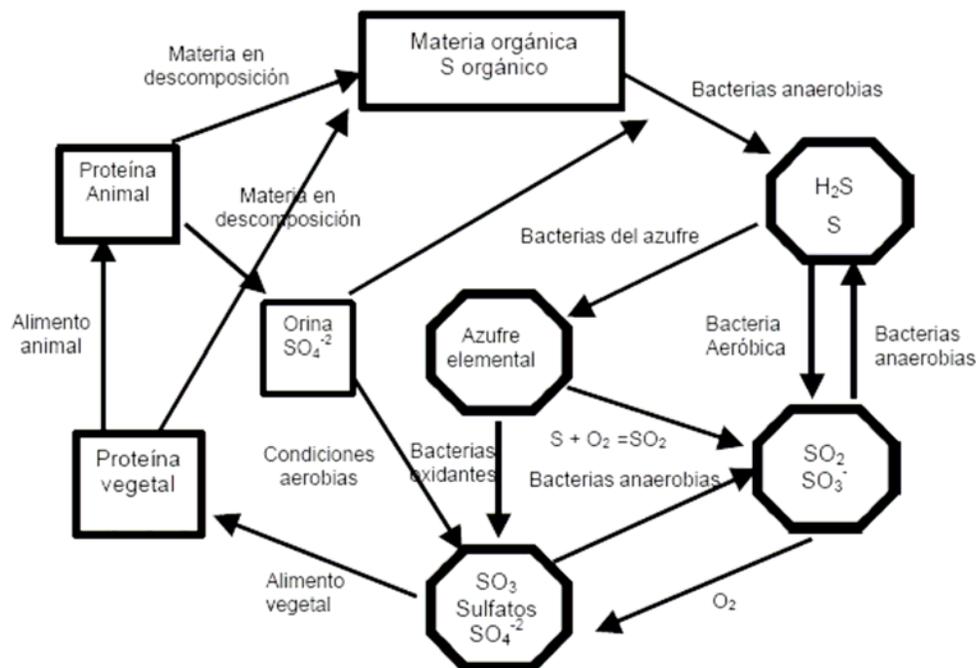


Problemas de olor:

En ausencia de oxígeno disuelto y de nitratos, los sulfatos sirven como fuente de oxígeno (como aceptores de electrones) para las oxidaciones bioquímicas producidas por las bacterias anaeróbicas. En condiciones anaeróbicas el ion sulfato se reduce a ion sulfuro, que establece el equilibrio con el ion hidrógeno para formar sulfuro de hidrógeno, de acuerdo con su constante de ionización primaria  $K_{A1}=9.1 \cdot 10^{-8}$ .

Las relaciones que existen entre  $H_2S$ ,  $HS^-$  y  $S^{2-}$  a diferentes niveles de pH son a valores de pH de 8 y más altos, la mayor parte del azufre reducido esta en

soluciones en forma de iones  $\text{HS}^-$  y  $\text{S}^{2-}$  y la cantidad de  $\text{H}_2\text{S}$  libre es tan pequeña que su presión parcial es insignificante, de modo que no hay problemas de olor. A niveles de pH por debajo de 8, el equilibrio se desvía rápidamente hacia la formación de  $\text{H}_2\text{S}$  no ionizado y a un pH de 7 la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  es aproximadamente del 80%. En estas condiciones, la presión parcial del sulfuro de hidrógeno se hace tan grande que causa serios problemas de olor cuando la reducción del sulfato produce una cantidad significativa de ion sulfuro. Se deben evitar concentraciones mayores que 20 ppm debido a su toxicidad. En la Figura 2.8 se muestra el ciclo del azufre.



**Figura 2.8** Ciclo del azufre

## 2.5 Procesos biológicos

Los procesos biológicos utilizan microorganismos, entre los que destacan las bacterias, para llevar a cabo la eliminación de componentes indeseables del agua, aprovechando la actividad metabólica de los mismos sobre esos componentes, ya que en el metabolismo se llevan a cabo reacciones químicas en presencia de catalizadores orgánicos que son compuestos proteínicos denominados enzimas. También se llevan a cabo una serie de reacciones bioquímicas mediante las cuales los microorganismos utilizan la materia orgánica presente en el agua, la sintetizan y la aprovechan para proveerse de energía mediante su síntesis. (Rodríguez, *et al.*, 2006)

La aplicación de estos procesos consiste en la eliminación de materia orgánica biodegradable, tanto soluble como coloidal. En la mayor parte de los

casos, la materia orgánica constituye la fuente de energía y de carbono que necesitan los microorganismos para su crecimiento. Además, también es necesaria la presencia de nutrientes, que contengan los elementos esenciales para el crecimiento, especialmente los compuestos que contengan N y P, y por último, en el caso de sistema aerobio, la presencia de oxígeno disuelto en el agua es fundamental.

Hernández (1998) menciona los factores que afectan al proceso de depuración biológica:

-Temperatura: Es un factor importante ya que influye en las propiedades físicas del líquido a tratar, se lleva a cabo de manera adecuada entre un intervalo de temperatura de 12 a 38 °C conocida como zona mesofílica.

-pH: De 7 permite que las enzimas estén activadas.

-Transformaciones bioquímicas: La oxidación de los compuestos orgánicos carbonados representa el mecanismo mediante el cual los organismos heterótrofos mediante la energía obtenida de las reacciones bioquímicas se utilizan en la síntesis de la materia orgánica transformadas en nuevas células.

-Nutrimentos: Es necesario que las aguas residuales contengan suficientes cantidades de carbono, nitrógeno, fósforo y elementos minerales para que la síntesis microbiana se efectúe. La cantidad mínima de nutrimentos se determina mediante las ecuaciones 2.14 y 2.15.

$$\frac{DBO_5(ppm)}{N_{total}(ppm)} = \frac{100}{5} \dots\dots\dots(2.14)$$

$$\frac{DBO_5(ppm)}{P_{total}(ppm)} = \frac{100}{1} \dots\dots\dots(2.15)$$

### 2.5.1 Nitrógeno

Es uno de los elementos esenciales para la vida biológica, pero su exceso puede ser tóxico para los seres vivos y causará los siguientes efectos (Dapena, *et al*; 1995):

- En forma amoniacal: Consume oxígeno para pasar a su estado oxidado (nitritos), es tóxico para algunos peces y plantea dificultades en el tratamiento del agua potable.
- En forma de nitratos: Contribuye a la eutrofización de lagos, pantanos, ríos, lagunas; además es perjudicial para la salud humana si se mezcla con agua potable.

- Formas del nitrógeno y su evolución: Los nitritos y nitratos aparecen generalmente en concentraciones casi despreciables. Cuando la concentración de  $\text{NH}_4^+$  es elevada, se produce una mayor acción inhibitoria sobre las bacterias nitrobacter que sobre las bacterias nitrosomas, por lo tanto la nitración no puede seguir a la nitrificación y las concentraciones de nitritos son apreciables.

El nitrógeno total Kjeldahl (N-NTK) representa el total de nitrógeno en forma orgánica y amoniacal sin incluir nitritos ni nitratos.

El nitrógeno orgánico puede ser degradable, con un orden de magnitud de 12% (10% en suspensión y 2% soluble) y 88% respectivamente.

Las dos principales fuentes de contaminación nitrogenada son los de proteínas y urea. La fracción orgánica degradable se transforma en forma amoniacal, mediante el proceso denominado amonificación. La cinética de esta reacción es muy rápida para la urea, pero inferior para las proteínas.

En cambio, en los sistemas de tratamiento del tipo cultivos fijos (lechos bacterianos, discos biológicos, filtros, etc.), en los cuales el tiempo de retención en el reactor es muy corto y puede no completarse la amonificación.

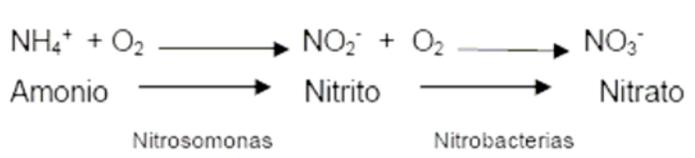
El nitrógeno amoniacal procede de la amonificación del nitrógeno orgánico, una parte de éste nitrógeno se incorpora a la masa bacteriana, a éste fenómeno se le llama asimilación.

Cuando las condiciones ambientales son favorables, en particular la edad de los lodos y la temperatura, el nitrógeno llega a oxidarse a la forma nitrato en el proceso biológico aerobio denominado nitrificación.

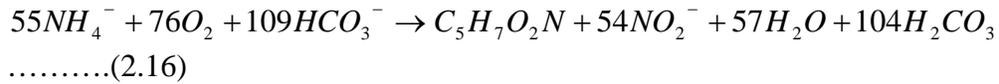
En un reactor anóxico se encuentran bajas concentraciones de oxígeno y algunas bacterias heterótrofas son capaces de consumir oxígeno de los nitratos, los cuales se reducen liberando nitrógeno libre. Este proceso se denomina desnitrificación (Dapena, *et al.*, 1995).

## 2.5.2 Nitrificación

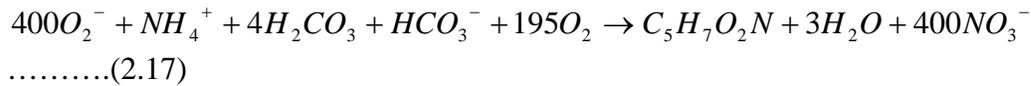
La nitrificación es la oxidación biológica del nitrógeno de amonio el cual es oxidado a nitrito por bacterias y a su vez es oxidado a nitratos, muchos de estos procesos son autótrofos, a través de una bacteria heterótrofa y cuya función es la nitrificación. En muchos casos la cantidad de nitrito que existe en el sistema es pequeña porque la conversión de amonio a nitrito es un proceso intermediario. La formación de nitrato puede ser usada como fuente de nitrógeno o como aceptor de electrones, esto se muestra en la reacción (Rodríguez, *et al.*, 2006).



Para los nitrosomas, la ecuación es la siguiente:



Para los Nitrobacter, la ecuación es:



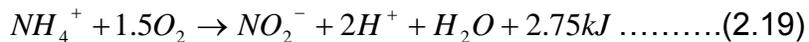
**Tabla 2.3** Coeficientes cinéticos de nitrificación en lodos activados a 20 °C (Metcalf y Eddy, 2003)

| Coeficiente      | Unidad                             | Intervalo  | Valor típico |
|------------------|------------------------------------|------------|--------------|
| $\mu_{mn}$       | gVSS/gVSS*d                        | 0.20-0.90  | 0.75         |
| $K_n$            | gNH <sub>4</sub> -N/m <sup>3</sup> | 0.5-1.0    | 0.74         |
| $Y_n$            | gVSS/gNH <sub>4</sub> -N           | 0.10-0.15  | 0.12         |
| $k_{dn}$         | gVSS/gVSS*d                        | 0.05-0.15  | 0.08         |
| $K_o$            | g/m <sup>3</sup>                   | 0.40-0.60  | 0.50         |
| Valores $\theta$ |                                    |            |              |
| $\mu_n$          | -----                              | 1.06-1.123 | 1.07         |
| $K_n$            | -----                              | 1.03-1.123 | 1.053        |
| $k_{dn}$         | -----                              | 1.03-1.08  | 1.04         |

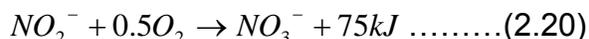
### 2.5.2.1 Microbiología de la nitrificación (Bitton, 1999).

La nitrificación es la conversión del amoníaco en nitratos por acción microbiana. El proceso se lleva a cabo por dos categorías de microorganismos:

- *La conversión de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a NO<sub>2</sub><sup>-</sup>*: Nitrosomonas es una bacteria autotrófica que oxida el amoníaco a nitritos por medio de la hidroxilamina (NH<sub>2</sub>OH). Otros oxidantes del amoníaco son Nitrospira, Nitrosococcus, Nitrosolobus y Nitrosovibrio.



- *La conversión de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> a NO<sub>3</sub><sup>-</sup>*: Nitrobacter convierte los nitritos a nitratos:



Otros oxidantes de los nitritos son Nitrospira y Nitrococcus.

La oxidación de  $NH_4^+$  a  $NO_2^-$  y luego a  $NO_3^-$  es un proceso que produce energía. Los microorganismos utilizan la energía generada para asimilar el  $CO_2$ . El carbón necesario por las especies nitrificantes es satisfecha por el dióxido de carbono, bicarbonato o carbonato. La nitrificación es favorecida por la presencia de oxígeno y suficiente alcalinidad para neutralizar los iones de hidrógeno producidos durante el proceso de oxidación. Teóricamente, el oxígeno requerido es 4.6  $mgO_2/mgNH_4^+-N$  oxidado a  $NO_3^-$ . Aunque ellos son aerobios obligados, las especies nitrificantes tienen menos afinidad por el oxígeno que las bacterias heterótrofas aeróbicas. El pH óptimo para el crecimiento de las Nitrobacter es 7.2-7.8. La producción ácida resultante de la nitrificación puede causar problemas en las aguas residuales sin amortiguador (buffer) de pH.

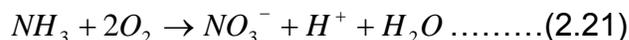
Aunque los nitrificantes autótrofos son predominantes en la naturaleza, la nitrificación puede llevarse a cabo por bacterias heterótrofas y fungi. Estos microorganismos utilizan fuentes de carbón orgánico y oxidan al amoníaco en nitrato. Sin embargo, la nitrificación heterótrofa es mucho más lenta que la autótrofa y probablemente no tiene una contribución significativa.

#### 2.5.2.2 Factores que controlan la nitrificación.

Varios factores controlan la nitrificación en las plantas de tratamiento de agua residual. Estos factores son la concentración de amoníaco/nitrito, concentración de oxígeno, pH, temperatura y la presencia de químicos tóxicos.

*Concentración de amoníaco/nitrito:* El crecimiento de las nitrosomonas y nitrobacter siguen la cinética de Monod y depende de la concentración de amoníaco y nitrito respectivamente.

*Nivel de oxígeno:* La concentración de oxígeno disuelto es uno de los factores más importantes que controla la nitrificación. La constante de saturación media de oxígeno ( $K_O$ ) es 1.3mg/L. Para que la nitrificación proceda, el oxígeno debe ser bien distribuido en el tanque aereado para un sistema de lodos, y su nivel no debe ser menor a 2mg/L.



Para oxidar 1 mg de amoníaco se necesitan 4.6 mg de  $O_2$ . Estudios han demostrado el posible crecimiento de las Nitrobacter en ausencia de oxígeno disuelto, usando  $NO_3^-$  como aceptor de electrones y sustancias orgánicas como fuente de carbón.

*Temperatura:* La rapidez de crecimiento de las especies nitrificantes es afectada por la temperatura en el rango de 8 a 30°. La temperatura óptima se reporta alrededor de 30°C.

*pH:* El valor de pH óptimo para Nitrosomonas y Nitrobacter está entre 7.5 y 8.5. La nitrificación termina en valores por debajo de 6.0. La alcalinidad es destruida como resultado de la oxidación de amoníaco por las especies nitrificantes. Teóricamente, la nitrificación destruye la alcalinidad, como CaCO<sub>3</sub> en cantidades de 7.14mg/1mg de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N oxidado. Es por esto que debe haber suficiente alcalinidad en el agua residual para balancear la acidez producida por la nitrificación. La disminución de pH que resulta de la nitrificación puede ser minimizada aereando el agua residual para remover el CO<sub>2</sub>. A veces se adiciona cal para incrementar la alcalinidad del agua residual.

*Inhibición tóxica:* Los organismos nitrificantes están sujetos a inhibiciones de productos y sustratos y también son sensibles a varios compuestos tóxicos que se encuentran en el agua residual. Parece que muchos de estos compuestos son más tóxicos para las Nitrosomonas que para las nitrobacter. La materia orgánica en aguas residuales no es directamente tóxica para los agentes nitrificantes. La inhibición aparente por materia orgánica es posible que sea indirecta y pueda deberse al agotamiento de O<sub>2</sub> por agentes heterótrofos. Los compuestos más tóxicos para los nitrificantes son el cianuro, tiourea, fenol, anilinas y metales pesados (plata, mercurio, níquel, cromo, cobre y zinc).

**Tabla 2.4** Condiciones óptimas para la nitrificación.

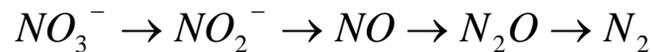
| Características  | Valor       |
|--|-------------|
| Rango de pH permisible (95% nitrificación)   | 7.2-8.4     |
| Temperatura permisible (95% nitrificación)   | 15-35       |
| Temperatura óptima (°C)  | 30          |
| Oxígeno disuelto (mg/L)  | >1.0        |
| Sólidos Suspendidos Volátiles (mg/L)   | 1,200-2,500 |
| Metales pesados que inhiben la nitrificación (Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr)  | <5 mg/L     |
| Organismos tóxicos que inhiben la nitrificación  |             |
| Compuestos fenólicos de halógeno sustituido  | 0 mg/L      |
| Solventes de halógeno  | 0 mg/L      |
| Fenol y cresol   | <20 mg/L    |
| Cianuros y compuestos de los cuales se libera ácido hidrocianico en acidificación                                    | <20 mg/L    |
| Oxígeno necesario (estequimétrico, lb O <sub>2</sub> /lb NH <sub>3</sub> -N, más demanda de oxidación de carbonáceos | 4.6         |

### 2.5.3 Desnitrificación

La desnitrificación heterótrofa es un proceso respiratorio microbiano que suministra a los organismos la energía necesaria para su crecimiento; se produce gracias a los nitritos y nitratos que se reducen a nitrógeno molecular y se muestra en la siguiente reacción. Éste es un gas inerte que no se utiliza para el crecimiento biológico (Dapena, *et al.*, 1995).

Desde el punto de vista ecológico, la desnitrificación transforma el nitrógeno de compuestos tóxicos a compuestos aceptables en el ambiente.

La desnitrificación reduce los nitritos y nitratos utilizando su oxígeno para oxidar el azufre que se transforma en sulfatos. La reducción de 1 g N-NO<sub>3</sub> necesita 2.5 g de azufre y una alcalinidad de 5 g de CaCO<sub>3</sub> y produce 7.5 g de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Dapena, *et al.*, 1995).



Campos de interés de la desnitrificación:

1. Recupera una parte de la alcalinidad consumida por la nitrificación 3.5 g CaCO<sub>3</sub>/g N-NO<sub>3</sub> reducido.
2. Recupera una parte del oxígeno consumido por la nitrificación: 2.6 g O<sub>2</sub>/g N-NO<sub>3</sub> reducido.

Factores que afectan a la cinética de desnitrificación:

1. Concentración de nitratos: Las constantes de semisaturación relativas al nitrógeno son muy pequeñas, inferiores a 0.2 mg/L de N. En consecuencia, el grado de crecimiento de las bacterias desnitrificantes no disminuye con el contenido de nitratos.
2. Concentración de oxígeno: La determinación de la concentración máxima de oxígeno, por encima de la cual puede comenzar la inhibición es difícil de realizar, y los resultados son casi contradictorios, pues se encuentran entre valores desde 0.2 a 9.5 mg/L.
3. El pH: El pH óptimo es cercano al de la nitrificación, comprendido, entre 7.5 y 9.0.
4. Inhibidores y tóxicos: Las bacterias desnitrificantes también son sensibles, como todos los organismos heterótrofos.

## 2.6 Alcanolaminas

Alcanolaminas son moléculas bifuncionales formadas con amina y un grupo funcional alcohol, éstas son básicamente derivados del ion amonio, tienen una alta densidad y solubilidad en el agua. La combinación de las propiedades químicas y estructuras inherentes a estas especies hace que las alcanolaminas puedan ser biodegradables (Ndegwa, *et al.*, 2004).

### 2.6.1 Uso de alcanolaminas

Las aminas terciarias como la MDEA (Metildietanolamina) pueden utilizarse para remover CO<sub>2</sub> de mezclas de gases y en procesos de endulzamiento de gas para la extracción de gases ácidos.

TEA (Trietanolamina) se usa en la formulación de productos como detergentes, cosméticos, shampoos y otros productos de cuidado personal. Mientras que en el campo industrial es utilizada como inhibidor de corrosión en metales, agente neutralizador en la agricultura y formulación de herbicidas (Gonsior y Stanley, 1996)

### 2.6.2 Degradación de alcanolaminas

Los procesos de degradación química en alcanolaminas como la hidrólisis, fotólisis y biodegradación son procesos importantes que influyen en el ambiente.

Zahn y Wellens (1980) realizaron mediciones indirectas como son el consumo de O<sub>2</sub>, producción de CO<sub>2</sub> o remoción de COD para determinar la biodegradación de la TEA encontrando un 89% de remoción en TEA con 1000 mg/l de DQO después de 14 días sin embargo; Gerike (1980) reportó una remoción de 82% en 8 días la única variación de los experimentos realizadas fue la aclimatación microbial .

Estudios posteriores realizados por Gonsior (1996) para la biodegradación primaria de TEA mediante un proceso de tratamiento de carbón activado convencional permiten la remoción necesaria para descargar el agua de uso doméstico e industrial. Obteniendo la ecuación 2.22:

$$C = C_0 - \left[ C_0 (1 - b \exp^{kt})^{-1/n} \right] \dots\dots\dots(2.22)$$

Donde C = Concentración de TEA al tiempo t  
C<sub>0</sub> = Concentración inicial de TEA  
kb = Constante de velocidad de primer orden de la biodegradación primaria.

n = Los pequeños efectos que tiene k

Encontrando también que el tiempo de vida media para la biodegradación primaria y la mineralización es de

$t_{1/2} = \ln 2/k$  donde k es la constante de velocidad de primer orden.

Mientras que pruebas de biodegradabilidad aerobia realizadas a MDEA y piperazina (Dietilendiamina) mediante pruebas por lotes basadas en ISO 7827 a una temperatura de 20° C considerando un flujo de 4 g/L de MDEA mostraron que en un periodo de 28 días no hay degradación sin embargo; al realizar pruebas en continuo con un tiempo de retención hidráulica de 2 días y un flujo de 40 L/d hay una biodegradación de más de 96 % de COT. (Furhacker, et al., 2003).

Otros estudios realizados para la biodegradabilidad de MEA en aceite considerando 200 mg de MEA por kg. de aceite obtuvieron una remoción total en un periodo de 10 días considerando un sistema aerobio y 12 días en un sistema anaerobio, encontrándose una inhibición en el crecimiento de microorganismos a concentraciones de 1500 mg de MEA/kg de aceite (Ndegwa, et al., 2004)

Para determinar la biodegradabilidad de MEA (Monoetanolamina), MEG (Etilenglicol) y TEG (Trietilenglicol) a una concentración 40% peso (100 g aceite+150 g de agua subterránea) y una temperatura de 23 °C en biorreactores escala laboratorio considerando un sistema aerobio y anaerobio, los cuales se monitorearon por un periodo de 98 días y por duplicado solo se alcanzó una degradación de 25 %. (Mrklas, et al., 2004)

En estas biodegradaciones se obtienen productos como etanol, ácido acético y amonio ( $\text{NH}_4^+$ ). En donde se encontró que el etanol y ácido acético pueden ser completamente degradados por medio aerobio o anaerobio, como metanogénesis. Pero para la degradación del amonio es necesario emplear una nitrificación (condiciones aerobias) y desnitrificación (condiciones anaerobias) en donde es necesario el uso de ciertas condiciones como son la medición de parámetros como pH y conductividad eléctrica.

En reactores aerobios se puede llevar a cabo la nitrificación en la cual se da la transformación de amoníaco a nitrito y posteriormente a nitratos, pero aquí hay una inhibición debido a que el ion amonio se disuelve y a que también se forma el intermediario hidroxilamina. Sin embargo durante la fase aerobia se encontró una inhibición de especies Nitrobacter que son capaces de producir nitratos a partir de nitritos. También se encontró que al adicionar 40 mg/d de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (fosfato de potasio-dihidrogenado) se incremento una magnitud la biodegradabilidad en el sistema aerobio.

Posteriormente Reza y Trejo (2006) realizaron estudios para la degradación de alcanolaminas como DEA con una pureza de 99.7 %, MDEA con una pureza de 99.4% a una concentración de 10 y 35% y AMP (2-amino-2 metil-

1-propanol) con una concentración de 0-8% y una pureza de 98.7% considerando una temperatura de 200 °C estas alcanolaminas fueron analizadas después de 90 horas mediante cromatografía de gases.

En estos estudios se encontró que la solución acuosa de MDEA se degrada más lentamente que la DEA bajo las mismas condiciones de experimentación. También se encontró que la AMP es más resistente a la degradación que la DEA pero menos que la MDEA. La degradación térmica que presenta la DEA y MDEA es mínima sin la presencia de gases ácidos a temperaturas mayores de 200 °C.

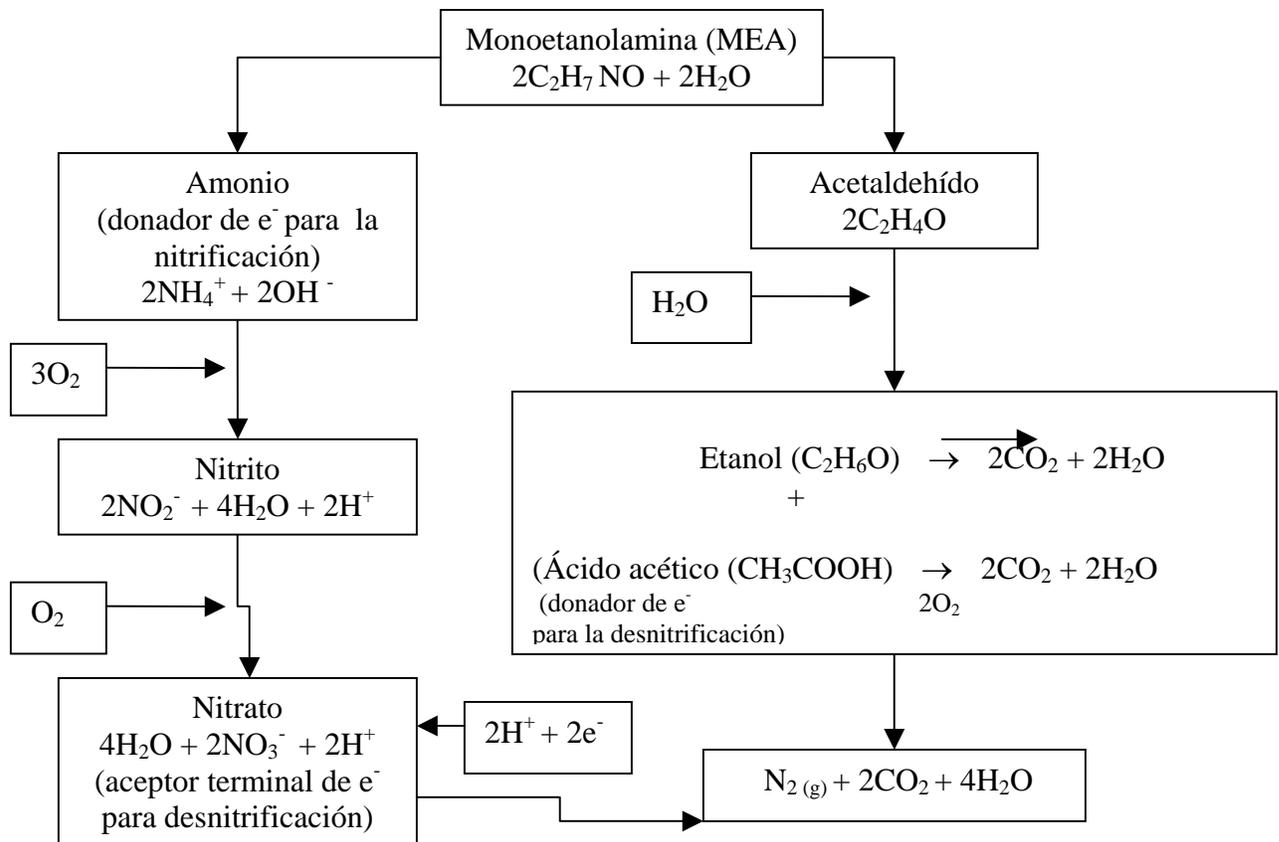
Es por esta razón que estas alcanolaminas pueden ser usadas para producir eficiencias altas para la formulación de solventes para el tratamiento de gas natural industrial y para aceites en refinerías.

### **2.6.3 Rutas metabólicas de la degradación de las aminas**

La biodegradabilidad de la MEA en aceite es un proceso que involucra la hidrólisis de ion amonio y acetaldehído, bajo condiciones aeróbicas.

En la reacción de hidrólisis de acetaldehído se degrada a etanol y ácido acético, en condiciones aerobias ácido acético y etanol son consumidas por bacterias. En la Figura 2.9 el ácido acético es un electrón donador para la desnitrificación de nitratos sin embargo; el etanol u otro carbón orgánico pueden actuar como electrón donador.

La MEA se degrada por hidrólisis a etanol y ácido acético mediante sistemas aerobios, anaerobios con ion amonio. En la Figura 2.9 se observa que el oxígeno es requerido para oxidar el ácido acético así como etanol para crear nitratos, terminando la reacción en el momento en el que se produce el gas nitrógeno además se acumula el ácido acético y amoniaco en condiciones aerobias. El acetato es degradado rápidamente por bacterias aeróbicas y consecuentemente el ácido acético pero es necesario que antes el ion amonio deba oxidar los nitratos, esto es posible gracias al oxígeno que se encuentra presente en el sistema aerobio. La abundancia de ácido acético y etanol proviene de electrones donadores para llevar acabo la desnitrificación (Ndegwa, *et al.*, 2004).revisar porque esta confuso.



**Figura 2.9** Biodegradación de monoetanolamina

En este estudio también se examinaron variables como oxígeno, nutrientes, inhibidores de la nitrificación y temperatura. Los cuales indican que la MEA es biodegradable en condiciones aerobias y anaerobias a concentraciones mayores de 1500 mg/kg. Sin embargo; a temperaturas de 5 °C se reduce la biodegradación.

La producción de dióxido de carbono indica la actividad biológica ocurrida en el aceite. En experimentos anaerobios la mineralización de etanol y ácido acético y la nitrificación de ion amonio requiere de oxígeno ya que sin nitratos no ocurre la desnitrificación provocando la falta de acumulación del gas nitrógeno.

Se presentó también un incremento en la cantidad de nitrógeno gas debido a la producción de gas y a la cantidad inicial de amoníaco presente en el agua con el aceite; es decir a la actividad biológica en el aceite.

#### 2.6.4 Constantes cinéticas de degradación biológica

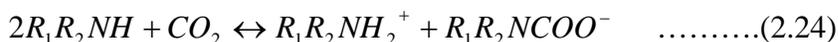
Bavbek y Alper (1999) estudiaron mecanismos entre soluciones acuosas de CO<sub>2</sub> y alcanolaminas como 1-amino-2-propanol,3-amino-1-propanol,2-metil

aminoetanol y 2-etilaminoetanol, las cuales se encuentran en el orden de 1.1 y 2 estos experimentos se llevaron a cabo a temperaturas de 30 °C.

La reacción que ocurre entre aminas terciarias y H<sub>2</sub>S considerando el protón donador del ácido de Bronsted es la reacción 2.23:



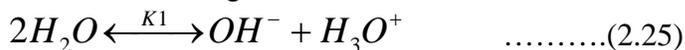
Mientras que aminas primarias y secundarias mediante la reacción 2.24 con CO<sub>2</sub>, es:



Otros estudios realizados para determinar la cinética de reacción entre dióxido de carbono con una concentración de 3 a 9 M y solución acuosa de MEA fueron investigadas a temperaturas de 20-60 °C. (Aboudheir et al., 2003)

Estos investigadores encontraron que pueden ocurrir las reacciones 2.25 a 2.34 cuando se absorbe CO<sub>2</sub> en solución acuosa de MEA.

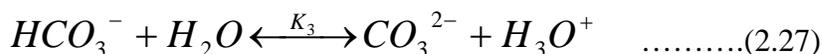
Ionización del agua:



Disociación de CO<sub>2</sub> disuelto a través de ácido carbónico:



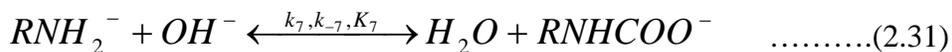
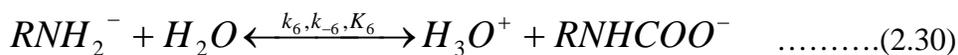
Disociación de bicarbonato:



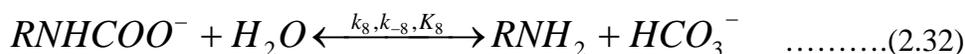
Formación de MEA y reacción de CO<sub>2</sub>:



Formación por desprotonación:



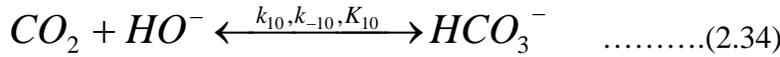
Reacción de hidrólisis:



Disociación de MEA:



Formación de bicarbonato:



La rapidez con la que se absorbe CO<sub>2</sub> en MEA se expresa en 2.4 (Blauwho *et al.*, 1984; Glasscock *et al.*, 1991; Versteeg *et al.*, 1996):

$$r_{CO_2-MEA} = \frac{[CO_2][RNH_2] - k_{-4}/k_4[RNHCOO^-](\sum k_{-b}[BH^+]/\sum k_b[B])}{1/k_4 + (k_{-4}/k_4 \sum k_b[B])} \quad \dots\dots\dots(2.35)$$

Mediante un modelo de cinética termonuclear se encontró las ecuaciones 2.36 y 2.37:

$$k_{RNH_2} = 4.61 \times 10^9 \exp\left(\frac{-4412}{T}\right) \quad \dots\dots\dots(2.36)$$

$$k_{H_2O} = 4.55 \times 10^6 \exp\left(\frac{-3287}{T}\right) \quad \dots\dots\dots(2.37)$$

Para la reacción reversible de CO<sub>2</sub> absorbido en MEA se tiene la ecuación 2.38:

$$r_{CO_2-MEA} = -(k_{RNH_2}[RNH_2]) + k_{H_2O}[H_2O] \times \left( [RNH_2][CO_2] + \frac{1}{K_{RNH_2}} [RNHCOO^-][H_3O^+] \right) \quad \dots\dots\dots(2.38)$$

donde K<sub>RNH<sub>2</sub></sub> es la constante de equilibrio en la reacción.

Se estudio la cinética de reacción de una serie de alcanolaminas mezcladas en las que se encuentran 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) con amina primaria MEA y amina secundaria DEA a 25, 30, 35, y 40 °C obteniendo constantes de velocidad de reacción de primer orden ( Ali, 2005)

Al estudiar cinéticas de absorción de CO<sub>2</sub> considerando una mezcla de soluciones de MDEA y MEA al 30 % peso considerando un intervalo de temperatura de 25-60 °C las constantes de velocidad en función de la temperatura mediante ecuaciones de Arrhenius 2.39, 2.40 y 2.41 son (Ramachandran, 2006):

$$k_{MEA} = 9.56 \times 10^8 \exp\left(\frac{-3802.4}{T}\right) \dots\dots\dots(2.39)$$

$$k_{OH^-} = 5.04 \times 10^{12} \exp\left(\frac{-5411.0}{T}\right) \dots\dots\dots(2.40)$$

$$k_{MDEA} = 2.58 \times 10^8 \exp\left(\frac{-3736.5}{T}\right) \dots\dots\dots(2.41)$$

Obteniendo una velocidad de reacción mediante la ecuación 2.42:

$$r_{CO_2} = (k_{OH^-} [OH^-] + k_{MEA} [MEA]) MEA + (k_{2,MDEA} [MDEA]) CO_2$$

.....(2.42)

### 2.6.5 Corrosión y Métodos de Control de corrosión en sistemas de aminas que contienen sulfuro de hidrógeno

Las soluciones de alcanolaminas son comúnmente utilizadas para remover contaminantes gases ácidos de corrientes en varios procesos. Uno de los principales problemas de operación relacionado con el uso de alcanolaminas, en las plantas endulzadoras, es la corrosión. Muchos trabajos (Cummings, et al., 1998) han sido realizados para entender los mecanismos de corrosión en sistemas de amina.

El tipo y avance de corrosión depende del tipo de amina utilizada, de la presencia de contaminantes en solución, de la solución que contiene los gases ácidos, de la temperatura y presión, de la velocidad a la cual fluye la solución, entre otros. Los mayores agentes corrosivos son los gases ácidos como el ácido sulfhídrico y el dióxido de carbono, los cuales son la razón de la existencia de sistemas de amina.

La corrosión no es causada por la amina por sí sola, pero es causada por el sulfuro de hidrógeno o el dióxido de carbono disuelto y por los productos de degradación de la amina. La corrosión es más severa en los lugares donde los ácidos gases son removidos de la solución de amina rica. Aquí, la temperatura y la turbulencia son más altas. Esto incluye el rehervidor del regenerador y algunas porciones del regenerador como tal. La corrosión también puede ser un problema significativo en el lado de la amina rica del intercambiador de calor y en las bombas de solución de amina.

En general, la corrosión es más severa en sistemas que remueven sólo dióxido de carbono y es menos severa en sistemas de remueven sólo sulfuro de hidrógeno. La corrosión en plantas de aminas que usan monoetanolamina es más severa que en las que utilizan dietanolamina, ya que es más propensa a la degradación (Rodríguez ,1999).

A pesar de que el sulfuro de hidrógeno no es corrosivo en ausencia de humedad, si ésta está presente el gas llega a ser corrosivo. Se vuelve severamente corrosivo donde el bióxido de carbono u oxígeno se encuentra presente también. El mecanismo general de este tipo de corrosión puede simplificarse químicamente aunque no completamente como se indica:



Aunque es usado el hierro en este ejemplo, otros metales reaccionan esencialmente en la misma manera para producir sulfuros metálicos. El sulfuro de hierro producido por esta reacción generalmente se adhiere a las paredes del acero como un polvo o incrustación negra. La incrustación tiende a causar una aceleración local de la corrosión porque el sulfuro de fierro es catódico al acero. Esta reacción resulta en una notable picadura profunda sobre el equipo. El hidrógeno liberado en la reacción anterior penetra en el acero donde puede alearse con él fragilizándolo, o formando hidrógeno molecular.

Como se vio en la reacción (2.43) para la reacción de corrosión, ni oxígeno ni bióxido de carbono se requieren para producir corrosión sulfurosa. Su presencia, no obstante, acelera enormemente la severidad de la corrosión. De hecho, algunos de éstos, está siempre presente donde la corrosión por sulfuro de hidrógeno es un problema severo (Rodríguez ,1999).

Las sales estables al calor son responsables por el incremento de la naturaleza corrosiva de las soluciones de aminas. Un método alternativo propuesto para reducir la naturaleza corrosiva de las sales estables al calor en soluciones de amina es la adición de hidróxido de sodio o un neutralizador propio. Sin embargo, en la literatura se indica que este método tiene un pequeño efecto bajando los niveles de corrosión y en algunas circunstancias aumenta la naturaleza corrosiva de la solución de amina.

Los aniones de sales estables al calor aumentan la corrosión en aminas cargadas de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>. La reducción de la concentración de aniones de sales estables al calor reduce este aumento de corrosión por gases ácidos en sistemas de aminas. La tecnología de neutralización con hidróxido de sodio no fue adecuada para la reducción de corrosión en sistemas de aminas. La mejor vía para disminuir la corrosión en sistemas de aminas es manteniendo baja la concentración de sales por medio de la remoción periódica. (Cummings *et al.*,1998)

#### **2.6.5.1 Bicina**

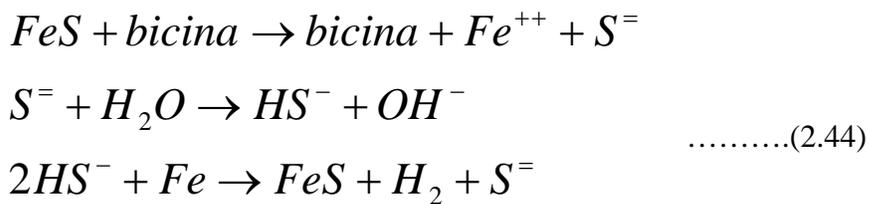
Es también llamada bis(2-hydroxyetil)glicina ((HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COOH), fue reportada como un producto de degradación de soluciones de alcanolamina y alquilalcanolamina. La bicina como aminoácido ha sido encontrado en numerosos

sistemas de tratamiento de amina incluyendo unidades de tratamiento de gas, algunos servicios de refinería y algunas plantas de procesado de gas natural. Las bicina se forman en sistemas de tratamiento de aminas como resultado de la degradación de amina debido a la presencia de oxígeno y/o dióxido de azufre. La presencia de bicina sola en un sistema de amina no es necesariamente corrosiva. Sin embargo, la bicina es un fuerte quelador con hierro y puede iniciar un mecanismo corrosivo rápido en presencia de H<sub>2</sub>S. Hay muchos mecanismos propuestos para la formación de bicina.

La primera propuesta es la reacción de cianuro con formaldehído para formar bicina. La segunda propuesta involucra la reacción de DEA con glioxal para formar bicina. Y la tercera propuesta es la degradación directa de DEA con O<sub>2</sub> para formar bicina. El cuarto camino involucra la reacción desproporcionada de MDEA a TEA y otras mezclas de amina (como DEA y MEA) y oxidación de TEA a bicina.

La bicina tiene un doble impacto en las soluciones de amina para tratamiento de gas. Primero, ésta forma sales de amina estables al calor ya que el ácido carboxílico es un ácido fuerte y el grupo amino es una base más débil que las aminas utilizadas comúnmente para el tratamiento de gas. Segundo, la bicina contribuye a la corrosión del equipo de la planta de amina.

La participación de la bicina en el proceso de corrosión como quemador, más que como un corroedor directo, se puede explicar de la siguiente forma:

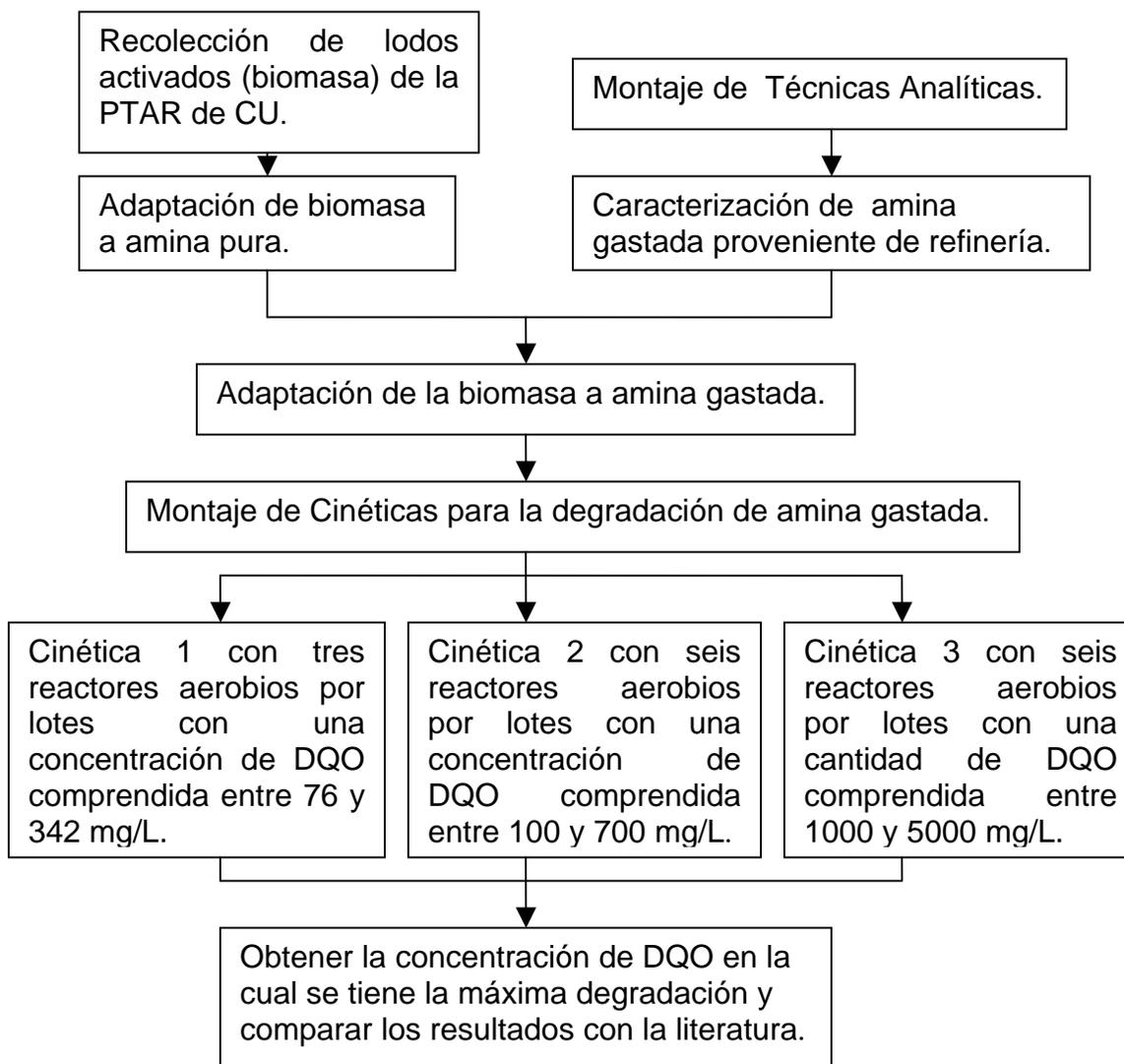


Entonces, el suministro de H<sub>2</sub>S (HS<sup>-</sup>) en la superficie del metal es rellenado por la acción de la bicina. La presencia de bicina sola en un sistema de amina no es necesariamente corrosiva, sin embargo, la bicina es un quelador fuerte con hierro y puede iniciar, en presencia de H<sub>2</sub>S, un mecanismo de acción corrosiva rápida.

## CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta el desarrollo experimental que se llevó a cabo en el laboratorio 301 del conjunto E de la Facultad de Química para determinar la degradación de aminas gastadas provenientes de una refinería, mediante la adaptación de microorganismos a soluciones de estas aminas en un proceso biológico aerobio de biomasa suspendida, controlando condiciones de pH, de alimentación así como de aeración.

El procedimiento que se utilizó es descrito de la Figuras 3.1 a la 3.4.



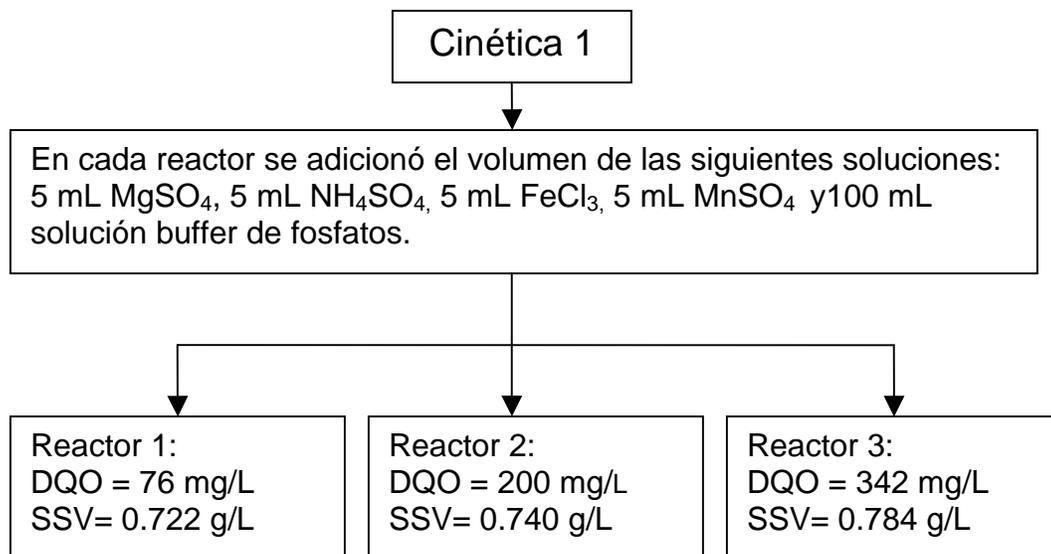
**Figura 3.1** Diagrama de flujo general de la investigación

Debido a que la amina gastada es una sustancia que contiene una concentración muy alta de contaminantes, en este estudio se utilizó principalmente el parámetro de DQO, para determinar la cantidad de materia orgánica e inorgánica que se degrada mediante el tratamiento biológico aerobio por lotes, ya que para la determinación de DQO se ocupa un método que resulta más práctico y fácil que la determinación de NTK.

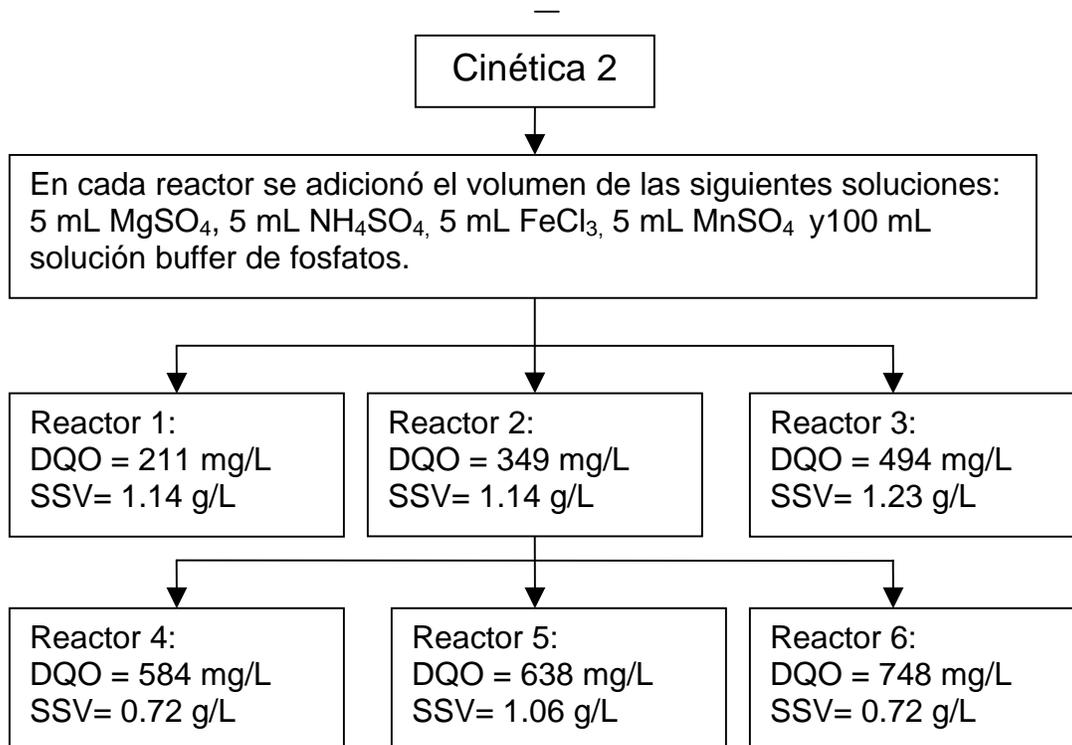
Sin embargo, para la cinética 3 se realizaron mediciones de NTK, nitrógeno orgánico y amoniacal, debido a que la medición de estos parámetros eran necesarios para establecer si el proceso de nitrificación se estaba llevando a cabo, ya que aunque se observó con las cinéticas anteriores que la concentración de DQO y nitritos estaba disminuyendo y la de nitratos aumentando, era necesario verificar que todas las transformaciones de nitrógeno se estuvieran efectuando.

De la Figura 3.2 a la 3.4 se muestran las condiciones y concentraciones de DQO, SSV y NTK iniciales de cada cinética.

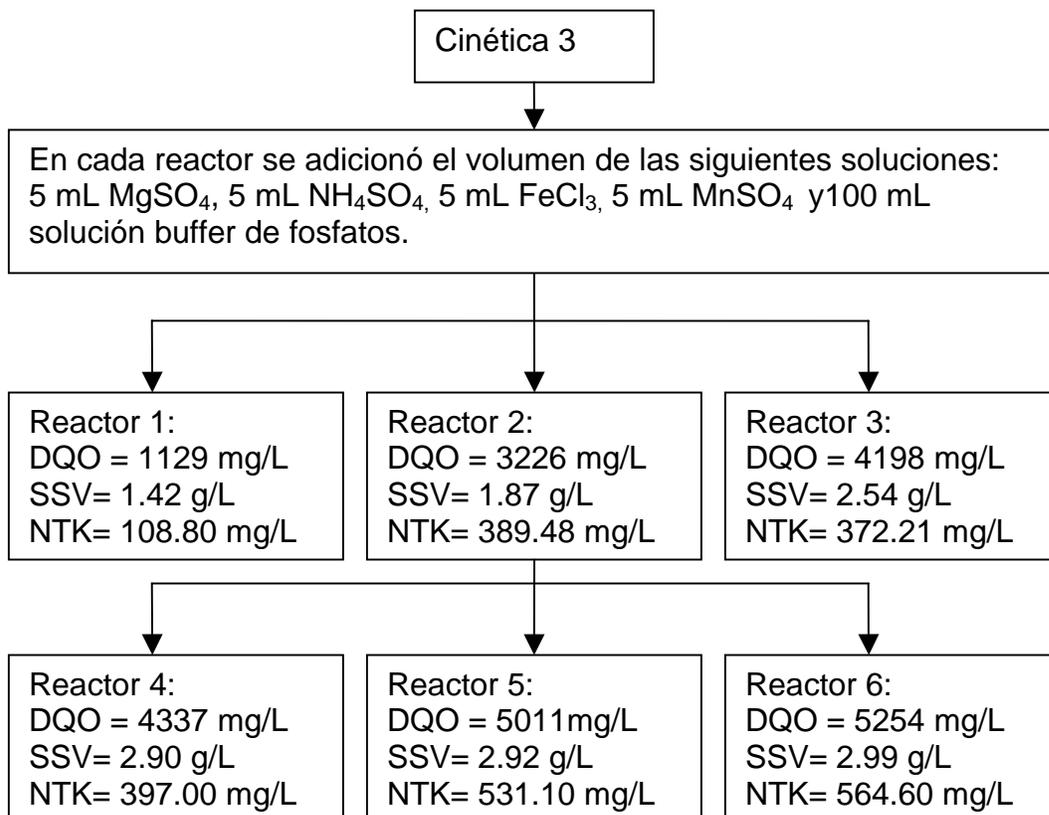
Los modelos para describir la remoción de contaminantes de las aguas residuales ocupan, en la mayoría de los casos, estos parámetros (Winkler,1994).



**Figura 3.2** Condiciones iniciales para cada reactor de la cinética 1



**Figura 3.3** Condiciones iniciales para cada reactor de la cinética 2



**Figura 3.4** Condiciones iniciales para cada reactor de la cinética 3

### 3.1 Adaptación de la biomasa

Como primera etapa se procedió a la adaptación de la biomasa por un periodo de 1 semana con amina pura, alimentando una concentración de 1000 mg/L, expresada como DQO y se adicionó 1g/L de Cloruro de amonio para favorecer el crecimiento de especies nitrificantes (Rodríguez, 2004).

Posteriormente se sustituyó la amina pura por amina gastada de manera paulatina (Tabla 3.1) proveniente de refinería, manteniendo la misma concentración por 2 semanas.

**Tabla 3.1** Concentración de amina alimentada

| Semana | Amina gastada % | Amina pura |
|--------|-----------------|------------|
| 1      | 0               | 100        |
| 2      | 50              | 50         |
| 3      | 100             | 0          |

Ambas soluciones se les adicionaron especies químicas (Tabla 3.2) como nutrimentos para los microorganismos (Gutiérrez, 2005).

**Tabla 3.2** Composición del medio nutritivo

| Especies  | Concentración (mg/L) | Sales   | Volumen agregado (mL) |
|---|----------------------|---|-----------------------|
| $\text{NH}_4^+$   | 0.5                  | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  | 60                    |
| $\text{Mg}^{2+}$  | 10.                  | $\text{MgSO}_4$   | 60                    |
| $\text{Fe}^{3+}$  | 0.05                 | $\text{FeCl}_3$   | 60                    |
| $\text{Mn}^{2+}$  | 0.05                 | $\text{MnSO}_4$   | 60                    |
| $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,<br>$\text{H}_2\text{PO}_4^{-2}$ | 203.2                | $\text{K}_2 \text{H}_2\text{PO}_4$<br>$\text{NaH}_2\text{PO}_4$<br>Tampón<br>pH = 7 | 1500                  |

El crecimiento de los microorganismos es seguido mediante el microscopio modelo Olympus BH-2 con una resolución de 20x, cada tercer día, para verificar que el crecimiento de los microorganismos fuera el adecuado.

El pH de las soluciones fue cuantificado con papel pH, ya que si se usara el pH-metro, las aminas pueden atacar la membrana del electrodo y disminuir su eficiencia de medición. El valor está comprendido entre 7-8 siendo valores reportados por la literatura como óptimos (Hernández, 1998) ya que depende en gran medida de este factor para que se lleve a cabo el crecimiento de microorganismos.

El sistema está integrado por un reactor por lotes con un volumen de 15 L. La alimentación es cada tercer día, empleando un volumen de 10 L.

## 3.2 Caracterización de amina

Para la caracterización de la amina se midieron los parámetros que se encuentran en la Tabla 3.3 En esta tabla se encuentran las técnicas analíticas que se utilizaron las cuales se basan en las normas NMX. Los Diagramas de flujo de las técnicas experimentales se muestran en el Anexo.

**Tabla 3.3** Técnicas Analíticas

| PARÁMETRO                      | UNIDADES             | TÉCNICA              | SENSIBILIDAD |
|--------------------------------|----------------------|----------------------|--------------|
| SST                            | g/L                  | NMX-AA-034-SCFI-2001 | 0.005        |
| SSV                            | g/L                  | NMX-AA-034-SCFI-2001 | 0.005        |
| DQO                            | mg O <sub>2</sub> /L | NMX-AA-030SCFI-2001  | 0.05         |
| Nitrógeno amoniacal y orgánico | mg/L                 | NMX-AA-026-SCFI-2001 | 0.05         |
| Nitratos                       | mg/L                 | MERCK TEST           | 0.5          |
| Nitritos                       | mg/L                 | MERCK TEST           | 0.01         |
| Sulfuros                       | mg/L                 | MERCK TEST           | 0.01         |
| Fenoles                        | mg/L                 | MERCK TEST           | 0.08         |

La cuantificación de los parámetros: DQO, Nitritos, Nitratos, Sulfuros, Fenoles se efectúa mediante espectrofotometría de luz visible con un aparato Spectroquant Nova 60.

## 3.3 Cinética 1

Se realizaron pruebas biológicas en tres reactores aerobios de 1000 mL por lotes en los cuales se adicionó conforme se muestra en la Tabla 3.4. Para que la biomasa tuviera las condiciones necesarias para llevar a cabo la degradación de las aminas gastadas. Se adicionaron a cada reactor 5 mL de cada solución nutritiva mencionado en la tabla 3. Adicionalmente se agregan 100 mL de una solución buffer de fosfatos tampón la cual permite mantener el pH de 7.

**Tabla 3.4** Concentración de amina gastada expresada en DQO para la cinética 1

| Reactor   | DQO (mg/L ) |
|-----------|-------------|
| Reactor 1 | 76          |
| Reactor 2 | 200         |
| Reactor 3 | 342         |

El experimento se monitoreó por 5 horas considerando los tiempos y las pruebas mencionadas en la Tabla 3.5.

**Tabla 3.5** Determinación de tiempos y parámetros para la cinética 1

| Volumen de muestra para la determinación de los parámetros | tiempo (h) |     |        |      |        |
|--|------------|-----|--------|------|--------|
|  | 0          | 1   | 2      | 3    | 5      |
| DQO*   | 5 mL       | 5mL | 5mL    | 5 ml | 5 mL   |
| SST  | 25 mL      |     |        |      | 25 mL  |
| SSV  | 25 mL      |     |        |      | 25 mL  |
| Nitratos   | 1.5 mL     |     | 1.5 mL |      | 1.5 mL |
| Nitritos   | 5 mL       |     | 5 mL   |      | 5 mL   |
| Sulfuros   | 5 mL       |     |        |      | 5 mL   |
| Fenoles  | 10 mL      |     | 10 mL  |      | 10 mL  |
| pH   | x          | x   | x      |      | x      |
| Volumen sin acidificar (mL)                                | 25         |     | 25     |      | 25     |
| Volumen acidificado (mL)                                   | 5          | 5   | 5      | 5    | 5      |

### 3.4 Cinética 2

Se realizaron pruebas biológicas en seis reactores aerobios por lotes de 1000 mL en los cuales se adicionó a cada uno, una cantidad de amina gastada que proporcionara una concentración de DQO mostrada en la Tabla 3.6, los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla 3.7 ya que para obtener las concentraciones mencionadas se preparó una solución diluida de 3120 mg/L de DQO con este procedimiento se tiene una disminución del error al tomar la cantidad de amina gastada necesaria para obtener las concentraciones de DQO mencionadas.

**Tabla 3.6** Concentración de amina gastada expresada en DQO para la cinética 2

| Reactor   | DQO (mg/L ) |
|-----------|-------------|
| Reactor 1 | 100         |
| Reactor 2 | 331         |
| Reactor 3 | 479         |
| Reactor 4 | 501         |
| Reactor 5 | 578         |
| Reactor 6 | 710         |

**Tabla 3.7** Volumen de la disolución de aminas gastadas para obtener la concentración de DQO propuesta

| DQO (mg/L) | Volumen (L) | Volumen (mL) |
|------------|-------------|--------------|
| 100        | 0.031       | 31.363       |
| 300        | 0.094       | 94.089       |
| 500        | 0.157       | 156.815      |
| 600        | 0.188       | 188.178      |
| 700        | 0.220       | 219.541      |
| 800        | 0.251       | 250.904      |

Este experimento se monitoreó por 48 horas considerando los tiempos y las pruebas mencionadas en la Tabla 3.8

**Tabla 3.8** Determinación de tiempos y parámetros para la cinética 2

| Volumen de muestra para la determinación de los parámetros | tiempo (h) |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|--|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|  | 0          | 0.5 | 1   | 1.5 | 2   | 3   | 4   | 5   | 24  | 48  |
| DQO*   | 5          | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   |
| SST  | 25         |     | 25  |     |     | 25  |     | 25  | 25  | 25  |
| SSV  | 25         |     | 25  |     |     | 25  |     | 25  | 25  | 25  |
| Nitratos   | 1.5        |     | 1.5 |     | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| Nitritos   | 5          |     | 5   |     | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   |
| Sulfuros   | 5          |     |     |     |     |     |     | 5   | 5   | 5   |
| Fenoles  | 10         |     |     |     | 10  |     |     | 10  |     |     |
| pH   | x          | x   | x   | x   | x   | x   | x   | x   | x   | x   |
| Volumen sin acidificar (mL)                                | 25         |     | 25  |     | 25  | 25  | 25  | 25  | 25  | 25  |
| Volumen acidificado (mL)                                   | 5          | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   |

### 3.5 Cinética 3

Se realizaron pruebas biológicas en seis reactores aerobios por lotes de 1000 mL en los cuales se adicionó a cada uno, una cantidad de amina gastada que proporcionará una concentración de DQO mostrada en la Tabla 3.9 los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla 3.10 ya que para obtener las concentraciones mencionadas se preparó una solución diluida de 11160 mg/L de DQO para tener un error menor al tomar la cantidad de amina gastada necesaria para obtener las concentraciones de DQO mencionadas.

**Tabla 3.9** Concentración de amina gastada expresada en DQO para la cinética 3

| Reactor | DQO (mg/L ) |
|---------|-------------|
| 1       | 1129        |
| 2       | 3226        |
| 3       | 4198        |
| 4       | 4337        |
| 5       | 5011        |
| 6       | 5254        |

**Tabla 3.10** Volumen de la disolución de aminas gastadas para obtener la concentración de DQO propuesta

| DQO (mg/L) | Volumen (L) | Volumen (mL) |
|------------|-------------|--------------|
| 1000       | 0.090       | 89.609       |
| 2000       | 0.179       | 179.217      |
| 3000       | 0.269       | 268.826      |
| 4000       | 0.358       | 358.434      |
| 5000       | 0.448       | 448.043      |
| 6000       | 0.538       | 537.651      |

Este experimento se monitoreó por 72 horas considerando los tiempos y las pruebas mencionadas en la Tabla 3.8.

# CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de la amina gastada, así como las cinéticas de degradación de DEA gastada considerando un intervalo de concentración de 76 mg/L a 5000 mg/L cuantificada como DQO.

Con los valores obtenidos de la concentración de DQO se determinaron las mejores condiciones de operación con las cuales se tiene una máxima degradación del contaminante, estos valores fueron comparados con la literatura.

Con base en los resultados obtenidos se reportan los coeficientes cinéticos empleando el modelo descrito por la ecuación de Monod.

## 4.1 Caracterización de amina gastada

Se determinó la concentración de parámetros como la DQO soluble, Sólidos suspendidos totales y volátiles, Nitratos, Nitritos, Nitrógeno Amoniacal, Nitrógeno Orgánico, Nitrógeno Total Kjeldahl, Sulfuros y Fenoles, para comprobar la presencia de estos parámetros en la muestra.

La realización de esta caracterización de la amina gastada es de gran importancia, para el planteamiento de las condiciones de experimentos posteriores. Los resultados se muestran en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1** Caracterización de la amina gastada

| Parámetro                     | Valor  | Unidades                              |
|-------------------------------|--------|---------------------------------------|
| Sólidos Suspendidos Totales   | 1.26   | g/L                                   |
| Sólidos Suspendidos Volátiles | 1.28   | g/L                                   |
| DQO                           | 313597 | mg O <sub>2</sub> /L                  |
| Nitratos                      | 4.4    | mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /L  |
| Nitritos                      | 0.01   | mg N- NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /L |
| Sulfuros                      | 5.45   | mg S <sup>-2</sup> /L                 |
| Nitrógeno Amoniacal           | 117    | mg N-NH <sub>3</sub> /L               |
| Nitrógeno Orgánico            | 33373  | mg N-Org/L                            |
| Nitrógeno Total Kjeldahl      | 33491  | mg N-NTK/L                            |
| pH                            | 10     | pH                                    |
| Fenoles                       | 0.26   | mg/L                                  |

Con los resultados obtenidos en la caracterización de la amina se determina que la amina gastada utilizada para realizar las cinéticas es amina gastada pobre. La concentración de sulfuros y fenoles en la amina es muy baja debido a que ésta

pasa por un regenerador para recuperar los gases ácidos removidos del gas amargo y posteriormente darles un tratamiento específico. Sin embargo, la carga de DQO es muy alta y por eso es necesario hacer diluciones para el tratamiento de estas aminas.

Como parte de la caracterización de la amina se realizó un análisis elemental por cromatografía de gases de los cuales se obtuvieron los siguientes resultados:

**Tabla 4.2** Resultados del análisis elemental

| Elemento  | % Peso | Concentración (mg/L) |
|-----------|--------|----------------------|
| Nitrógeno | 3.54   | 36 360               |
| Carbón    | 24.16  | 248 111              |
| Hidrógeno | 7.39   | 75 930               |
| Azufre    | 6.78   | 70                   |

Con la densidad de la amina de 1 026 980 mg/L y con los porcentajes obtenidos en el análisis elemental se calcularon las concentraciones de cada elemento en la amina gastada pobre.

Comparando los resultados obtenidos en la caracterización y en el análisis elemental se observa que la concentración de sulfuros en la caracterización es muy baja con respecto a la de Azufre en el análisis elemental, con lo que se comprueba que en la amina el azufre está presente no sólo como sulfuros.

## 4.2 Cinética 1

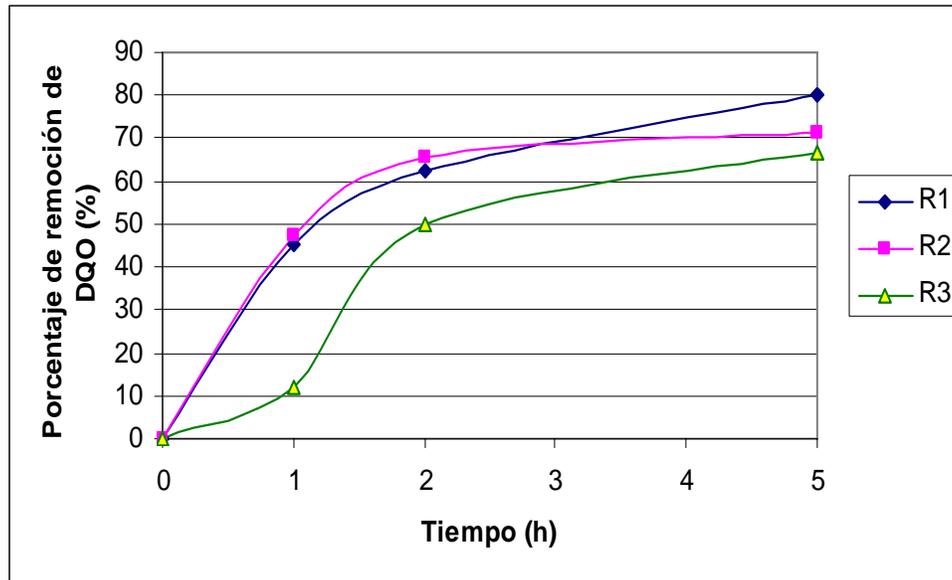
Una vez realizada la adaptación de la biomasa al contaminante y la caracterización de DEA gastada. Las pruebas biológicas se llevaron a cabo en tres reactores aerobios por lotes, por 24 horas, para determinar la degradación de DEA gastada que se tendrían considerando una cantidad de DQO menor a 400 mg/L.

La Tabla 4.3 muestra las condiciones iniciales y finales de DQO en cada uno de los reactores así como la concentración de SSV y el porcentaje de remoción.

**Tabla 4.3** Condiciones iniciales en los reactores de la cinética 1

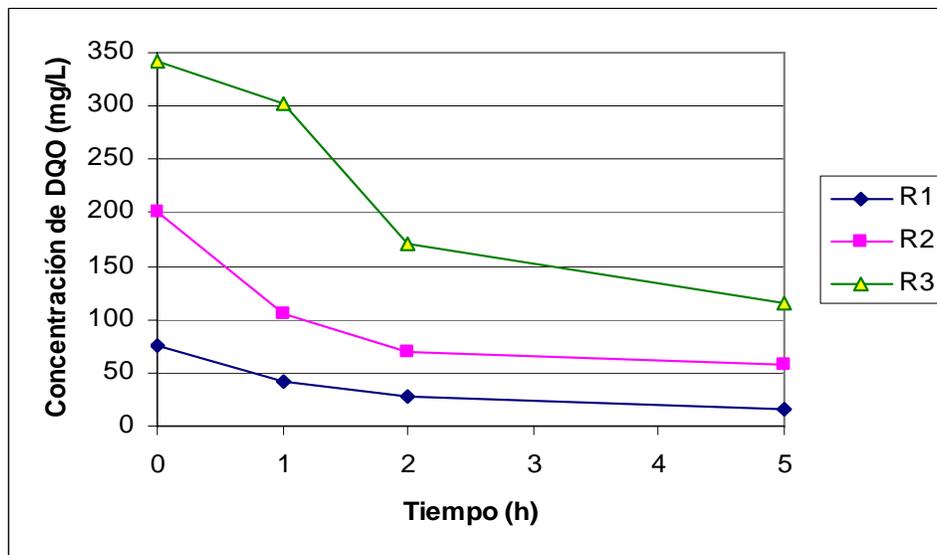
| Reactor  | 1     | 2     | 3     |
|--|-------|-------|-------|
| DQO inicial de DEA gastada (mgO <sub>2</sub> /L) | 76    | 200   | 342   |
| DQO final de DEA gastada (mgO <sub>2</sub> /L)   | 15    | 57.   | 115   |
| Porcentaje de remoción de DQO (%)                | 80    | 71    | 66    |
| Concertación de SSV al inicio (g/L)              | 0.722 | 0.740 | 0.784 |

La Figura 4.1 muestra los porcentajes de remoción de DQO en cada uno de los reactores. Los resultados que se obtuvieron fueron adecuados considerando el tiempo de retención hidráulico; sin embargo en cinéticas posteriores se aumentó este tiempo para obtener mayores porcentajes de remoción.



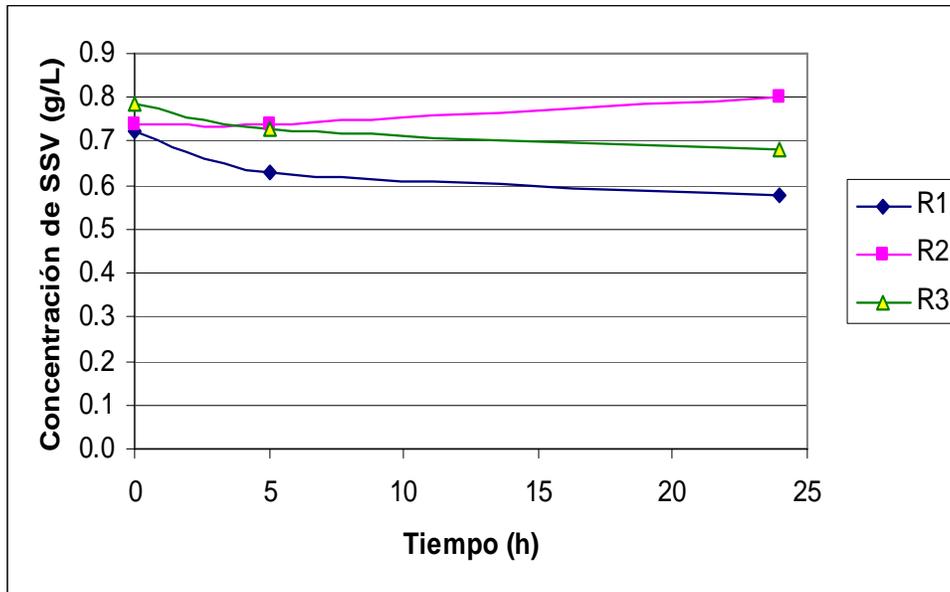
**Figura 4.1** Porcentajes de remoción de DQO en la cinética 1

Como se puede ver en la Figura 4.1 y 4.2 a concentraciones menores de 400 mg/L se obtienen porcentajes de degradación de 66 a 80% considerando un tiempo de retención hidráulico de cinco horas.



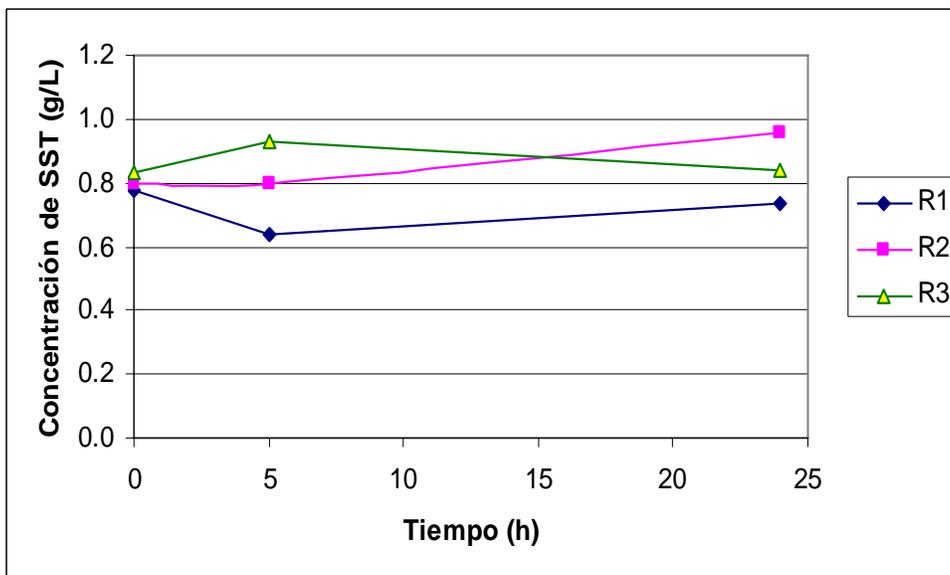
**Figura 4.2** Degradación de DQO en la cinética 1

El método usado para cuantificar el crecimiento microbiano es la determinación de SSV (Scragg, 2004). En la Figura 4.3 se puede observar la concentración de SSV en cada uno de los reactores.



**Figura 4.3** Concentración de SSV en la cinética 1

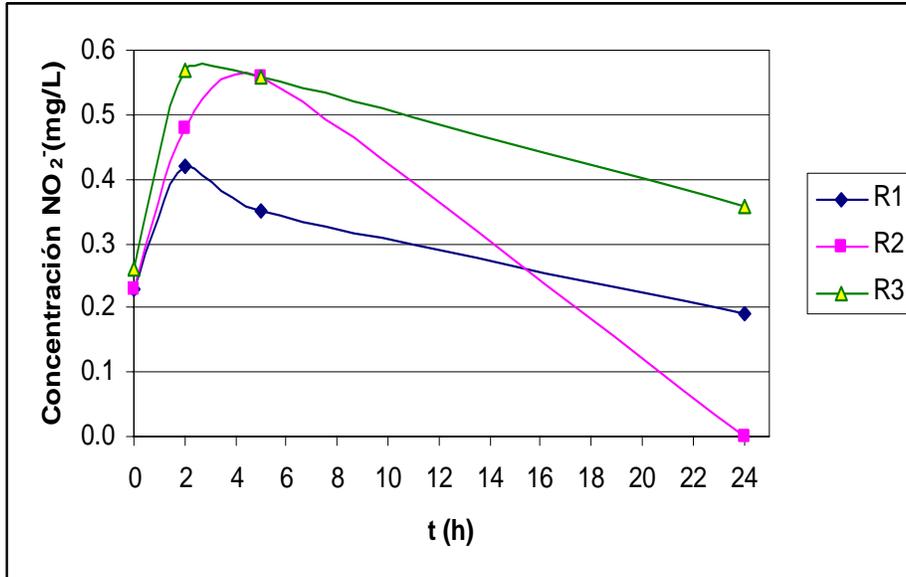
Los SST representan la fracción contaminante susceptibles de ser eliminada por filtración (Jiménez, 2002). La Figura 4.4 muestra la concentración de SST presente en los reactores aerobios de la cinética 1.



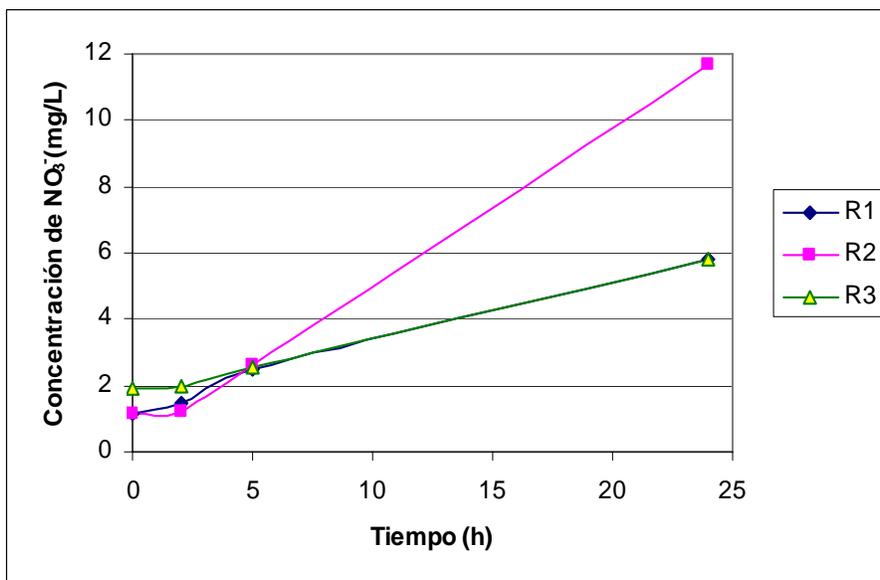
**Figura 4.4** Concentración de SST en la cinética 1

Se realizó la cuantificación del nitrógeno en forma de nitritos y nitratos debido a que los reactores por lotes son aerobios se llevó a cabo el proceso de nitrificación, es decir se oxidó el amoníaco a nitritos y nitratos.

En la Figura 4.5 se muestra la variación de concentración de nitritos, en la cual se observa una disminución de concentración debido a que estos se oxidan a nitratos y en la Figura 4.6 se muestra el aumento en la concentración de nitratos.



**Figura 4.5** Concentración de Nitritos en la cinética 1



**Figura 4.6** Concentración de Nitratos en la cinética 1

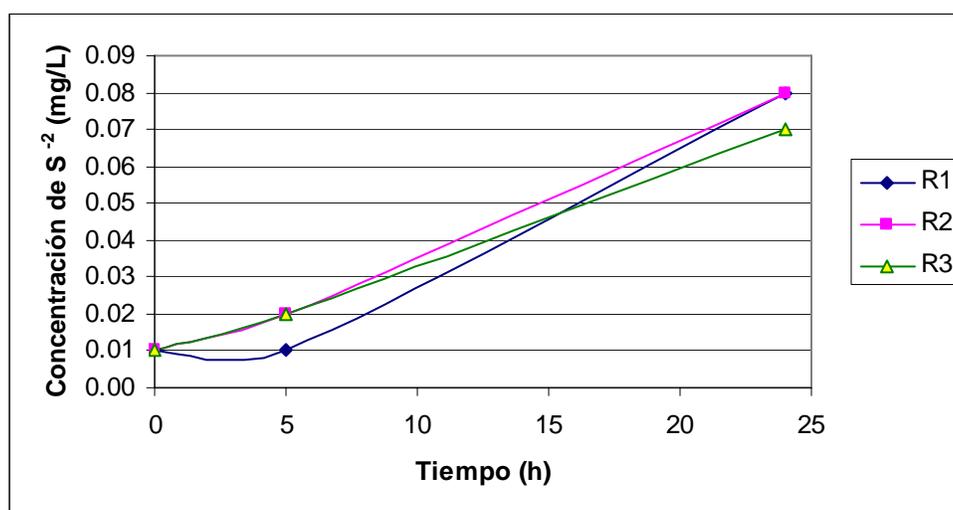
En la Tabla 4.4 se muestra la concentración de nitritos, nitratos y el nitrógeno oxidado que es la diferencia de nitritos y nitratos

**Tabla 4.4** Determinación de nitrógeno en sus diferentes formas en la cinética 1 (Los resultados están dados en mg/L)

| Reactor | Tiempo (h)                     | 0     | 2     | 5     | 24     |
|---------|--------------------------------|-------|-------|-------|--------|
| R1      | N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | 0.230 | 0.420 | 0.350 | 0.190  |
|         | N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 1.167 | 1.467 | 2.467 | 5.800  |
|         | N oxidado                      | 0.000 | 0.490 | 1.420 | 5.840  |
| R2      | N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | 0.230 | 0.480 | 0.560 | 0.000  |
|         | N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 1.133 | 1.200 | 2.600 | 11.667 |
|         | N oxidado                      | 0.000 | 0.317 | 1.797 | 10.763 |
| R3      | N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | 0.260 | 0.570 | 0.560 | 0.357  |
|         | N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 1.900 | 2.000 | 2.567 | 5.800  |
|         | N oxidado                      | 0.000 | 0.410 | 0.967 | 3.997  |

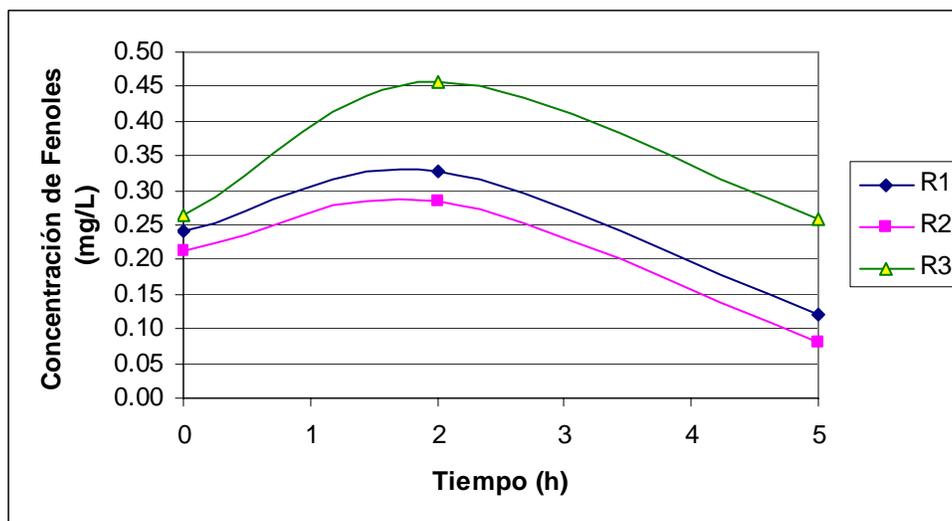
La concentración de Sulfuros se muestra en la Figura 4.7, donde se observa un aumento en la concentración en todos los reactores debido a que, además de sulfuros, el crudo contiene otros compuestos de azufre como tiofenos (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S), mercaptanos y a pesar de los procesos de destilación y cracking catalítico, estos compuestos llegan al proceso de endulzamiento del gas y por lo tanto a las aminas gastadas.

De acuerdo al ciclo del azufre sabemos que hay una reducción de sulfatos a sulfuros y se puede observar en la gráfica un aumento en la concentración de sulfuros pero cuando se da un mayor tiempo de retención (48 horas) los sulfuros se transforman, esto se ve en la cinética 2 y 3 (Sawyer, 2001).



**Figura 4.7** Concentración de Sulfuros en la cinética 1

En la Figura 4.8 se determinó la concentración de fenoles en cada uno de los reactores, en esta se puede observar una disminución en la concentración al utilizar el tratamiento biológico. La determinación de este parámetro es considerado como un indicativo de contaminación industrial (Jiménez, 2002).



**Figura 4.8** Concentración de Fenoles en la cinética 1

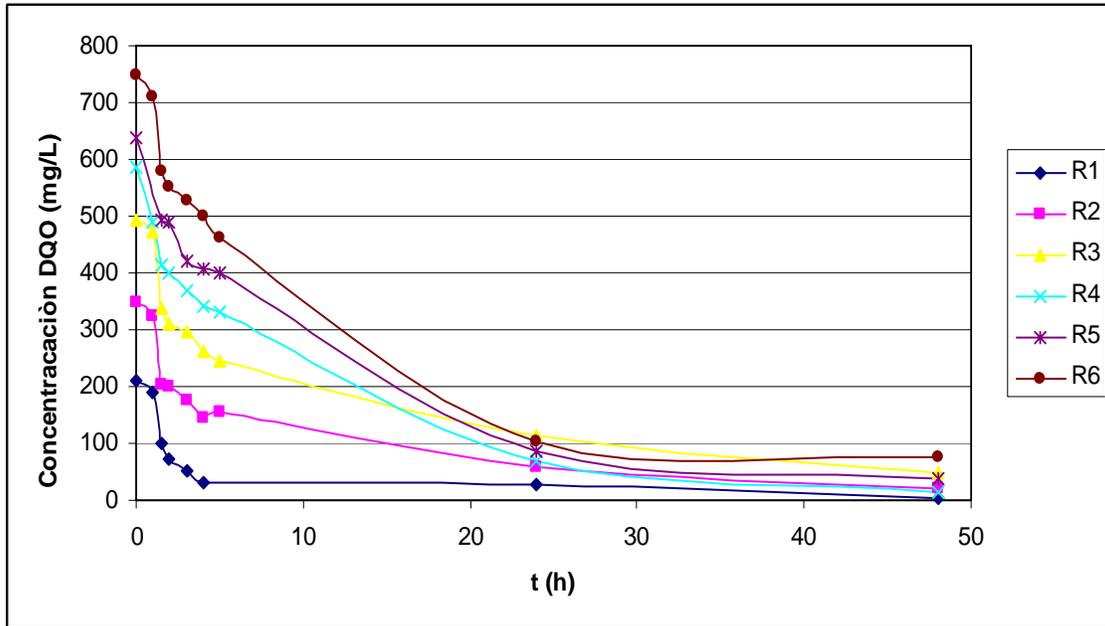
### 4.3 Cinética 2.

En base a los resultados obtenidos en la cinética anterior se decidió montar una cinética con concentraciones iniciales de DQO de 100 a 800 mg/L, con un tiempo de retención hidráulico de 48 horas para obtener porcentajes de remoción mayores a los obtenidos en la cinética 1.

**Tabla 4.5** Concentración inicial y final de DQO para la cinética 2.

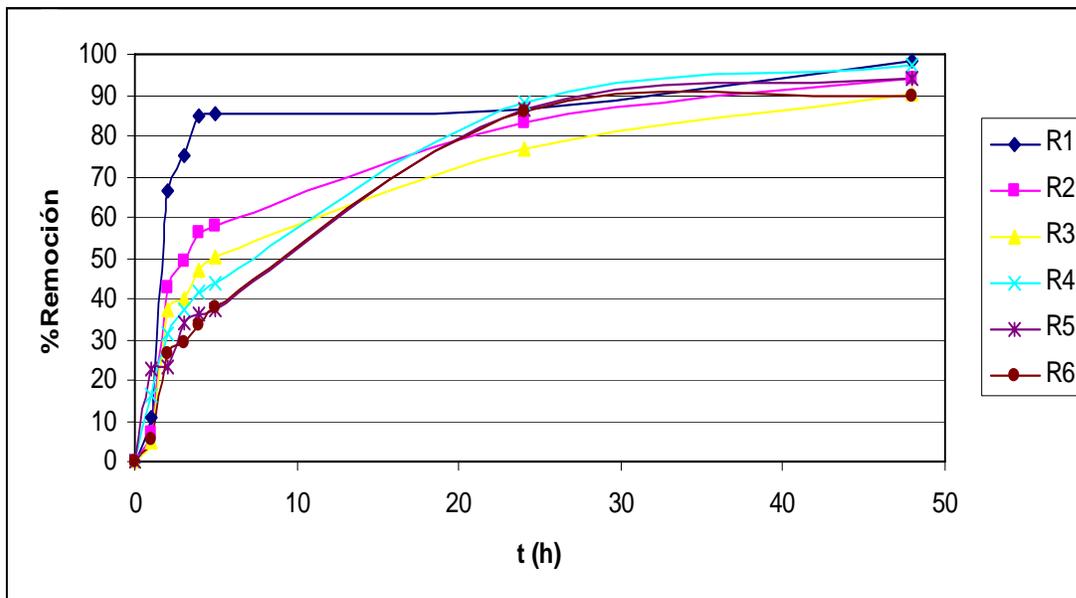
| Reactor     | Unidades | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |
|-------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| DQO inicial | mg/L     | 212   | 349   | 494   | 585   | 638   | 749   |
| DQO final   | mg/L     | 4     | 20    | 49    | 15    | 39    | 75    |
| %Remoción   |          | 98    | 94    | 90    | 97    | 94    | 90    |
| SSV inicial | mg/L     | 1.136 | 1.048 | 1.234 | 1.058 | 1.064 | 0.722 |

En la Tabla 4.5 se demuestra que la degradación de aminas gastadas se lleva de una manera eficiente para concentraciones menores a 750 mg/L ya que se obtienen porcentajes de remoción mayores a 90.



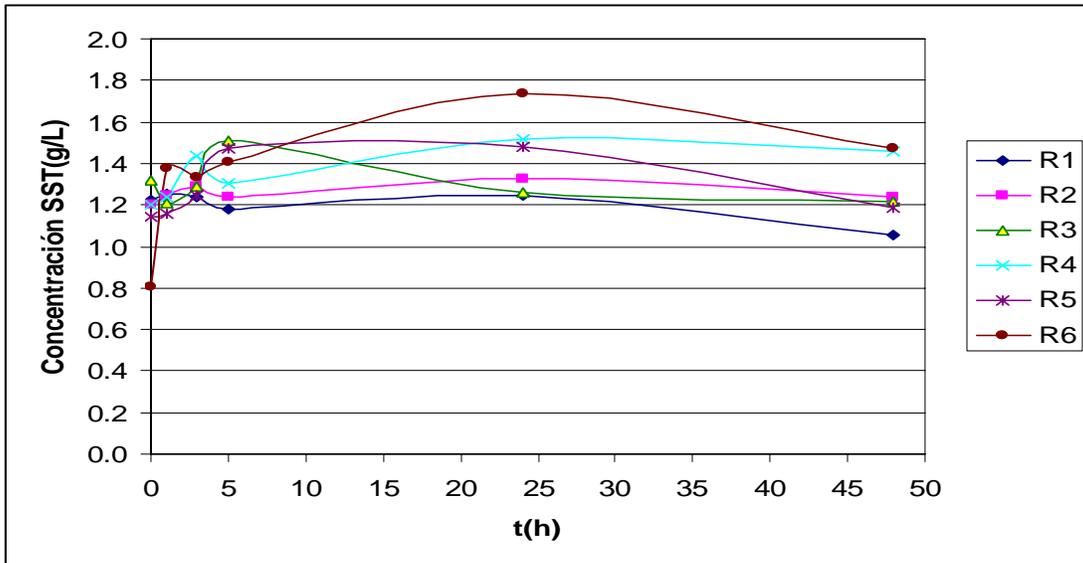
**Figura 4.9** Degradación de DQO en cada reactor de la cinética 2

Se puede observar que la concentración de DQO de R1 llega a un valor muy cercano a cero, en el caso de R2, R3, R4 y R5 la DQO llega a valores menores a 50 mg/L y en R6 el valor de DQO final es de 75 mg/L (Figura 4.9). Con esto se comprueba que si se lleva a cabo la degradación de las aminas gastadas en el reactor biológico. También se puede observar que a mayor concentración de DQO inicial, mayor es el tiempo necesario para obtener concentraciones de DQO finales cercanas a cero (Figura 4.10).

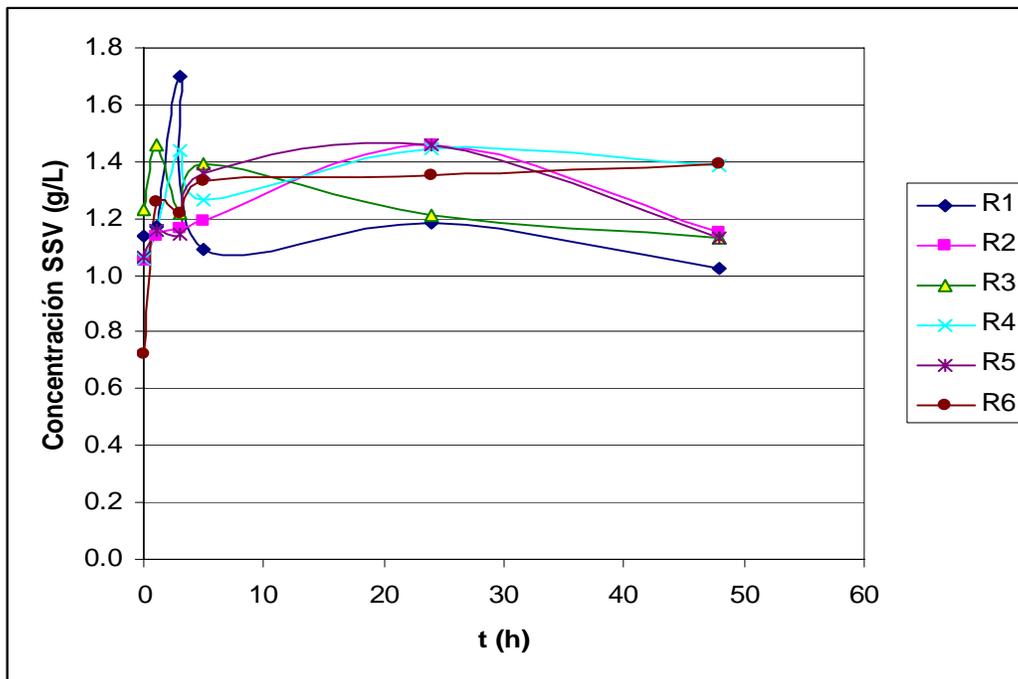


**Figura 4.10** Porcentajes de remoción de DQO en cada reactor durante la cinética 2.

Con las Figuras 4.11 y 4.12 se le da seguimiento a la biomasa, es decir, con estas gráficas se puede ver si las bacterias están degradando y no se están muriendo debido a la carga orgánica o a compuestos tóxicos para ellas.



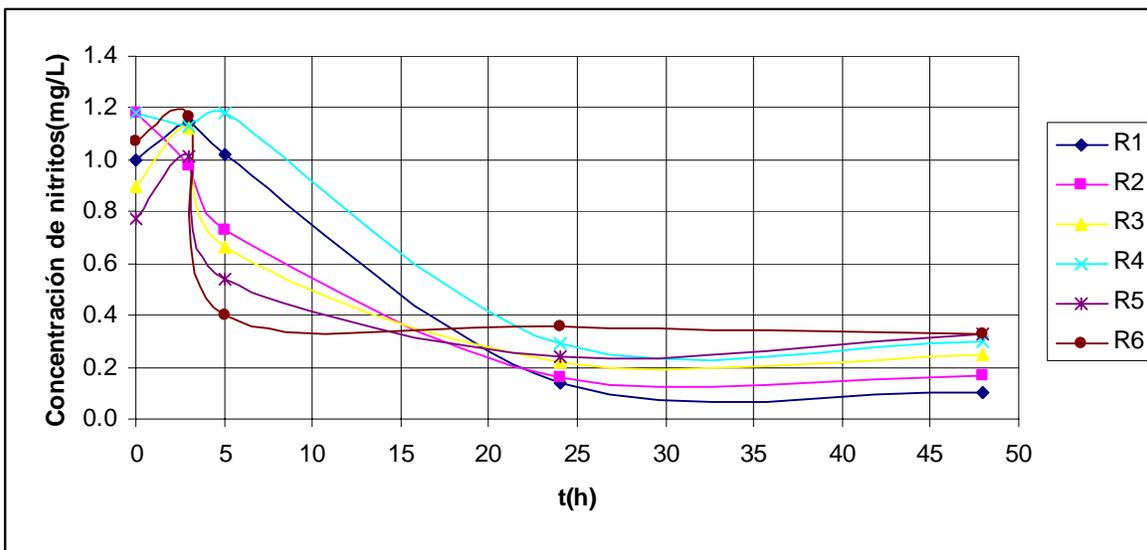
**Figura 4.11** SST en cada reactor de la cinética 2.



**Figura 4.12** SSV en cada reactor de la cinética 2.

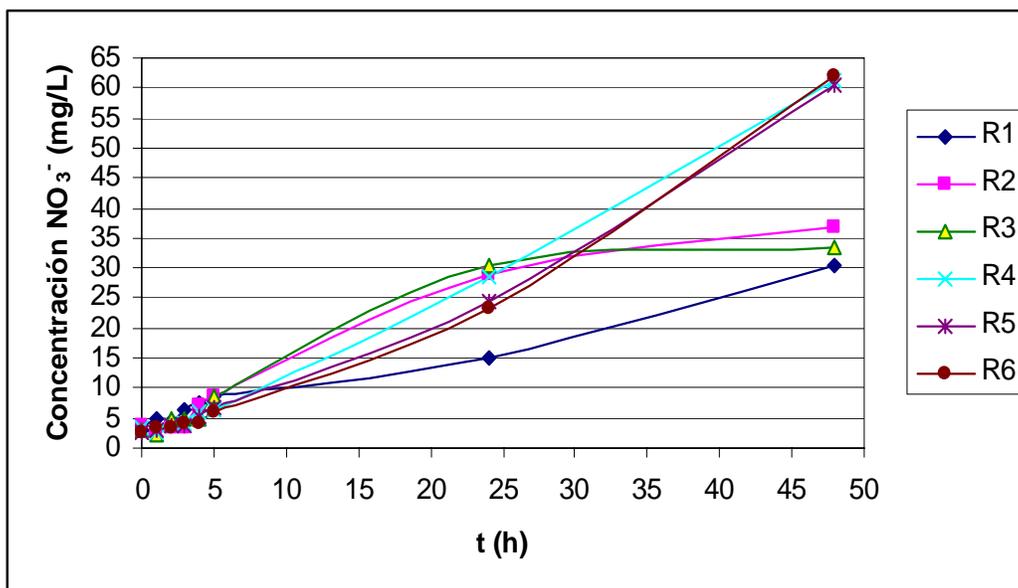
La Figura 4.13 se observa que la concentración de  $N-NO_2^-$  aumenta y posteriormente disminuye, es decir, que en la primera parte el nitrógeno

amoniacal se convierte en nitritos y en la segunda parte los nitritos se convierten en nitratos.



**Figura 4.13** Variación de la concentración de  $N-NO_2^-$  para la cinética 2.

En la Figura 4.14 se observa que la concentración de  $N-NO_3^-$  va aumentando conforme aumenta el tiempo y con esto se comprueba que los nitritos se convierten en nitratos y por lo tanto el proceso de nitrificación se lleva a cabo adecuadamente.



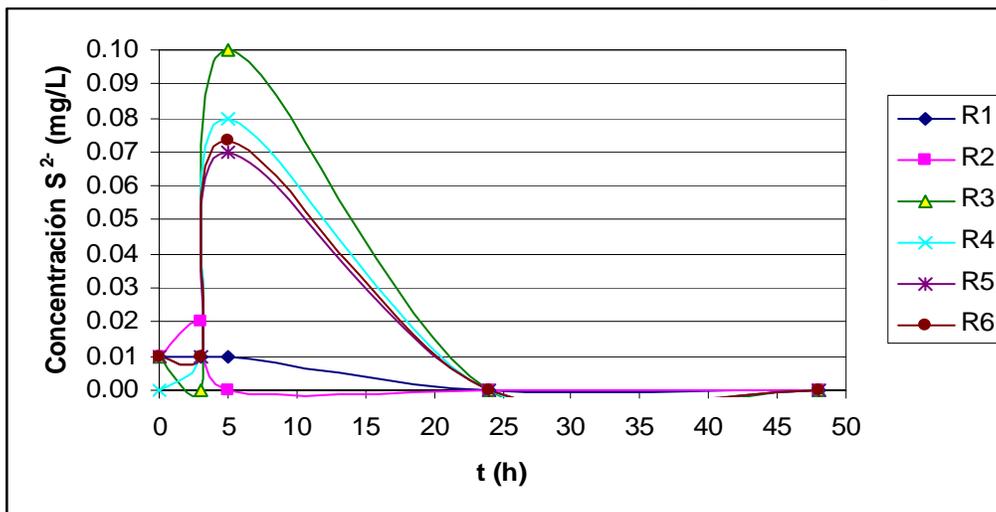
**Figura 4.14** Variación de la concentración de  $N-NO_3^-$  para la cinética 2.

**Tabla 4.6** Nitrógeno oxidado en la cinética 2.

| Reactor | Tiempo (h)                     | Unidades | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 24    | 48    |
|---------|--------------------------------|----------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| R1      | N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | mg/L     | 0.32 | 0.21 | 0.14 | 0.1  | 0.09 | 0.07 | 0.04  | 0.03  |
|         | N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | mg/L     | 1.03 | 1.7  | 2.4  | 2.43 | 2.8  | 3    | 3.5   | 3.8   |
|         | Noxidado                       | mg/L     | 0.00 | 0.78 | 1.55 | 1.62 | 2.00 | 2.22 | 2.75  | 3.06  |
| R2      | N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | mg/L     | 0.26 | 0.2  | 0.06 | 0.05 | 0.07 | 0.08 | 0.02  | 0.02  |
|         | N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | mg/L     | 1.8  | 2    | 2.7  | 3.6  | 3.23 | 3.9  | 5.03  | 8.5   |
|         | Noxidado                       | mg/L     | 0.00 | 0.26 | 1.10 | 2.01 | 1.62 | 2.28 | 3.47  | 6.94  |
| R3      | N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | mg/L     | 0.36 | 0.13 | 0.1  | 0.05 | 0.07 | 0.08 | 0.02  | 0.02  |
|         | N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | mg/L     | 0.9  | 2.6  | 3.7  | 3.6  | 3.23 | 3.9  | 5.03  | 8.5   |
|         | Noxidado                       | mg/L     | 0.00 | 1.93 | 3.06 | 3.01 | 2.62 | 3.28 | 4.47  | 7.94  |
| R4      | N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | mg/L     | 0.25 | 0.09 | 0.06 | 0.07 | 0.07 | 0.06 | 0.03  | 0.02  |
|         | N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | mg/L     | 3    | 2.7  | 2.33 | 3.03 | 3.27 | 3    | 5     | 7.73  |
|         | Noxidado                       | mg/L     | 0.00 | 0.14 | 0.48 | 0.21 | 0.45 | 0.19 | 2.22  | 4.96  |
| R5      | N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | mg/L     | 0.35 | 0.12 | 0.08 | 0.07 | 0.1  | 0.09 | 0.02  | 0.02  |
|         | N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | mg/L     | 2.4  | 3.9  | 4.9  | 4.23 | 6    | 6.67 | 8.6   | 11.03 |
|         | Noxidado                       | mg/L     | 0.00 | 1.73 | 2.77 | 2.11 | 3.85 | 4.53 | 6.53  | 9.00  |
| R6      | N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | mg/L     | 0.15 | 0.12 | 0.12 | 0.11 | 0.1  | 0.09 | 0.04  | 0.03  |
|         | N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | mg/L     | 2.5  | 4    | 4.2  | 4.6  | 4.9  | 6.1  | 10.73 | 16.8  |
|         | Noxidado                       | mg/L     | 0.00 | 1.53 | 1.73 | 2.14 | 2.45 | 3.66 | 8.34  | 14.42 |

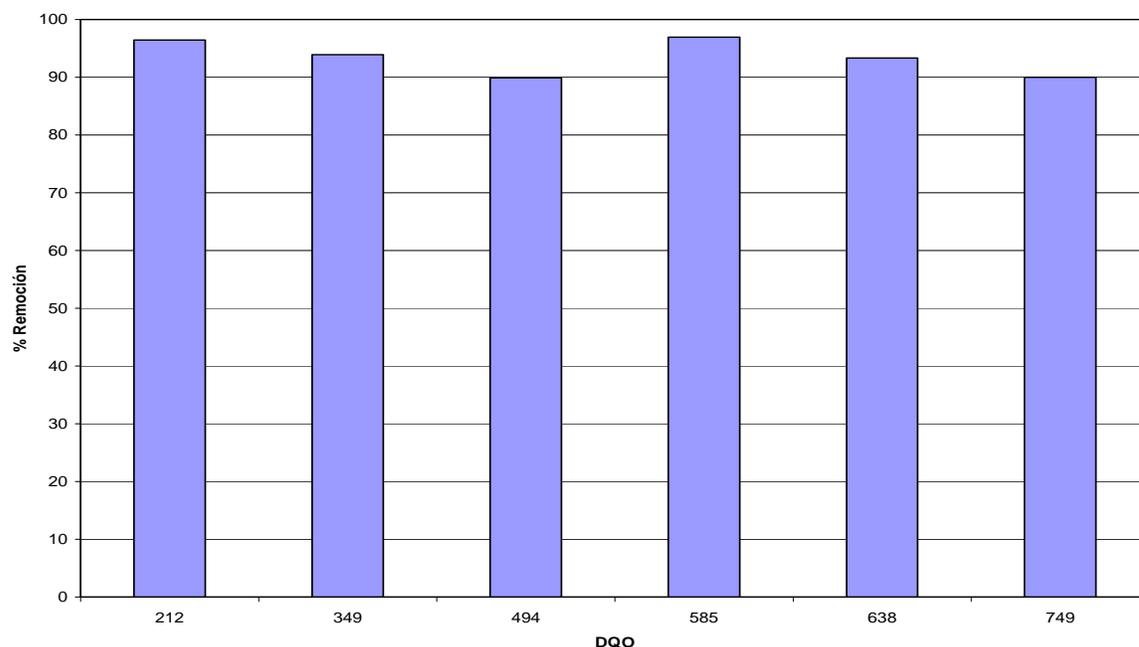
La concentración de sulfuros es muy pequeña, sin embargo, aumenta en las primeras 5 horas es debido a que durante el tratamiento aeróbico de estos residuos, la utilización completa o el catabolismo llevan a la liberación del azufre intrínsecamente unido en forma de ion sulfato, el cual posteriormente se reduce a sulfuros (Sawyer, 2001).

Sin embargo al tiempo 24 y 48 se puede observar en la Figura 4.15 que los sulfuros se transforman completamente utilizando un proceso biológico.



**Figura 4.15** Variación de la concentración de S<sup>2-</sup> para la cinética 2.

En la Figura 4.16 se puede observar que para un intervalo de DQO de 200 a 800 mg/L en un periodo de 48 horas se obtienen porcentajes de remoción de 90% a 100%.



**Figura 4.16** Porcentaje de remoción de cada reactor a 48 horas en la cinética 2.

#### 4.4 Cinética 3.

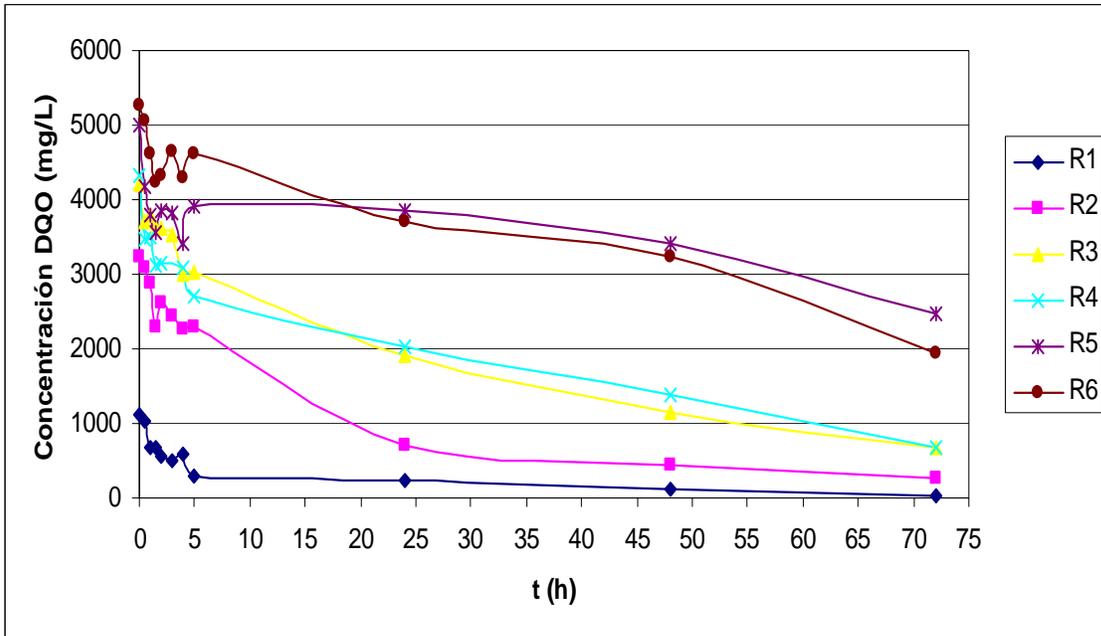
En la Tabla 4.7 se puede observar que el porcentaje de remoción de DQO es aceptable (mayor a 80%) para concentraciones iniciales entre 1000 mg/L y 4500 mg/L pero para concentraciones iniciales mayores que 5000 mg/L el porcentaje de remoción es alrededor de 50% o 60% por lo tanto la degradación de aminas gastadas es eficiente para concentraciones menores a 4500 mg/L y para concentraciones mayores a ésta se necesita un mayor tiempo de retención hidráulico.

**Tabla 4.7** Concentración inicial y final de DQO para la cinética 3.

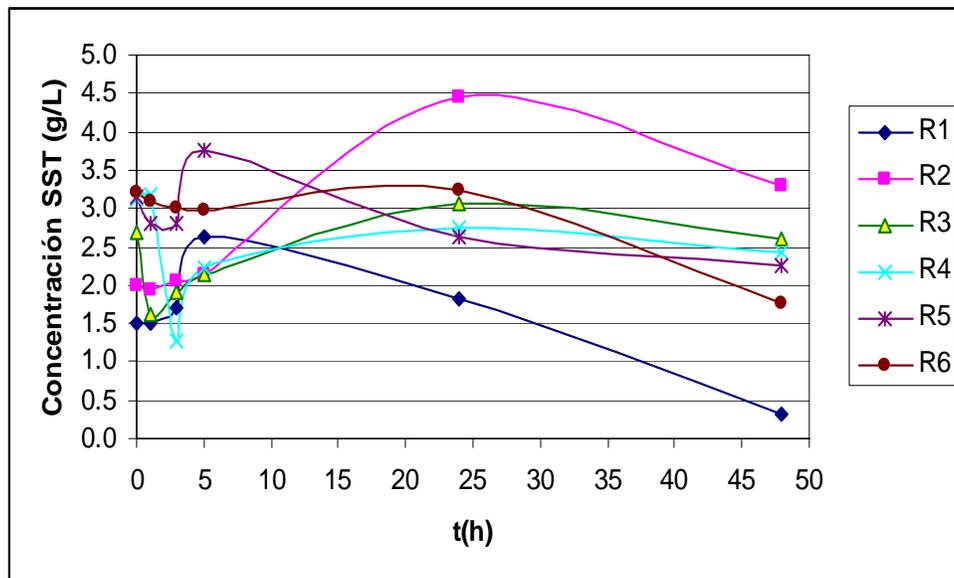
| Reactor     | Unidades | 1     | 2     | 3     | 4     | 5       | 6        |
|-------------|----------|-------|-------|-------|-------|---------|----------|
| DQO inicial | mg/L     | 1129  | 3226  | 4199  | 4338  | 5011    | 5254     |
| DQO final   | mg/L     | 31    | 278   | 678   | 664   | 2476.25 | 1930.417 |
| %Remoción   |          | 97    | 86    | 84    | 85    | 51      | 63       |
| SSV inicial | mg/L     | 1.422 | 1.870 | 2.542 | 2.904 | 2.920   | 2.986    |

En la Figura 4.17 se observa que la degradación de la amina en los reactores 5 y 6 tiene una eficiencia muy baja comparada con la de los otros

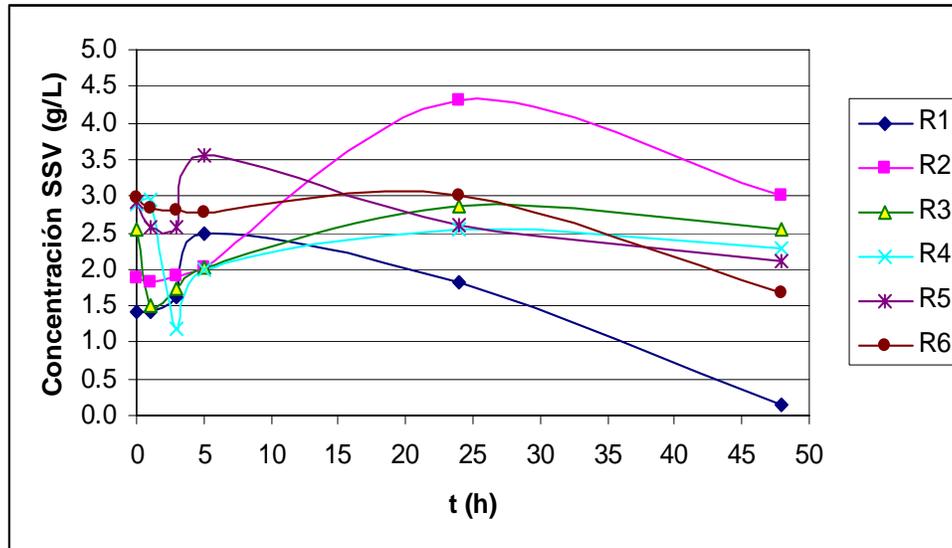
reactores, esto debido a que la concentración inicial es mayor y se necesitaría un mayor tiempo de degradación para alcanzar niveles bajos de DQO.



**Figura 4.17** Degradación de DQO en cada reactor de la cinética 3.



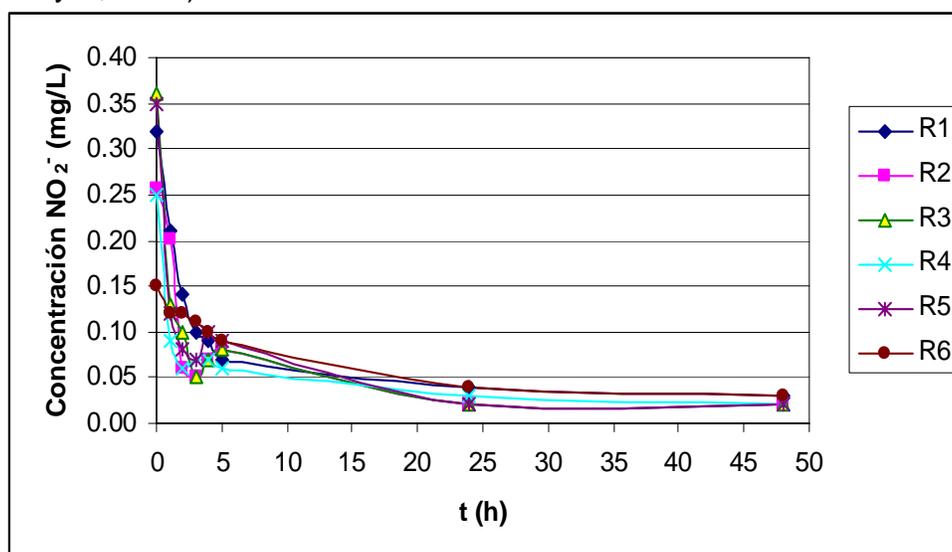
**Figura 4.18** SST en cada reactor de la cinética 3.



**Figura 4.19** SSV en cada reactor de la cinética 3.

El control del nitrógeno implica el control de todos sus compuestos, ya que son formas fácilmente intercambiables. Existen diferentes métodos como la nitrificación-desnitrificación, la cloración hasta el punto de ruptura y la ósmosis inversa; sin embargo en la actualidad solo la nitrificación-desnitrificación biológica es considerado como rentable (Jiménez, 2002).

Se puede interpretar a partir de la Figura 4.20 como las especies nitrificantes en condiciones aeróbicas convierte el amoniaco a nitritos y obtienen energía de oxidación la cual ocupara posteriormente para formar nitratos, es por esata razón que la concentración de nitratos aumenta esto se observa en la Figura 4.21 (Sawyer, 2001).

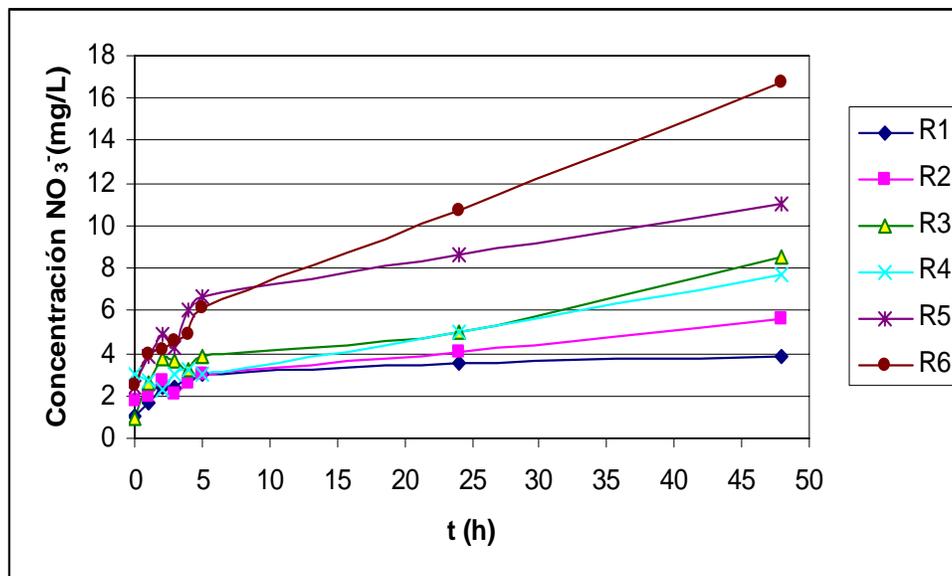


**Figura 4.20** Variación de la concentración de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> para la cinética 3.

En la Tabla 4.8 se muestra la cantidad de nitrógeno oxidado la cual es la suma de la concentración de nitritos y nitratos, como se puede ver en la tabla la cantidad de nitrógeno oxidado aumenta en cada reactor considerablemente ya que en el reactor 1 la concentración que se obtiene al tiempo 48 es de 2.48mg/L mientras que en el reactor 6 se obtiene una concentración de 14.18 mg/L.

**Tabla 4.8** Nitrógeno oxidado en cinética 3

| Reactor | Tiempo (h)                     | Unidades | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 24    | 48    |
|---------|--------------------------------|----------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| R1      | N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | mg/L     | 0.32 | 0.21 | 0.14 | 0.10 | 0.09 | 0.07 | 0.04  | 0.03  |
|         | N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | mg/L     | 1.03 | 1.70 | 2.40 | 2.43 | 2.80 | 3.00 | 3.50  | 3.80  |
|         | N oxidado                      | mg/L     | 0.00 | 0.56 | 1.19 | 1.18 | 1.54 | 1.72 | 2.19  | 2.48  |
| R2      | N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | mg/L     | 0.26 | 0.20 | 0.06 | 0.05 | 0.07 | 0.08 | 0.02  | 0.02  |
|         | N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | mg/L     | 1.80 | 2.00 | 2.70 | 3.60 | 3.23 | 3.90 | 5.03  | 8.50  |
|         | N oxidado                      | mg/L     | 0.00 | 0.14 | 0.70 | 1.59 | 1.24 | 1.92 | 2.99  | 6.46  |
| R3      | N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | mg/L     | 0.36 | 0.13 | 0.10 | 0.05 | 0.07 | 0.08 | 0.02  | 0.02  |
|         | N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | mg/L     | 0.90 | 2.60 | 3.70 | 3.60 | 3.23 | 3.90 | 5.03  | 8.50  |
|         | N oxidado                      | mg/L     | 0.00 | 1.47 | 2.54 | 2.39 | 2.04 | 2.72 | 3.79  | 7.26  |
| R4      | N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | mg/L     | 0.25 | 0.09 | 0.06 | 0.07 | 0.07 | 0.06 | 0.03  | 0.02  |
|         | N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | mg/L     | 3.00 | 2.70 | 2.33 | 3.03 | 3.27 | 3.00 | 5.00  | 7.73  |
|         | N oxidado                      | mg/L     | 0.00 | 0.46 | 0.86 | 0.15 | 0.09 | 0.19 | 1.78  | 4.50  |
| R5      | N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | mg/L     | 0.35 | 0.12 | 0.08 | 0.07 | 0.10 | 0.09 | 0.02  | 0.02  |
|         | N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | mg/L     | 2.40 | 3.90 | 4.90 | 4.23 | 6.00 | 6.67 | 8.60  | 11.03 |
|         | N oxidado                      | mg/L     | 0.00 | 1.27 | 2.23 | 1.55 | 3.35 | 4.01 | 5.87  | 8.30  |
| R6      | N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | mg/L     | 0.15 | 0.12 | 0.12 | 0.11 | 0.10 | 0.09 | 0.04  | 0.03  |
|         | N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | mg/L     | 2.50 | 4.00 | 4.20 | 4.60 | 4.90 | 6.10 | 10.73 | 16.80 |
|         | N oxidado                      | mg/L     | 0.00 | 1.47 | 1.67 | 2.06 | 2.35 | 3.54 | 8.12  | 14.18 |



**Figura 4.21** Variación de la concentración de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> para la cinética 3.

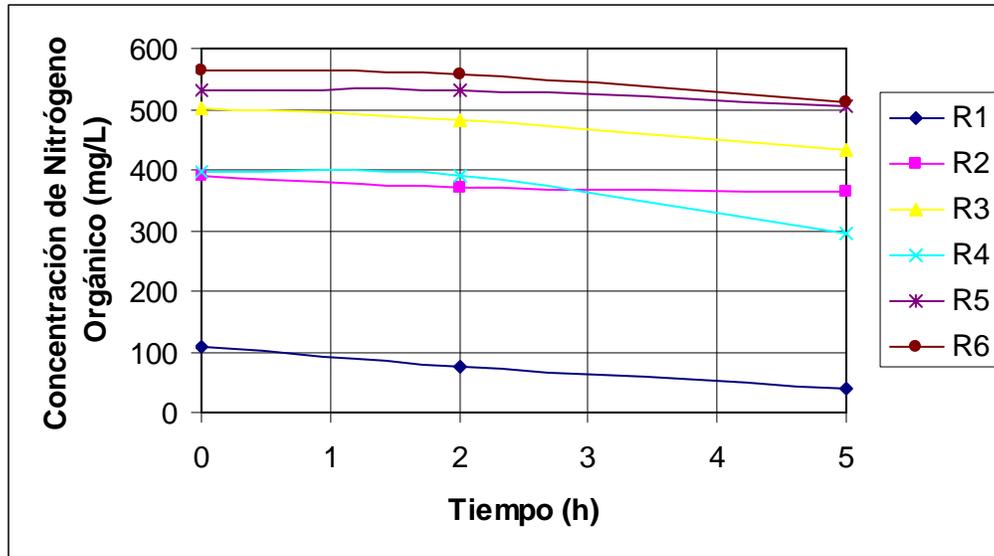
En la Tabla 4.9 se muestran las concentraciones de nitrógeno orgánico, amoniacal y Kjeldahl obtenidos al tiempo cero, dos y cinco en la cinética 3.

**Tabla 4.9** Nitrógeno orgánico, amoniacal y total de la cinética 3

| Reactor | Parámetro   | Unidades | Tiempo (h) |        |        |
|---------|-------------|----------|------------|--------|--------|
|         |             |          | 0          | 2      | 5      |
| R1      | N orgánico  | mg/L     | 106.87     | 74.97  | 40.71  |
|         | N amoniacal | mg/L     | 1.93       | 26.50  | 49.00  |
|         | NTK         | mg/L     | 108.80     | 101.47 | 89.71  |
| R2      | N orgánico  | mg/L     | 388.98     | 371.26 | 363.06 |
|         | N amoniacal | mg/L     | 0.50       | 0.95   | 5.05   |
|         | NTK         | mg/L     | 389.48     | 372.21 | 368.11 |
| R3      | N orgánico  | mg/L     | 501.76     | 483.10 | 432.27 |
|         | N amoniacal | mg/L     | 0.37       | 0.83   | 3.23   |
|         | NTK         | mg/L     | 502.13     | 483.93 | 435.50 |
| R4      | N orgánico  | mg/L     | 396.34     | 391.72 | 296.24 |
|         | N amoniacal | mg/L     | 0.66       | 1.25   | 53.76  |
|         | NTK         | mg/L     | 397.00     | 392.97 | 350.00 |
| R5      | N orgánico  | mg/L     | 530.72     | 530.58 | 505.80 |
|         | N amoniacal | mg/L     | 0.38       | 2.45   | 4.61   |
|         | NTK         | mg/L     | 531.10     | 533.03 | 510.41 |
| R6      | N orgánico  | mg/L     | 564.26     | 558.17 | 510.20 |
|         | N amoniacal | mg/L     | 0.34       | 1.68   | 6.08   |
|         | NTK         | mg/L     | 564.60     | 559.85 | 516.28 |

El nitrógeno orgánico, tiene un estado de oxidación de 3-, el cual no incluye todos los compuestos orgánicos que lo contienen, ya que éste se encuentra en las proteínas, los péptidos, ácidos nucleicos, urea y varios compuestos orgánicos (Jiménez, 2002).

En la Figura 4.22 se muestra la concentración de nitrógeno orgánico en la cual se observa una disminución en todos lo reactores de la cinética 3 debido a la biodegradación de las aminas gastadas.

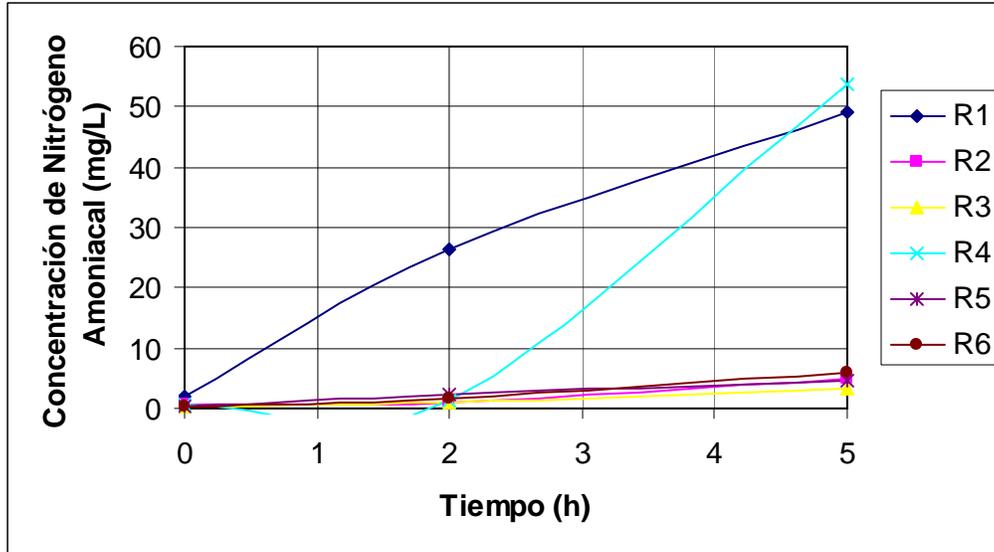


**Figura 4.22** Variación de la concentración de nitrógeno orgánico en la cinética 3.

El nitrógeno amoniacal se presenta en forma natural en aguas superficiales y residuales, es el contaminante nitrogenado que se encuentra con mayor frecuencia en el agua, debido a que además de ser un producto natural es un producto industrial clave (Jiménez, 2002).

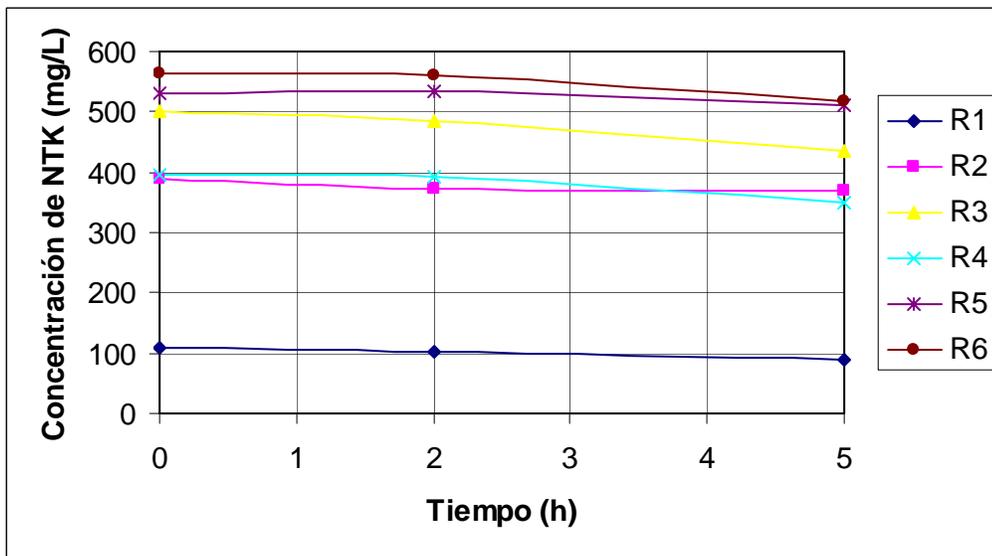
Además en aguas residuales es importante obtener cloro libre, si no se oxida previamente el nitrógeno amoniacal; sin embargo, otros problemas que ocasiona el nitrógeno amoniacal es que el amoniaco libre a concentraciones mayores que aproximadamente 0.2 mg/L causa mortalidad en varias especies de peces y considerando el pH del agua residual, se puede decir que la toxicidad del amoniaco no es un problema en las aguas receptoras que tengan un pH por debajo de 8 y una concentración de nitrógeno amoniacal menor que 1 mg/L (Sawyer, 2001).

En la Figura 4.23 se muestra la variación de la concentración de nitrógeno amoniacal, en donde se observa un aumento de concentración en todos los reactores debido a que el nitrógeno orgánico se transforma a nitrógeno amoniacal.



**Figura 4.23** Variación de la concentración de Nitrógeno amoniacal en la cinética 3.

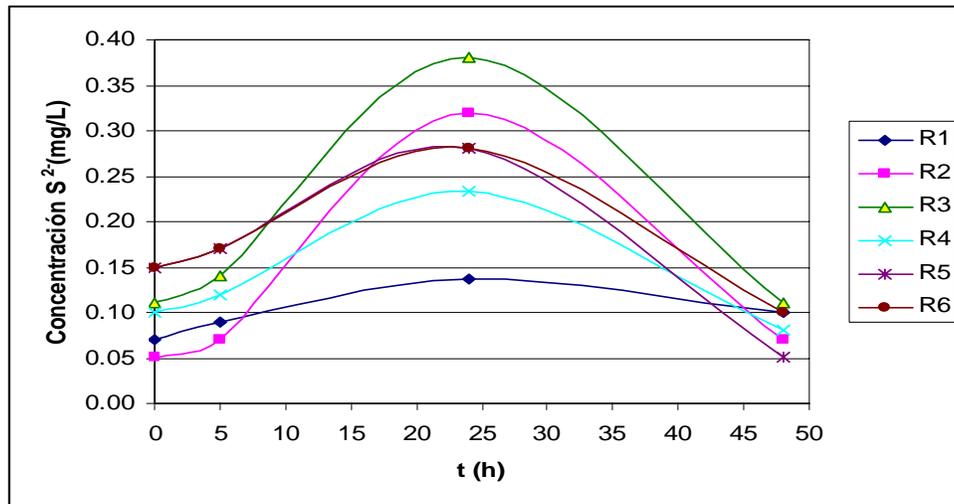
El nitrógeno total Kjeldahl se determina de la suma del nitrógeno orgánico y total, en la Figura 4.24 se muestran las concentraciones de NTK en la cinética 3 para cada uno de los reactores donde se observa una disminución en la concentración.



**Figura 4.24** Variación de la concentración de NTK en la cinética 3.

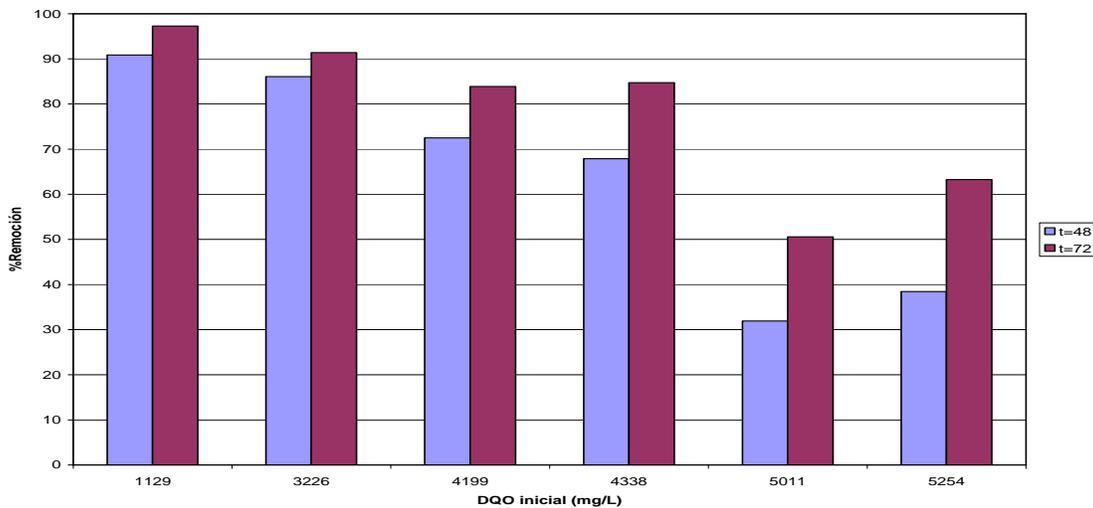
Los sulfuros en la cinética 3 presentaron un comportamiento similar al de la cinética 2, en donde la cantidad de sulfuros aumenta debido a que los sulfatos se reduce a sulfuros posteriormente los sulfuros se transforman esto se observa en la Figura 4.25 (Sawyer, 2001).

Sin embargo, a diferencia de la cinética 2 la concentración máxima de sulfuros se encontró a 24 horas para la cinética 3, mientras que para la cinética 2 fue a 5 horas esto debido a que la concentración inicial de DQO es mayor para la cinética 3 que para la cinética 2.



**Figura 4.25** Variación de la concentración de S<sup>2-</sup> para la cinética 3.

En la Figura 4.26 se observa que para concentraciones de DQO de 1000 a 5000 mg/L es necesario un periodo de 72 horas para obtener mejores resultados; sin embargo, para concentraciones de 5000 mg/L o mayores los porcentajes de remoción de DQO son muy bajos por lo que es necesario establecer un mayor tiempo de reacción.



**Figura 4.26** Porcentaje de remoción de cada reactor a 48 y 72 horas en la cinética 3.

También se determinó la tasa de nitrificación de este proceso biológico, ya que este es un factor que depende del número de organismos nitrificantes presentes en el sistema, así como de su tasa específica de crecimiento ( $\mu_m$ ).

La porción verdadera de nitrificantes desarrollados en los lodos depende de las cantidades relativas de nutrientes carbonados y nitrogenados, presentes en las aguas residuales y eliminados en el proceso de tratamiento. La concentración de nutrientes nitrogenados se determina mediante el Nitrógeno Total Kjendahl (NTK), mientras que las proporciones relativas de los nutrientes carbonados mediante la DQO, por lo que se expresa frecuentemente como una relación DQO/NTK (Winkler, 1994).

A continuación se muestran las tasas de nitrificación obtenidas en la cinética 3

**Tabla 4.9** Relación de DQO/NTK de la cinética 3

| Tasa de nitrificación | R1    | R2   | R3   | R4    | R5   | R6   |
|-----------------------|-------|------|------|-------|------|------|
| Tiempo=0 h            | 10.38 | 8.28 | 8.36 | 11.05 | 9.44 | 9.31 |
| Tiempo=2 h            | 5.36  | 7.14 | 8.28 | 9.01  | 7.55 | 8.37 |
| Tiempo=5 h            | 3.28  | 6.23 | 6.98 | 7.72  | 7.66 | 8.96 |

#### 4.5 Determinación de coeficientes cinéticos.

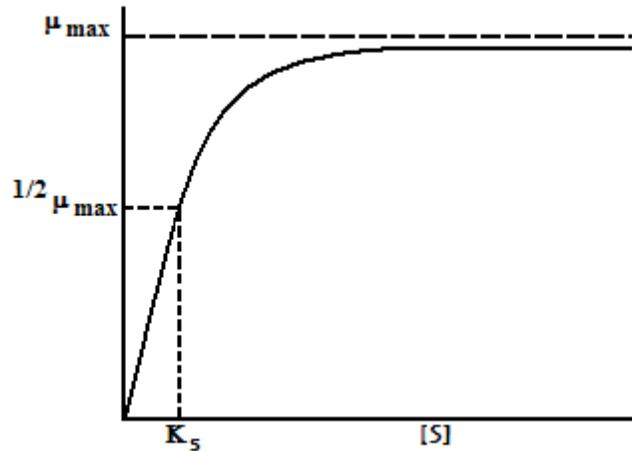
El modelo de cinética de Monod es usado en tratamiento de aguas residuales, biorremediación y en varias aplicaciones ambientales que involucran el crecimiento de microorganismos (Kesavan y Law, 2005).

En un sistema por lotes, es necesaria la presencia de nutrientes así como del sustrato, experimentalmente se ha encontrado el efecto de la concentración de sustrato o de nutrientes sobre la rapidez de crecimiento de los microorganismos, este efecto puede definirse frecuentemente usando la expresión propuesta por Monod, la cual se muestra en la ecuación (4.1).

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_s + S} \dots\dots\dots (4.1)$$

Donde  $\mu$  es la tasa específica de crecimiento ( $d^{-1}$ ),  $S$  es la concentración del sustrato ( $mg \cdot L^{-1}$ ),  $\mu_{max}$  es la tasa específica de crecimiento máxima en condiciones de ilimitada disponibilidad de nutrientes y  $K_s$  es un coeficiente de saturación característico del organismo y del nutriente, cuya disponibilidad esta expresada por  $S$  (Winkler, 1994).

La relación entre la rapidez específica de crecimiento  $\mu$  y la concentración del sustrato  $S$  es una curva de saturación que describe la cinética enzimática, se puede observar en la Figura 4.27- (Scragg, 2004).



**Figura 4.27** Efecto de la concentración del sustrato sobre la tasa específica de crecimiento.

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

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y} \cdot \frac{dX}{dt} \dots\dots\dots(4.2)$$

El crecimiento microbiano se describe por:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X - kdX \dots\dots\dots(4.3)$$

Donde  $kd$  es la 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 además  $\mu \gg kd$ , lo cual hace que  $kd$  sea insignificante. El caso más simple será cuando la tasa de crecimiento sea proporcional a la población existente, en número o concentración, de modo que la ecuación 3 queda:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \dots\dots\dots(4.4)$$

Sustituyendo 4.4 en 4.2 se obtiene:

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y} \cdot \mu X \dots\dots\dots(4.5)$$

Y es el coeficiente de rendimiento del crecimiento, definido como la relación de la masa de células formadas en comparación al sustrato consumido y se expresa con la ecuación 4.6.

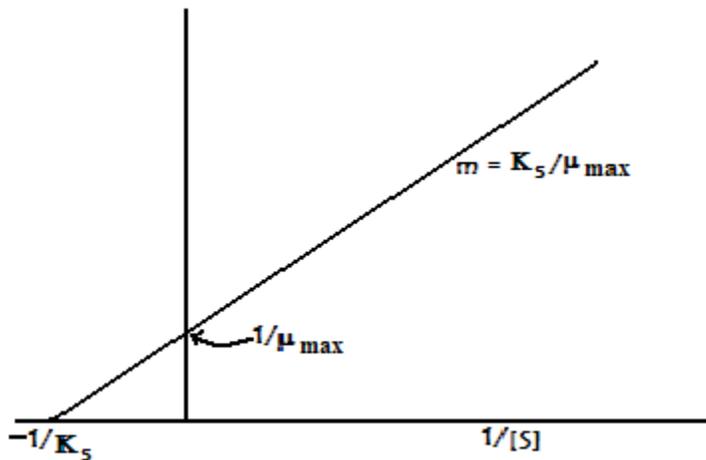
$$Y = -\left(\frac{dX}{dS}\right) \text{ o bien } Y = \frac{X - X_0}{S_0 - S} \dots\dots\dots(4.6)$$

Una vez obtenido Y, se puede determinar  $\mu$ , utilizando la ecuación 4.7, donde X es la concentración de sólidos (SSV).

$$\mu = -\frac{\frac{dS}{dt} \cdot Y}{X} \dots\dots\dots(4.7)$$

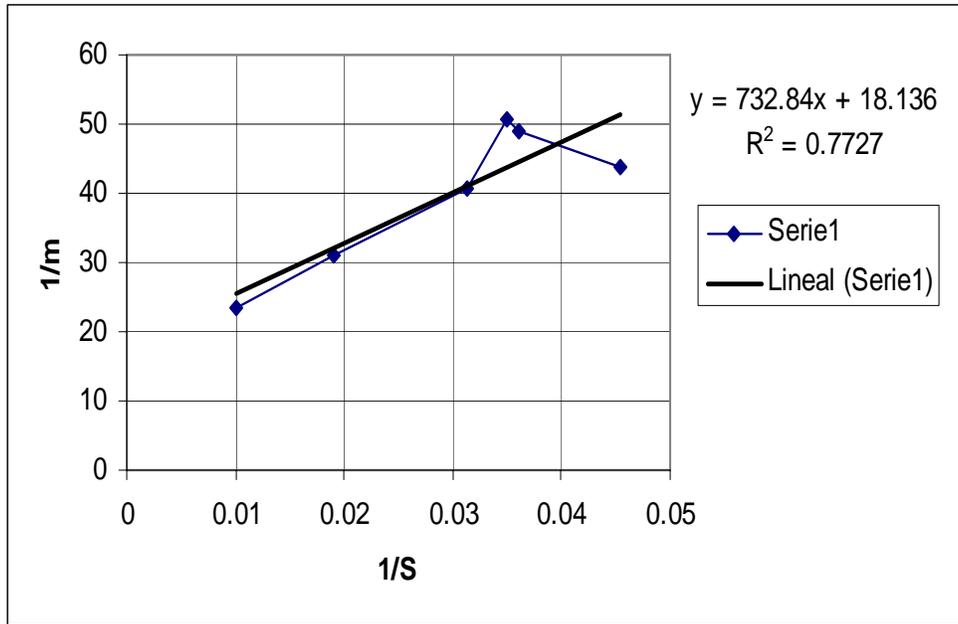
Si se linealiza la ecuación de Monod, se obtiene la ecuación 4.8, esto se puede observar en la figura 4.28.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{K_s}{\mu_{\max}} \frac{1}{S} + \frac{1}{\mu_{\max}} \dots\dots\dots(4.8)$$

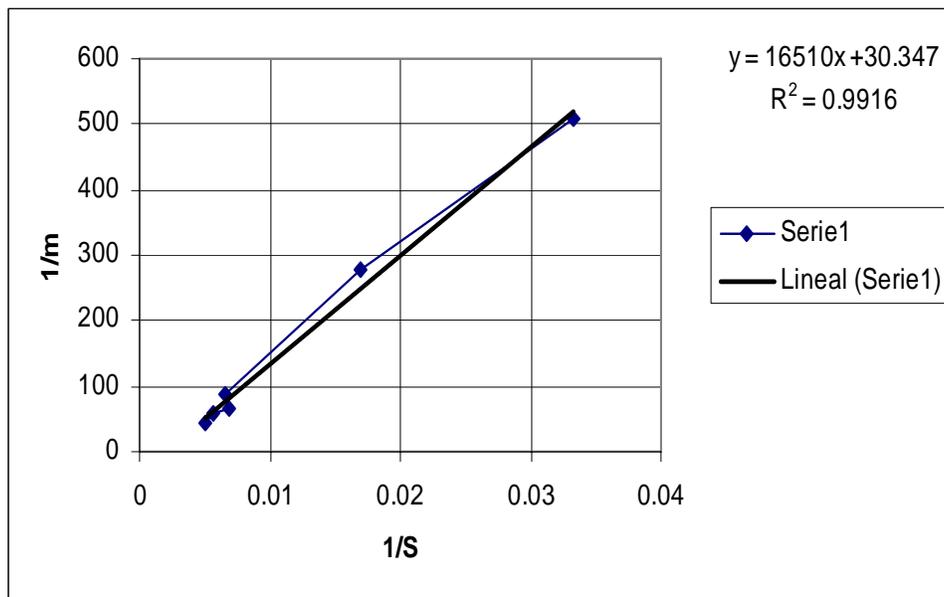


**Figura 4.28** Gráfica doble recíproca de  $1/\mu$  vs.  $1/S$

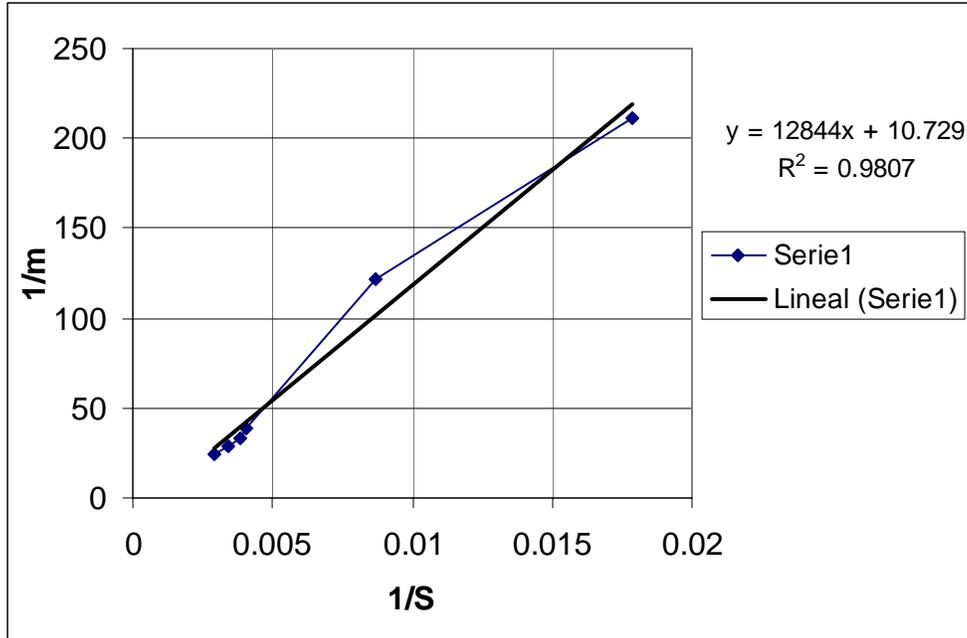
Las gráficas y las regresiones lineales que se realizaron para obtener la rapidez específica de crecimiento máxima ( $\mu_{\max}$ ) así como el coeficiente de saturación  $K_s$  se muestran para la cinética 2 de la Figura 4.29 a la 4.34.



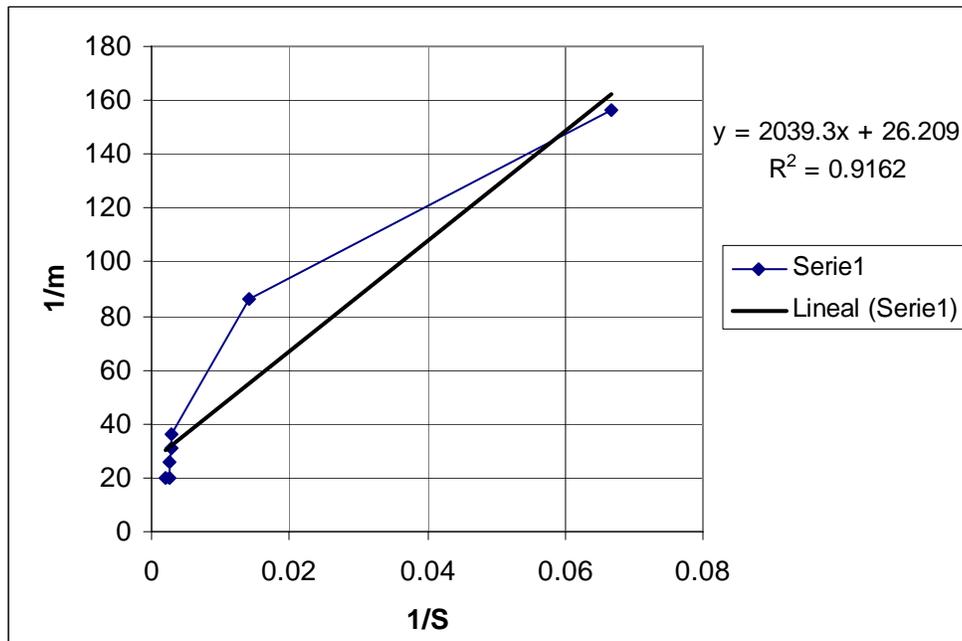
**Figura 4.29** Gráfica del Reactor 1 de la cinética 2 para obtener los coeficientes de Monod



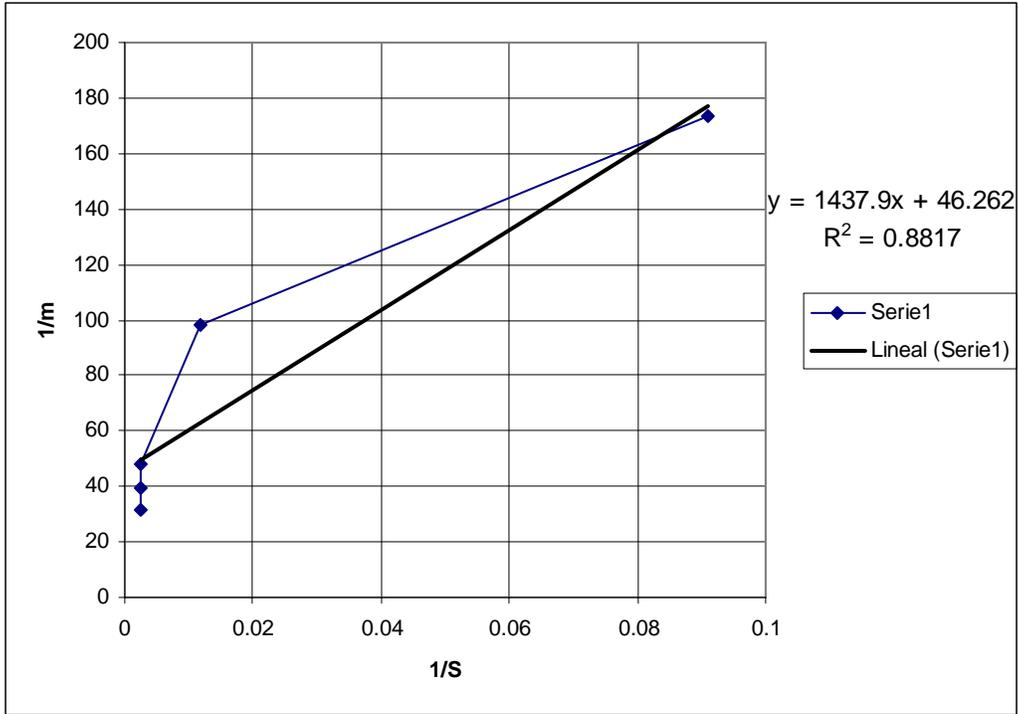
**Figura 4.30** Gráfica del Reactor 2 de la cinética 2 para obtener los coeficientes de Monod



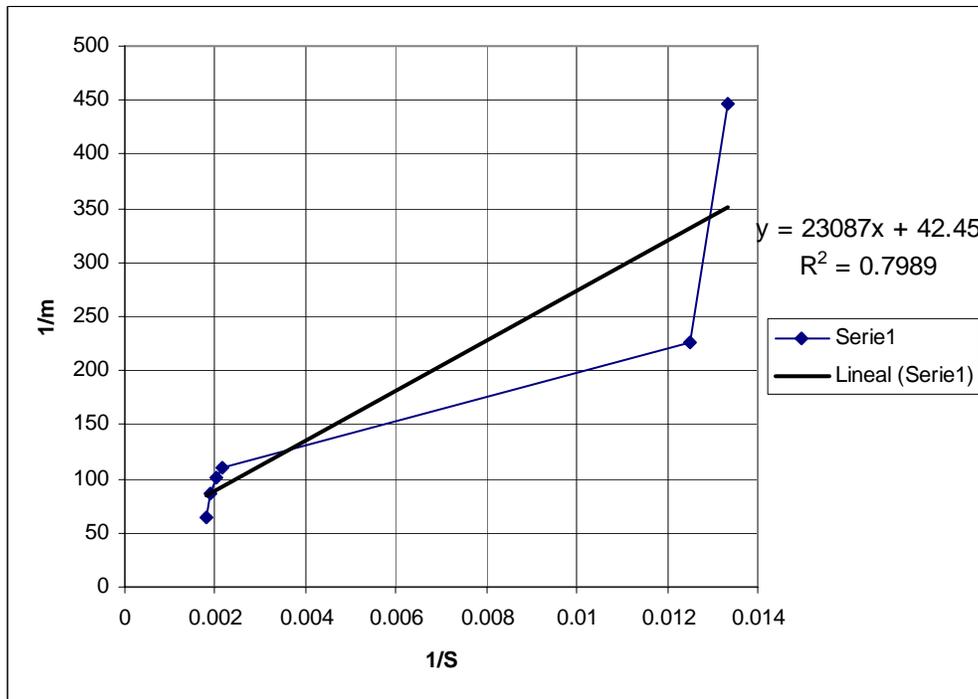
**Figura 4.31** Gráfica del Reactor 3 de la cinética 2 para obtener los coeficientes de Monod



**Figura 4.32** Gráfica del Reactor 4 de la cinética 2 para obtener los coeficientes de Monod



**Figura 4.33** Gráfica del Reactor 5 de la cinética 2 para obtener los coeficientes de Monod



**Figura 4.34** Gráfica del Reactor 6 de la cinética 2 para obtener los coeficientes de Monod

En la Tabla 4.10 se muestran los valores del coeficiente de rendimiento del crecimiento microbiano  $Y$  para obtener los valores de las constantes de saturación  $K_s$  y la máxima tasa específica de crecimiento  $\mu_{max}$  para cada reactor de la cinética 2.

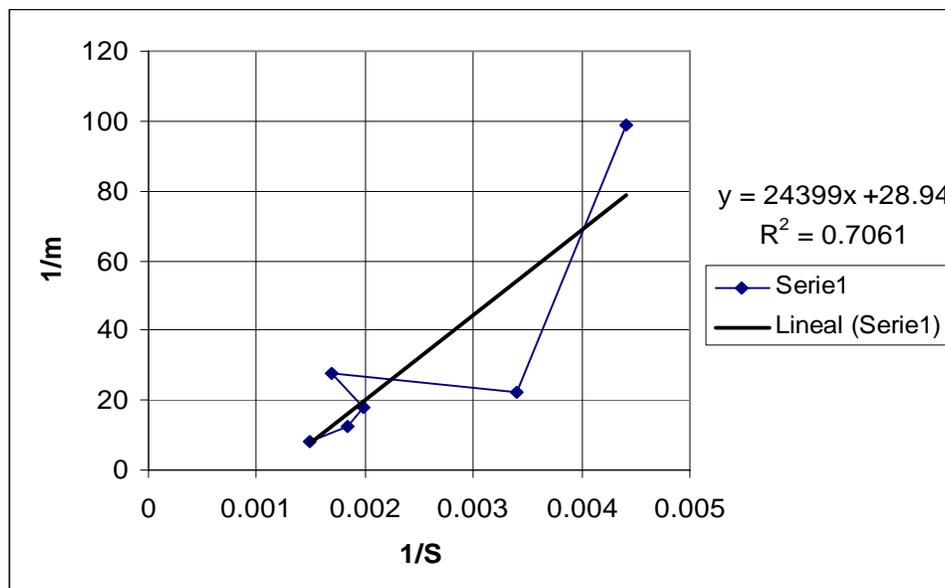
**Tabla 4.10** Resultados de los coeficientes de Monod obtenidos en la cinética 2

| Reactor | $\mu_{max}$ ( $d^{-1}$ ) | $K_s$ (g/L) | $Y$  |
|---------|--------------------------|-------------|------|
| R1      | 1.32                     | 0.04        | 0.61 |
| R2      | 0.79                     | 0.54        | 0.31 |
| R3      | 2.24                     | 1.20        | 0.64 |
| R4      | 0.92                     | 0.08        | 0.57 |
| R5      | 0.52                     | 0.03        | 0.47 |
| R6      | 0.57                     | 0.54        | 0.20 |

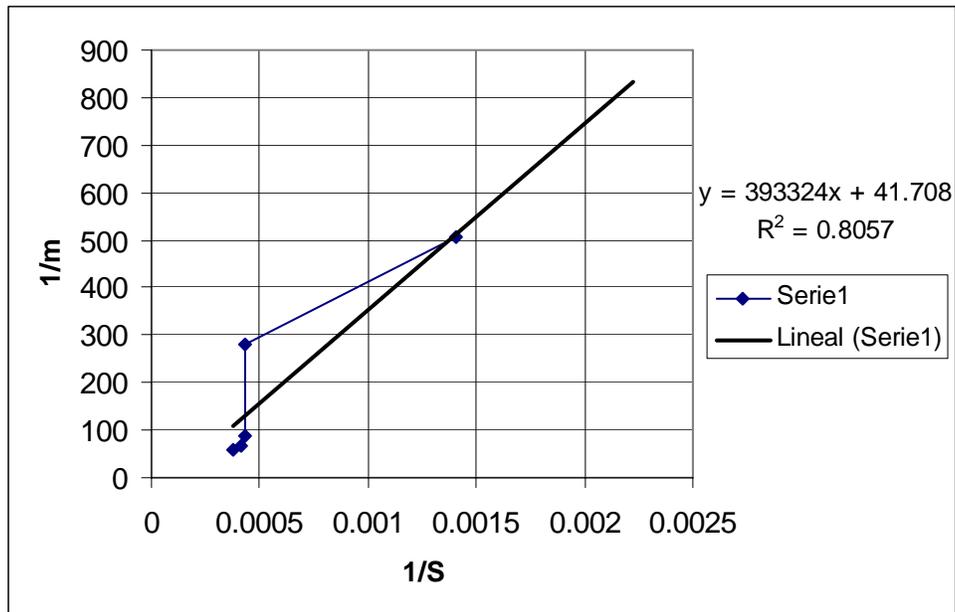
Los coeficientes de Monod indican lo siguiente:

El coeficiente  $Y$ , indica la cantidad de materia celular microbiano formado por unidad de masa de sustrato eliminado, mientras que  $K_s$  indica el nivel de concentración del sustrato, para el cual, la tasa de crecimiento resulta significativamente reducida por la baja disponibilidad de sustratos y  $\mu_{max}$ , como su nombre lo indica nos expresa la tasa específica máxima de crecimiento.

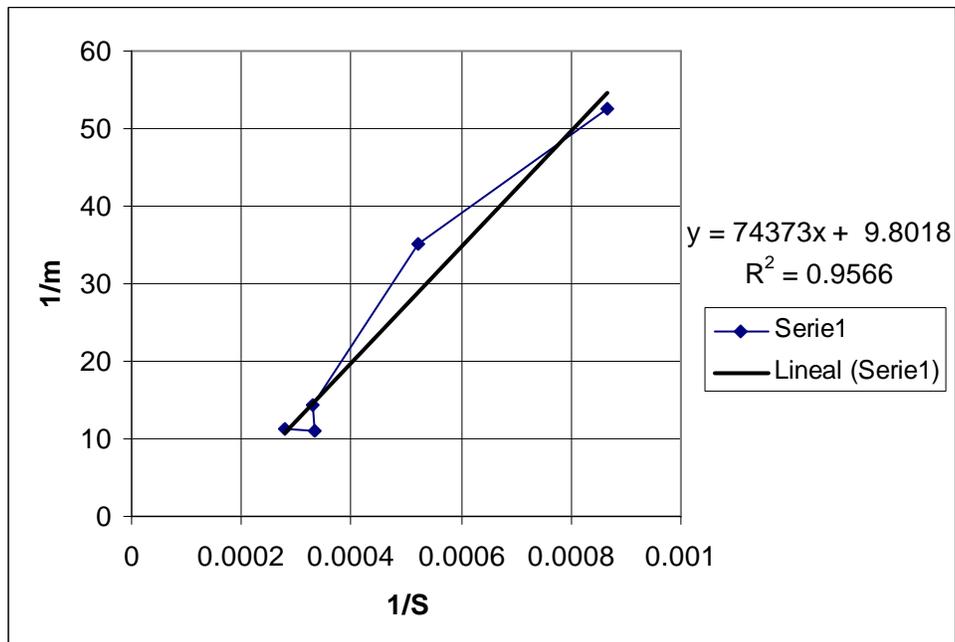
A continuación se muestran las gráficas y las regresiones lineales que se realizaron para obtener la rapidez específica de crecimiento máxima ( $\mu_{max}$ ) así como el coeficiente de saturación  $K_s$  para la cinética 3 de la Figura 4.35 a la 4.40.



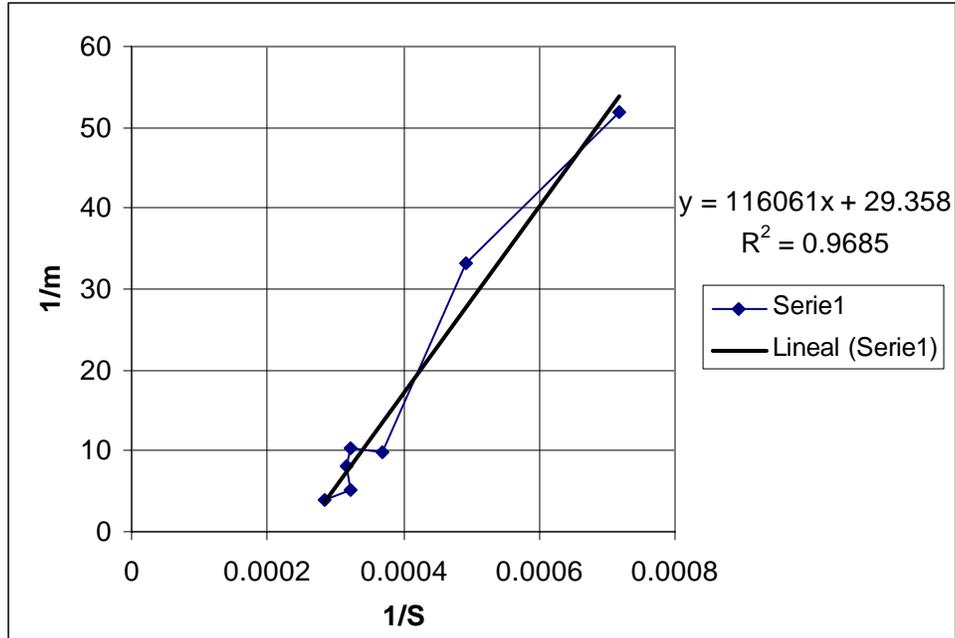
**Figura 4.35** Gráfica del Reactor 1 de la cinética 3 para obtener los coeficientes de Monod



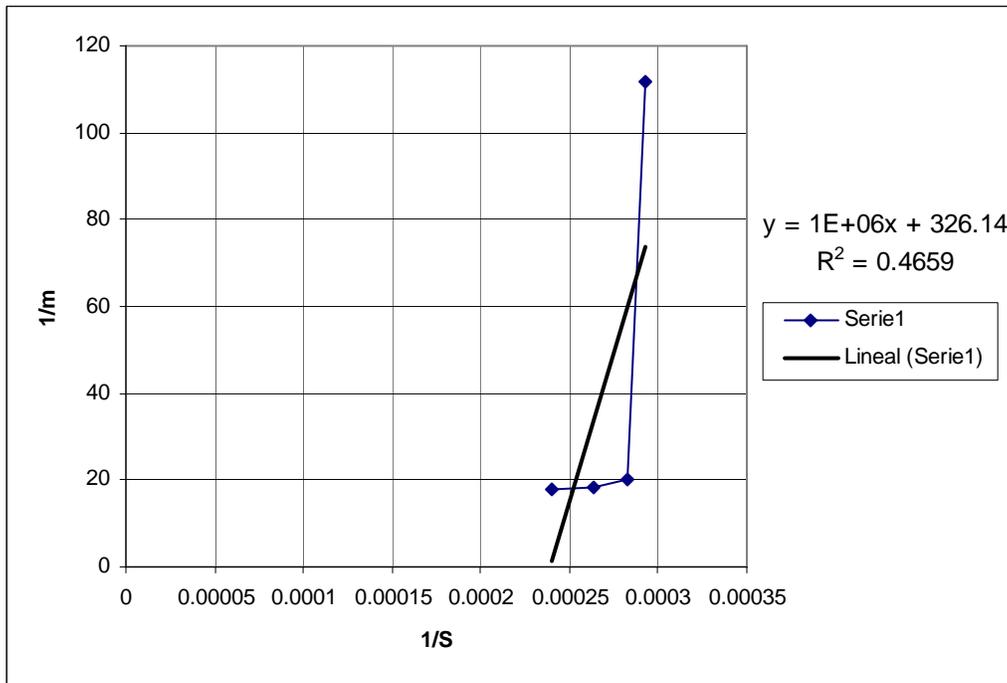
**Figura 4.36** Gráfica del Reactor 2 de la cinética 3 para obtener los coeficientes de Monod



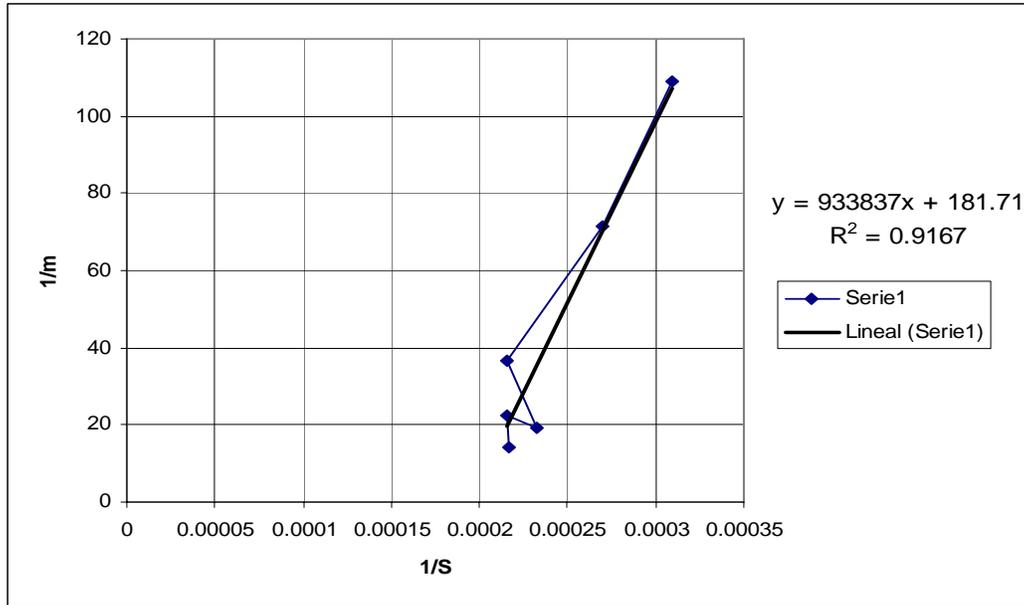
**Figura 4.37** Gráfica del Reactor 3 de la cinética 3 para obtener los coeficientes de Monod



**Figura 4.38** Gráfica del Reactor 4 de la cinética 3 para obtener los coeficientes de Monod



**Figura 4.39** Gráfica del Reactor 5 de la cinética 3 para obtener los coeficientes de Monod



**Figura 4.40** Gráfica del Reactor 6 de la cinética 3 para obtener los coeficientes de Monod

La Tabla 4.11 muestra los valores del coeficiente de rendimiento del crecimiento microbiano  $Y$  para obtener los valores de las constantes de saturación  $K_s$  y la máxima tasa específica de crecimiento  $\mu_{max}$  para cada reactor de la cinética 3.

**Tabla 4.11** Resultados de los coeficientes de Monod obtenidos en la cinética 3

| Reactor | $\mu_{max}$ (d-1) | $K_s$ (g/L) | $Y$  |
|---------|-------------------|-------------|------|
| R1      | 0.83              | 0.84        | 0.38 |
| R2      | 0.58              | 9.43        | 0.43 |
| R3      | 2.45              | 7.59        | 0.45 |
| R4      | 0.82              | 3.95        | 0.37 |
| R5      | 0.07              | 3.07        | 0.39 |
| R6      | 0.13              | 5.14        | 0.65 |

Los Resultados obtenidos en la Tabla 4.10 y 4.11 nos indican que los valores de coeficiente de rendimiento  $Y$ , para la cinética 2 y 3 son de 0.2 a 0.65 los cuales se obtuvieron con concentraciones iniciales de sustrato de 212 a 5254 mg/L de DQO, mientras que los valores de  $K_s$  van de 0.03 a 1.20 para la cinética 2 y de 0.84 a 9.43 para la cinética 3.

Los valores de la máxima tasa específica de crecimiento para la cinética 2 van de 0.52 a 2.24 mientras que para la cinética 3 van de 0.07 a 2.43  $d^{-1}$ , estos valores dependen del tiempo de contacto entre la biomasa y el sustrato. Se ha encontrado que a valores muy altos de concentración de sustratos, como los que pueden estar presentes en ciertas aguas residuales de origen industrial, se inhibe la nitrificación (Winkler, 1994).

#### 4.6 Comparación de resultados obtenidos con amina sintética y amina real.

En estudios anteriores se determinó que, para soluciones de amina pura, con un tratamiento biológico se obtienen porcentajes de remoción de DQO mayores a 90% cuando se utilizan concentraciones iniciales menores o iguales a 6000 mg/L y un tiempo de retención hidráulico de 72 h (Marbán, 2005).

En este trabajo se obtuvieron porcentajes de remoción mayores a 80% utilizando concentraciones de DQO iniciales menores o iguales a 4000 mg/L y 72 h de retención hidráulica. También se encontró que para concentraciones mayores a 4200 mg/L el porcentaje de remoción disminuyó a 60 por lo que ya no resulta eficiente.

En la Tabla 4.12 se muestran los resultados obtenidos al trabajar con amina pura y gastada, los cuales se llevaron a cabo controlando condiciones de pH, alimentación, aeración y considerando un tiempo de retención hidráulico de 72 horas. Se observa que los resultados con amina pura son satisfactorios. Sin embargo, para el caso de las aminas gastadas, la cantidad de contaminantes adicionales que se tienen limitan el uso de los procesos biológicos para intervalos de concentración de 1000 a 4000 mg/L.

**Tabla 4.12** Comparación de porcentajes de remoción de amina sintética y de amina real.

| Amina sintética    |            | Amina real         |            |
|--------------------|------------|--------------------|------------|
| DQO inicial (mg/L) | % Remoción | DQO inicial (mg/L) | % Remoción |
| 1098               | 100        | 1129               | 97         |
| 3328               | 100        | 3226               | 91         |
| 4240               | 95.8       | 4199               | 84         |
| 5240               | 97.1       | 5254               | 63         |

También en la Tabla 4.13 se resumen los mejores resultados obtenidos en las diferentes cinéticas, realizadas en este trabajo, de degradación biológica de aminas gastadas.

**Tabla 4.13** Mejores resultados con amina real en las diferentes cinéticas

| Cinética | Parámetros                   | Unidades            | 0 h  | 5h   | 24h   | 48h   |
|----------|------------------------------|---------------------|------|------|-------|-------|
| 1<br>R1  | DQO                          | mgO <sub>2</sub> /L | 76   | 15   |       |       |
|          | SSV                          | g/L                 | 0.72 | 0.63 |       |       |
|          | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | mg/L                | 0.23 | 0.35 |       |       |
|          | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | mg/L                | 1.16 | 2.46 |       |       |
| 2<br>R5  | DQO                          | mgO <sub>2</sub> /L | 638  | 401  | 84    | 11    |
|          | SSV                          | g/L                 | 1.06 | 1.36 | 1.48  | 1.13  |
|          | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | mg/L                | 0.77 | 1.01 | 0.24  | 0.33  |
|          | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | mg/L                | 2.70 | 6.60 | 24.33 | 60.57 |
| 3<br>R4  | DQO                          | mgO <sub>2</sub> /L | 4338 | 2702 | 2035  | 1394  |
|          | SSV                          | g/L                 | 2.90 | 2.00 | 2.54  | 2.28  |
|          | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | mg/L                | 0.25 | 0.06 | 0.03  | 0.02  |
|          | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | mg/L                | 3.00 | 3.27 | 5.00  | 7.73  |
|          | NTK                          | mg/L                | 392  | 350  |       |       |

En un proceso biológico a escala industrial, los tiempos de retención hidráulico en reactores aerobios están comprendidos entre 8 – 15 h para lodos activados convencionales y entre 15 y 30 h para lodos activados de aeración extendida (Metcalf y Eddy, 2003). Así entonces, en este estudio se considera aceptable remociones de DQO mayores a 80% en tiempos de reacción inferiores a 48 h.

En la Tabla 4.13 se puede observar que las mejores remociones se obtienen en la cinética 1 en el reactor 1, el cual tiene una concentración inicial de DQO de 76mg/L, considerando un tiempo de retención hidráulico de 5 horas se alcanza una remoción de 80% de DQO también se observa una disminución en la concentración de SSV, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y un aumento en la concentración de nitratos.

En la cinética 2 se obtiene un mejor resultado en el reactor 5 en el cual se tiene inicialmente una DQO de 638 mg/L y una concentración final de 11 mg/L por lo cual se obtiene un porcentaje de remoción de 98% considerando un tiempo de retención hidráulica de 48 horas , en este reactor se tiene un aumento en la concentración de Sólidos Suspendidos Volátiles hasta el tiempo 24 h pero al tiempo 48 h empieza a disminuir ,un comportamiento similar se presenta con la concentración de Nitritos en donde hay un aumento hasta el tiempo cinco pero posteriormente disminuye hasta el tiempo 48 h mientras que la concentración de nitratos aumenta.

En el reactor 4 de la cinética 3 es en el que se tienen mejores resultados, en éste se tiene un porcentaje de remoción de 67% al tiempo de 48 h pero al tiempo 72 h se alcanza un porcentaje de 85%, en este reactor se presenta también una disminución en la concentración de SSV, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> , Nitrógeno Total Kjeldahl y un aumento en la concentración de nitratos. Estos resultados se deben a que se lleva a cabo el proceso de nitrificación en los reactores por lotes aerobios de manera eficiente.

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Las aminas gastadas de refinería representan una grave fuente de contaminación debido a las altas concentraciones de DQO y nitrógeno que presentan. Es por esta razón que las aminas gastadas de acuerdo a la NOM-052-SEMARNAT-2005 son consideradas como un residuo peligroso tóxico.

En este trabajo se realizaron experimentos para determinar la degradación biológica aerobia, utilizando concentraciones de aminas de 76 a 5000 mg/L de DQO y a partir de estos experimentos, se obtuvieron porcentajes de remoción mayores o iguales al 90%, con concentraciones iniciales de DQO de 200 a 1000 mg/L con un tiempo de retención hidráulico de 24 horas y porcentajes de remoción de 85-90% con concentraciones iniciales de DQO de 3000 a 4000 mg/L, considerando un tiempo de retención de 72 horas. Esto fue posible mediante la adaptación de microorganismos a soluciones de aminas gastadas en un proceso biológico aerobio de biomasa suspendida, controlando condiciones de pH, alimentación y aeración,

También se determinó que para concentraciones mayores o iguales a 5000 mg/L de DQO, se obtienen porcentajes de remoción de 50 a 60% con un tiempo de retención hidráulico de 72 horas, lo cual no resulta eficiente, ya que para procesos biológicos de lodos activados se consideran porcentajes de remoción eficientes, aquellos que van de 85-95% (Metcalf y Eddy, 2003). En trabajos realizados anteriormente con amina pura se determinó que a concentraciones superiores a 7000 mg/L ya no se degrada la amina (Gutiérrez et al. 2005).

Los resultados obtenidos permiten concluir que los procesos biológicos son una tecnología viable para efectuar la remoción de este tipo de contaminantes.

En todas las pruebas biológicas de aminas, se verificó que se llevara a cabo el proceso de nitrificación. Se cuantificó el nitrógeno en forma de nitritos y nitratos debido a que los reactores por lotes son aerobios, se llevó a cabo el proceso de nitrificación, es decir se oxidó el amoníaco a nitritos y nitratos

Los sulfuros presentaron un comportamiento similar en todas las cinéticas, en donde la concentración de sulfuros aumenta debido a que el azufre presente en otras especies como materia orgánica por medio de la degradación rompen sus enlaces y se transforman en sulfuros y después disminuye ya que los sulfuros se oxidan debido a la presencia de O<sub>2</sub> en el sistema y forman compuestos como sulfatos y sulfitos. Este comportamiento de los sulfuros puede observarse en el diagrama del ciclo del azufre que se presenta en el capítulo 2.

La degradación de las aminas gastadas provenientes de refinerías es muy compleja debido a que su composición depende de la composición del crudo de entrada al proceso de refinación y es por eso que es necesaria la caracterización de las aminas gastadas antes de darles algún tratamiento de degradación.

## BIBLIOGRAFÍA:

1. ABOUDHEIR, A., TONTIWACHWUTHIKUL, P., CHAKMA, A., IDEM R. 2003. Kinetic of the absorption of carbon dioxide in high CO<sub>2</sub>-loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions". *Chemical Engineering Science*. No. 58, p. 5195-5210.
2. ALI, H. 2005. Media Using the Stopped-Flow Technique. *Wiley Periodicals*, p.391-405.
3. ANDEROZZI, R. 1999. Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery". *Catalysis Today*. No. 53, p. 51-59.
4. BAVBEK, O., ALPER, E. 1999. Reaction Mechanism and Kinetic of Aqueous Solutions of Primary and Secondary Alkanolamines and Carbon Dioxide. *Turk Journal Chemical*. No. 23, p. 293-300.
5. BICE, W., PRANGE F., WEIS, R. 2000. Handling Liquid Hydrogen Sulfide Philtex Experiment Station. *Chemical Engineering Division, Philips Petroleum Co., Philips, Tex.* p. 2497.
6. BITTON, G. 1999. *Wastewater Microbiology*. Second Edition. USA: Wiley-Liss, 578p.
7. CARRERA, J., BAEZA, J., VICENT, T., LAFUENTE, J. 2003. Biological nitrogen removal of high-strength ammonium industrial wastewater with two-sludge system. *Water Research*. No. 37, p. 4211-4221.
8. CUMMINGS, A., VEATCH, F., KELLER, A. 1998. Corrosion and Corrosion Control Methods in Amine Systems Containing Hydrogen Sulfide. *ProQuest Science Journals*. Vol. 37, núm.1, p. 42.
9. DAPENA, J., ROZANO, E.1995. *Tratamiento Biológico de las Aguas Residuales*. España: Pridesa.
10. DROSTE, D. 1997. *Theory and practice of water and wastewater treatment*. New York: John Wiley & Sons.
11. FURHACKER, M., PRESSL, A., ALLABASHI, R.2003. Aerobic biodegradability of methyldiethanolamine (MDEA) used in gas sweetening plants in batch test

- and continuous flow experiments". *Chemosphere*. Vol 52, núm. 10, p. 1743-1748.
12. GARY, J., HANDWERK G. 2001. Petroleum Refining Technology and Economics". USA: Editorial Marcel Dekker Inc., 441p.
  13. GOFF, G., ROCHELLE, G. 2004. Monoethanolamine Degradation: O<sub>2</sub> Mass Transfer Effects under CO<sub>2</sub> Capture Conditions". American Chemical Society. No. 43, p. 6400-6408.
  14. GONSIOR, S., WEST, R. 1996. Biodegradation of Triethanolamine. Environmental Toxicology and Chemistry. Vol. 15, núm. 4, p. 472-480.
  15. GUTIÉRREZ M. N. 2005. Depuración fisicoquímica y biológica de soluciones acuosas de dietanolmina. Tesis en Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.
  16. GUTIÉRREZ, N., MARBÁN, D., DURÁN, A. 2005. *Evaluación de la biodegradación de alcanolaminas utilizadas en el endulzamiento de gas natural*. XLV Convención Nacional del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos. Facultad de Química.
  17. HERNÁNDEZ M. 1998. *Depuración de Aguas Residuales*. Cuarta Edición. España: Colegio de Ingenieros de Caminos Canales y Puertos.
  18. HORAN N. J. 1991. Biological Wastewater Treatment Systems Theory and Operation. John Wiley & Sons, 310 p.
  19. JIMÉNEZ, B. E. 2002. La Contaminación Ambiental en México. Segunda edición. México: Limusa, 925 p.
  20. KESAVAN, P., LAW, V. 2005. Practical identifiability of parameters in Monod kinetics and statistical analysis of residuals. *Biochemical Engineering Journal*, vol. 24, p.95-104
  21. KIDNAY, A., PARRIS, W. 2006. Fundamentals of natural gas processing. USA: Taylor and Francis Group.
  22. KORB, L., OLSON D. 1992. ASM Handbook, Metals Handbook. USA: ASM Internacional. Vol. 13 Corrosión.
  23. KRUYZLERT, T. 1999. Optimization of a photo-fenton prototype reactor". *Chemosphere*. Vol. 38, núm.11, p. 2517-2532.

24. MADDOX, R. 1997. Gas and liquid sweetening. Segunda Edición. USA: Campbell Petroleum Series.
25. 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* .Vol. 37, p. 1239–1251.
26. MARBÁN, C. D. 2006. Degradación de Alcanolaminas utilizadas en los procesos de desulfuración de gas natural. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.
27. MARÍN Z. F. 2003. Tecnologías de depuración y de eliminación de aminas gastadas provenientes de los procesos de endulzamiento de gas natural. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.
28. MANDAL, B. BANDYOPADHYAY, S. 2005. Simultaneous absorption of carbon dioxide and hydrogen sulfide into aqueous blend of 2-amino-2-methyl-1-propanol and diethanolamine". *Chemical Engineering Science*. Núm. 60, p. 438-6451.
29. MARTÍNEZ, R. 2000. Criterios de diseño y operación para plantas endulzadoras de gas a base de aminas. Tesis en Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.
30. MATAR, S., HATCH, L. 2001. *Chemistry of Petrochemical Processes*. Second Edition. USA: Gulf Professional Publishing, 391 p.
31. METCALF y EDDY. 2003. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*. Cuarta edición .USA: Mc. Graw Hill. 1819 p.
32. MRKLAŠ, O., CHU, A., LUNN, S., BENTLEY L. 2004. Biodegradation of Monoethanolamine, ethylene glycol and triethylene glycol in laboratory bioreactors". *Water, Air and soil Pollution*. No. 159, p. 249-263.
33. NDEGWA, A., WONG, R., CHU, A., BENTLEY, L., LUNN, S. 2004. Degradation of monoethanolamine in soil". *Journal Environmental Engineer Science*. No. 3, p. 137-145.
34. OLMOS, A., OLGUIN, P., FAJARDO, C., RAZO, E., .MONROY, O. 2004. Physicochemical Characterization of Spent Caustic from the OXIMER Process

- and Sour Waters from Mexican Oil Refineries". American Chemical Society. No. 18, p. 302-304.
35. PARKASH, S. 2003. Refining Process Handbook". USA: Gulf Professional Publishing, 712 p.
36. RAMACHANDRAN, N., ABOUDHEIR A., IDEM R., TONTIWACHWUTHIKUL P. 2006. Kinetic of the Absorption of CO<sub>2</sub> into Mixed Aqueous Loaded Solutions of Monoethanolamine and Methyldiethanolamine. American Chemical Society. No. 306, p. 1-9.
37. REZA, J., TREJO, A. 2006. Degradation of Aqueous Solutions of Alkanolamine Blends at High Temperature, under the Presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S". *Chemical Engineering*. No. 193, p. 129-138.
38. RODRÍGUEZ, A., FERNANDEZ A., LETÓN, P. 2006. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Madrid: CEIM Dirección General de Universidades e Investigación. 137p.
39. RODRÍGUEZ O. M. 1999. Control de la corrosión en pozos cerrados temporalmente con alta concentración de gases amargo". Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.
40. RODRÍGUEZ R. R. 2004. Estudio de la actividad bacteriana nitrificante en solución acuosa y reconocimiento "in-situ". Tesis de Maestría en Ciencias. Facultad de Ciencias. UNAM.
41. SAWYER C., McCARTY P. y PARKIN G. 2001. Química para Ingeniería Ambiental". Cuarta edición. Colombia: Editorial Mc. Graw Hill. 713 p.
42. SCRAGG A. 2004. Biotecnología para ingenieros. Sistemas biológicos en procesos tecnológicos. México: Editorial Limusa SA. De CV, 223p.
43. VAIPOULOU, E., MELIDIS P., AIVASIDIS A. 2005. Sulfide removal in wastewater from petrochemical industries by autotrophic denitrification. *Water Research*. No. 39, p. 4101-4109.
44. WINKLER, M. 1994. Tratamiento biológico de aguas de desecho. México: Editorial Limusa SA. De CV, 338 p.

Consultas realizadas en páginas de internet:

-Contaminant Reporting in Amine Gas Treating Service

[http://www.reclaim.com/site/reference\\_docs/contaminant\\_reporting\\_in\\_amine\\_gas\\_treating\\_service.pdf](http://www.reclaim.com/site/reference_docs/contaminant_reporting_in_amine_gas_treating_service.pdf)

-Texas gas plant faces ongoing battle with oxygen contamination  
<http://www.gastreating.com/pdf/OGJ.pdf>

-Amine plant corrosion reduced by removal of bicine  
<http://www.tkinet.com/Docs/researchmprbicinegpa2003.pdf>

-Case study of effects of bicine in CO<sub>2</sub> only amine treater service  
<http://www.eco-tec.com/techpapers/TP%20174%20Laurence%20Reid%20-%20Vintage%20Petroleum.pdf>

-Increasing Profitability And Improving Environmental Performance by Maintaining Amine Solvent Purity  
<http://www.tkinet.com/Docs/artmpraminepurity.pdf>

-Corrosion in Alkanolamine plants: Causes and Minimization  
[www.nace.org/nacestore/assets/ConferencePapers/2000/00494.pdf](http://www.nace.org/nacestore/assets/ConferencePapers/2000/00494.pdf) -

-Análisis de Oxígeno y el Efecto del Oxígeno en Soluciones de Amina  
<http://biblioteca.iapg.org.ar/iapg/ArchivosAdjuntos/Aminas/TrabajoCruz.pdf>

## ANEXOS

### ANEXO I. MÉTODOS ANALÍTICOS

#### 1.-Sólidos Suspendidos Totales (SST)

Para cuantificar los SST se utilizó la norma NMX-AA-034-SCFI-2001 que 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 a temperaturas específicas, en donde los residuos son pesados y sirven de base para el contenido de estos. Los SST están constituidos por sólidos sedimentables, sólidos y materia orgánica en suspensión y/o coloidal, que son retenidas en el elemento filtrante.

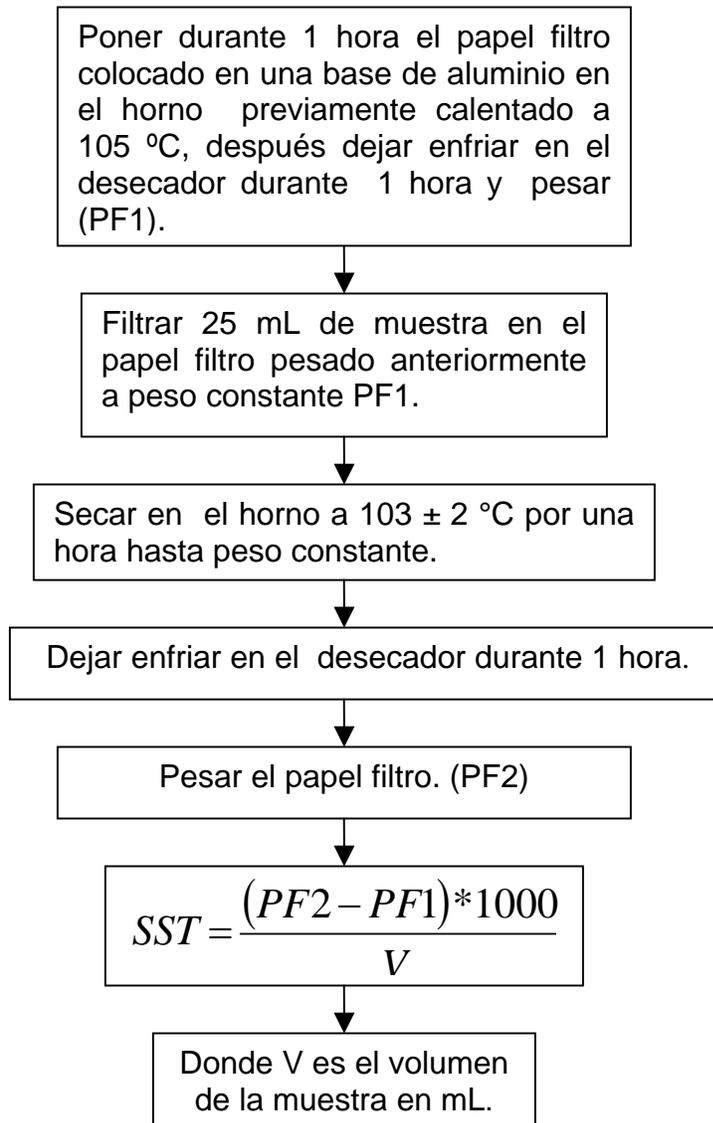
Se consideró que el tiempo máximo de almacenamiento previo al análisis es de 7 días, aunque se recomienda realizar el análisis dentro de las 24 h posteriores a su colecta. Las muestras deben preservarse a 4 °C hasta su análisis y estar a temperatura ambiente al momento del análisis.

El procedimiento que se lleva a cabo para determinar SST es:

- En una base de papel aluminio se coloca un papel filtro marca Whatman de 55 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 1 h, ya que el tiempo recomendado por la norma no es suficiente (15-20 minutos).
- 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.
- Se saca la muestra del sistema de refrigeración hasta permitir que se alcance la temperatura ambiente y se agita la muestra para asegurar la homogeneización de la muestra.
- El papel filtro se coloca sobre un embudo de filtración rápida marca Nalgene, conectado a un matraz Kitasato, para realizar una filtración al vacío.
- Se filtran 25 mL de muestra previamente homogeneizada, el cual se considera como el volumen de la muestra (V).
- El papel filtro con la muestra se coloca dentro de la estufa a 105-108°C la misma temperatura por el mismo lapso de tiempo, se deja enfriar en el desecador por una hora, se determina el peso del papel filtro con muestra en una balanza analítica (Chyo JL – 180) y se registra como PF2.
- El valor de los SST se determina por la siguiente ecuación:

$$SST = \frac{(PF2 - PF1) * 1000}{V}$$

Diagrama de Flujo para determinar SST



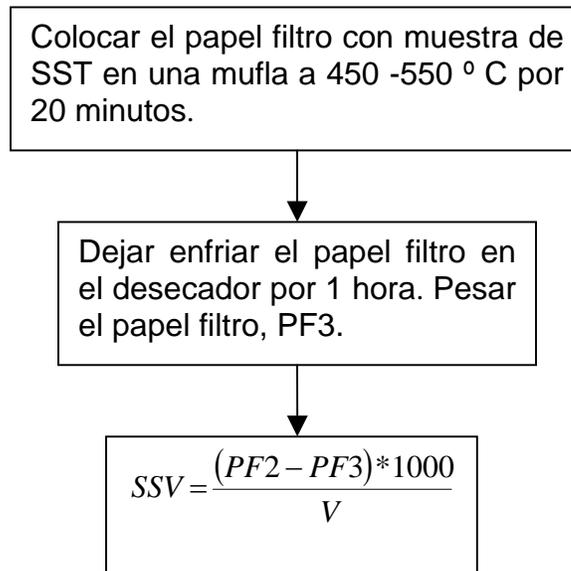
## 2.-Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV)

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 coloca en una mufla (Lindberg modelo 51848) a una temperatura de  $550^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ . durante 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 determina el peso del papel filtro en una balanza analítica (Chyo JL – 180) y se registra como PF3.
- El valor de los SSV se determina por la siguiente ecuación:

$$SSV = \frac{(PF2 - PF3) * 1000}{V}$$

Diagrama de Flujo para determinar SSV



### 3.-Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Para cuantificar la DQO se utilizó la norma NMX-AA-030-SCFI-2001 que establece la determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Este método se basa en la medición de compuestos orgánicos e inorgánicos los cuales son oxidados con una mezcla de ácido crómico y sulfúrico a ebullición. La muestra se coloca a reflujo en una disolución de ácido fuerte con un exceso conocido de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ).

Después de la digestión, el dicromato no reducido se mide espectrofotométricamente para determinar la cantidad de dicromato consumido y calcular la materia oxidable en términos de oxígeno equivalente. La DQO es la cantidad de materia orgánica e inorgánica en un cuerpo de agua susceptible de ser oxidada por un oxidante fuerte.

Preparación de los reactivos:

Disolución de sulfato de plata en ácido sulfúrico. Pesar aproximadamente y con precisión 10.12 g de sulfato de plata y disolver en 1 L de ácido sulfúrico concentrado. El sulfato de plata requiere un tiempo aproximado de dos días para su completa disolución formada debe mantenerse en la oscuridad para evitar su descomposición.

Disolución de digestión. Pesar aproximadamente y con precisión 10.216 g de dicromato de potasio, previamente secado a  $103^\circ C$  por 2 h, y añadirlos a 500 mL de agua, adicionar 167 mL de ácido sulfúrico concentrado y aproximadamente 33.3 g de sulfato mercúrico. Disolver y enfriar a temperatura ambiente. Aforar a 1 L con agua.

El procedimiento que se lleva a cabo para determinar DQO a reflujo cerrado es más económico en cuanto al uso de reactivos, pero requiere una mayor homogeneización de las muestras que contienen sólidos suspendidos para obtener resultados reproducibles es el siguiente:

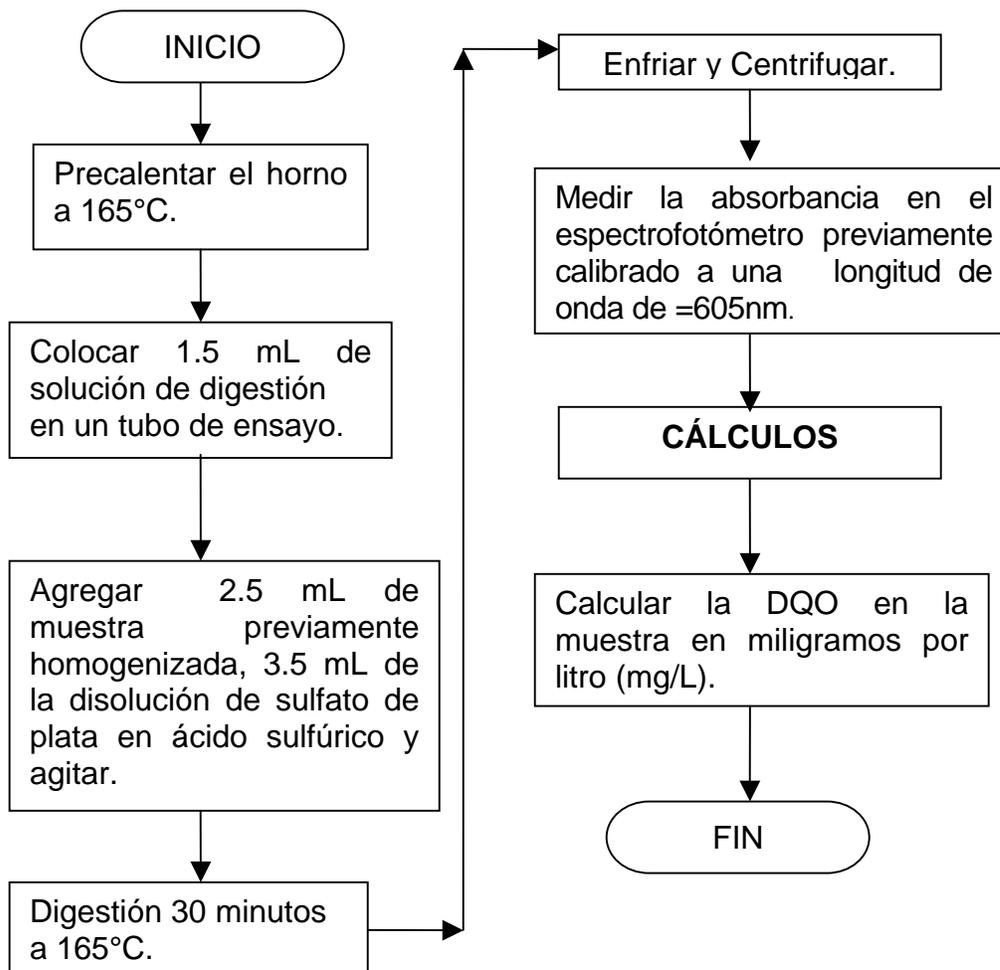
- Precalentar a  $150^\circ C$  el digestor de DQO.
- Colocar en los tubos de ensayo 1.5 mL de la disolución de digestión, 2.5 mL de muestra previamente homogeneizada y 3.5 mL de la disolución de sulfato de plata en ácido sulfúrico. Asegurarse que de que están herméticamente cerrados. Suavemente invertir los tubos varias veces destapando después de cada inversión para liberar la presión.

**NOTA.-** La disolución es fuertemente ácida y el tubo se calienta en este proceso, trabajar con guantes aislantes.

- Colocar todos los tubos en el digestor previamente calentado a 150 °C y refluja por 30 minutos.
- Retirar los tubos del digestor y dejar que los tubos se enfríen a temperatura ambiente, permitiendo que cualquier precipitado se sedimente.
- Medir la absorbancia en el espectrofotómetro, previamente calibrado a una longitud de onda de 605 nm.
- Calcular la DQO en la muestra en miligramos por litro (mg/L) directamente de la curva de calibración, con la ecuación siguiente.  

$$Y = mX + b$$
- La muestra se debe analizar inmediatamente después de su toma, en caso contrario debe conservarse en refrigeración a 4°C, además de la adición de ácido sulfúrico hasta pH < 2. El tiempo máximo de almacenamiento previo al análisis es de 28 días.

Diagrama de Flujo para determinar DQO



#### 4.-Nitrógeno amoniacal y orgánico

Para cuantificar el nitrógeno amoniacal se utilizó la norma NMX-AA-026-SCFI-2001 que establece la determinación de nitrógeno total Kjeldahl en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Este método se basa en que los compuestos nitrogenados de la muestra se descomponen con ácido sulfúrico concentrado en caliente, transformándose el nitrógeno de la mayoría de los grupos funcionales orgánicos en amonio. Cuando la descomposición se ha completado la disolución se enfría, se diluye y se alcaliniza con hidróxido de sodio concentrado. El amoniaco liberado se destila y se adsorbe en una disolución de concentración conocida de ácido bórico. Los grupos amino y amido se convierten cuantitativamente a ión amonio. Sin embargo los grupos nitro, azo o azoxi generan en las mismas condiciones, otros productos nitrogenados ( $N_2$  u óxidos de nitrógeno). El Nitrógeno total Kjeldahl es la suma del nitrógeno orgánico y el nitrógeno amoniacal.

Primero se preparan los siguientes reactivos:

-Solución de sulfato mercúrico: Disolver 8 g de óxido mercúrico ( $HgO$ ) en 100 mL de  $H_2SO_4$  6N.

-Reactivo de digestión: Disolver 33.5 g de sulfato potásico ( $K_2SO_4$ ) en 163 mL de agua destilada y 50mL de  $H_2SO_4$  concentrado. Añadir, con agitación, 6.25 mL de sulfato mercúrico. Diluir hasta 250 mL. Mantener a temperatura 20 °C para evitar la cristalización.

-Reactivo hidróxido sódico-tiosulfato de sodio: Disolución reactivo de hidróxido - tiosulfato de sodio. Pesar aproximadamente y con precisión 50 g de hidróxido de sodio y 2.5 g de tiosulfato de sodio pentahidratado disolver en agua libre de amoniaco y llevar a 100 mL.

-Solución indicadora mixta: disolver 200 mg de indicador rojo de metilo en 100 mL de alcohol etílico. Disolver 100 mg de azul de metileno en 50 mL de alcohol etílico. Combinar las dos soluciones. Esta solución caduca al mes.

-Solución indicadora de ácido bórico: disolver, en agua destilada, 2 g de ácido bórico, añadir 1 mL de solución indicadora mixta y diluir a 100 mL. Esta solución caduca al mes.

-Ácido sulfúrico 0.02 N: Preparar una disolución de ácido sulfúrico aproximadamente 0.1 N diluyendo 3 mL de ácido sulfúrico concentrado en 1 L de agua. Diluir 200 mL de esta disolución en 1 L de agua.

-Solución tampón de borato: añadir 8.8 mL de NaOH 0.1 N a 50 mL de tetraborato sódico 10 hidrato 0.025 M (0.95 g de tetraborato sódico 10 hidrato en 100 mL de agua destilada) diluir hasta 100mL.

El procedimiento que se lleva a cabo es el siguiente:

- Para determinar el nitrógeno amoniacal en los tubos de digestión LABCONCO se añaden 50 mL de muestra, 3 mL de tampón borato y se añade sosa hasta aumentar el pH hasta 9.5.
- También se añaden 10 mL de reactivo de digestión al tubo de digestión LABCONCO. La digestión se debe llevar a cabo dentro de la campana de extracción para evitar los gases del óxido de azufre. Cuando quedan unos 3 mL se aparta y se dejan enfriar los tubos de digestión.
- Posteriormente se lleva a cabo la destilación en el equipo de destilación LABCONCO 65000 en donde se añade en la parte superior 10 mL de hidróxido sódico-tiosulfato de sodio y se completa la muestra a 20 mL con agua destilada para nitrógeno amoniacal ya que para la determinación de nitrógeno orgánico se consideran 20 mL de muestra sin digerir.
- En el matraz Erlenmeyer añadir 10 mL de ácido bórico, para recoger el amoniaco que se destile.
- Se valora con ácido sulfúrico 0.02 N el contenido del matraz Erlenmeyer, hasta que vire de verde a violeta.
- Hacer un blanco de reactivo durante todos los pasos del método y aplíquese las correcciones necesarias a los resultados.
- El tiempo máximo de almacenamiento previo al análisis es de 7 días pero debe preservarse la muestra con ácido sulfúrico a un pH de 1,5 a 2,0 y refrigerar a 4 °C hasta su análisis.
- Para determinar la cantidad de nitrógeno orgánico, amoniacal se ocuparon las siguientes ecuaciones:

$$\text{mg NH}_3\text{-N/ L} = (A-B) (N) (14) (1\ 000) / V$$

$$\text{mg N-ORG/ L} = (A-B) (N) (14) (1\ 000) / V$$

$$\text{mg Ntk / L} = \text{mg NH}_3\text{-N/ L} + \text{mg N-ORG/ L}$$

Donde:

A son los mL de ácido sulfúrico gastados en la titulación de la muestra;

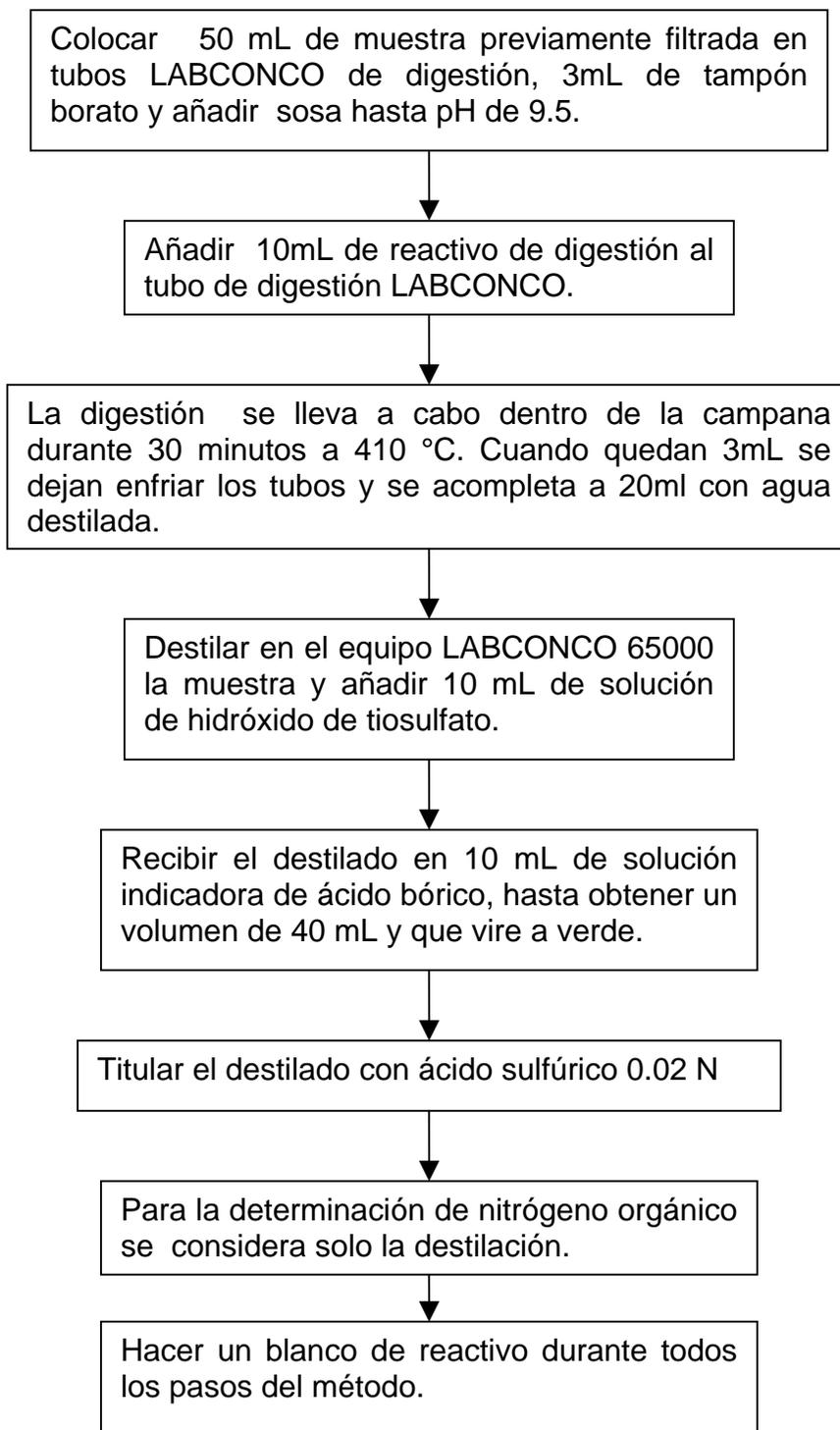
B son los mL de ácido sulfúrico gastados en el blanco;

N es la normalidad del ácido sulfúrico;

V son los mL de muestra, y

14 es el peso equivalente del nitrógeno.

## Diagrama de Flujo para determinar nitrógeno amoniacal y orgánico



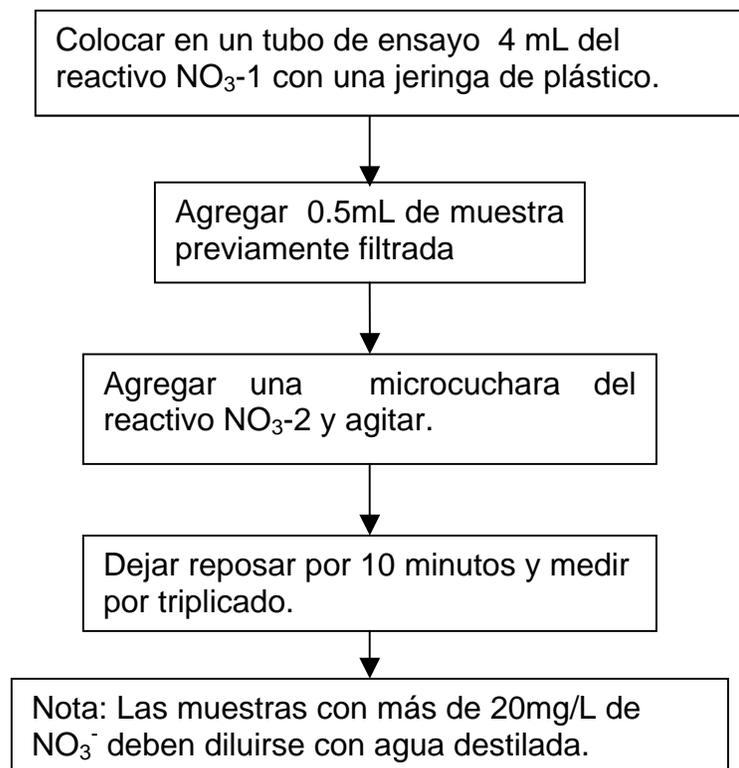
## 5.-Nitratos ( $\text{NO}_3^-$ )

Para cuantificar la cantidad de nitratos se utiliza el Merck Test el cual es un procedimiento análogo a ISO 7890/1. El método se basa en que los nitratos, en solución sulfúrica y fosfórica, forman con 2,6-dimetilfenol el compuesto anaranjado 4-nitro-2,6-dimetilfenol que se determina espectrofotométricamente.

El procedimiento que se lleva a cabo es:

- Colocar en el tubo de ensayo 4 mL del reactivo  $\text{NO}_3^-1$  con una jeringa de plástico.
- Agregar 0.5 mL de la muestra con una micropipeta y no mezclar.
- Posteriormente añadir con la micropipeta 0.5 mL del reactivo  $\text{NO}_3^-2$ , mezclar y tener mucho cuidado ya que el tubo se calienta.
- Dejar reposar por 10 minutos y leer en el espectrofotómetro (el color de la solución de medición permanece estable como mínimo en 30 minutos después de transcurrido el tiempo de reacción antes indicado).
- Se deben analizar las muestras inmediatamente después de tomar la muestra y se debe filtrar si la muestra esta turbia. El intervalo de medición es de 0.10 a 111.0 mg/L  $\text{NO}_3^-$ .

Diagrama de Flujo para determinar nitratos



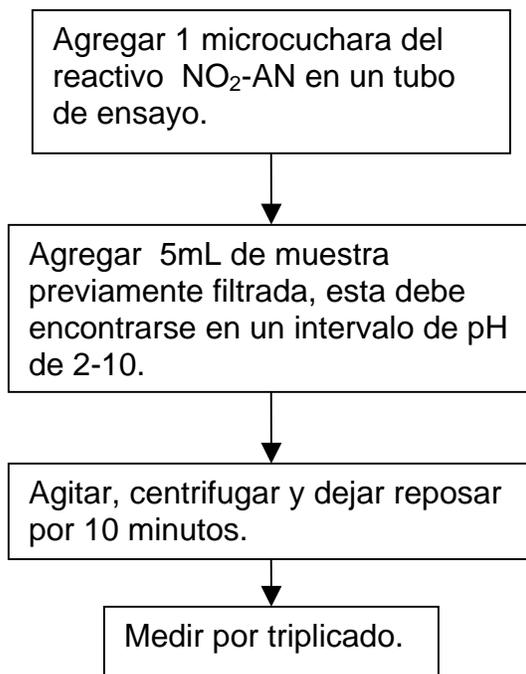
## 6.-Nitritos ( $\text{NO}_2^-$ )

Para llevar a cabo la cuantificación de Nitritos se utilizó el Merck Test el cual es un procedimiento análogo a EPA 354.1, US Standard Methods 4500-  $\text{NO}_2^-$  B y EN 26 777. El método se basa en que los nitritos, es que en solución ácida los iones nitrito forman con el ácido sulfanílico una sal de diazonio que reacciona con el diclorhidrato de N-(1-naftil)-etilendiamina dando un azocolorante violeta rojizo. Este colorante se determina espectrofotométricamente.

El procedimiento que se lleva a cabo es:

- Colocar en el tubo de ensayo 5 mL de la muestra con una pipeta.
- Añadir 1 microcuchara del reactivo  $\text{NO}_2\text{-AN}$  y agitar vigorosamente hasta que el reactivo se haya disuelto completamente.
- Dejar reposar por 10 minutos y leer en el espectrofotómetro (el color de la solución de medición permanece estable como mínimo en 60 minutos después de transcurrido el tiempo de reacción antes indicado).
- Se deben analizar las muestras inmediatamente después de tomar la muestra el pH de la muestra debe encontrarse en el intervalo de 2-10 (si es necesario ajustar el pH con sosa o ácido sulfúrico) y se debe filtrar si la muestra esta turbia.
- El intervalo de medición es de 0.02 a 3.28 mg/L  $\text{NO}_2^-$ .

Diagrama de Flujo para determinar nitritos



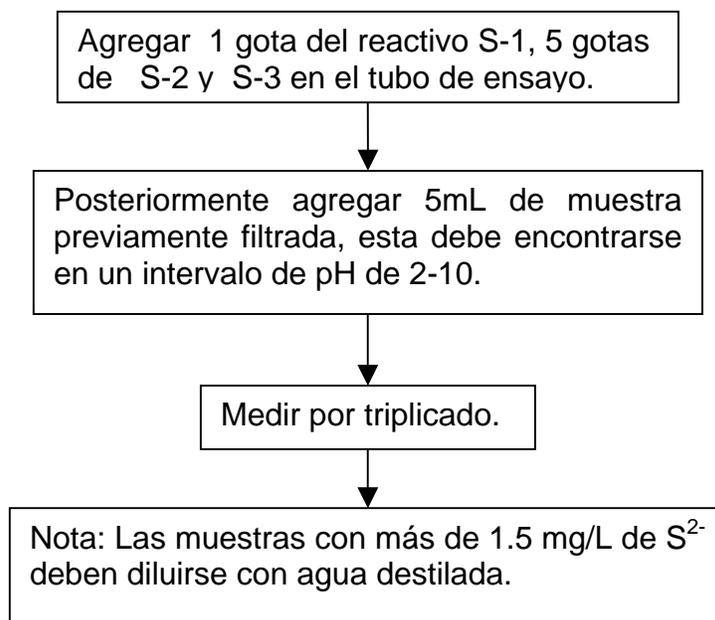
## 7.-Sulfuros ( $S^{2-}$ )

Para llevar a cabo la cuantificación de Sulfuros se utilizó el Merck Test el cual es un procedimiento análogo a EPA 376.2, US Standard Methods 4500- $S^{2-}$  D e ISO 10530 El método se basa en que las soluciones acuosas de sulfuros existe un equilibrio dependiente del pH entre el sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) disuelto, iones hidrogenosulfuros ( $HS^-$ ) e iones sulfuros ( $S^{2-}$ ). En el intervalo ácido en el que prácticamente sólo existe sulfuro de hidrógeno disuelto, éste reacciona con dimetil-p-fenilendiamina e iones hierro (III) dando azul de metileno. Éste se determina espectrofotométricamente.

El procedimiento que se lleva a cabo es:

- Colocar en el tubo de ensayo 5 mL de la muestra con una pipeta.
- Posteriormente añadir 1 gota del reactivo S-1, 5 gotas del reactivo S-2, 5 gotas del reactivo S-3 y mezclar.
- Después del reactivo S-3, el color de la solución de medición permanece estable como mínimo 60 minutos. Leer en el espectrofotómetro.
- Se deben analizar las muestras inmediatamente después de tomar la muestra el pH de la muestra debe encontrarse en el intervalo de 2-10 (si es necesario ajustar el pH con sosa o ácido sulfúrico) y se debe filtrar si la muestra esta turbia. Las muestras con más de 1.5 mg/L  $S^{2-}$  deben diluirse con agua destilada.
- El intervalo de medición es de 0.10 a 1.50 mg/L  $S^{2-}$ .

Diagrama de Flujo para determinar sulfuros



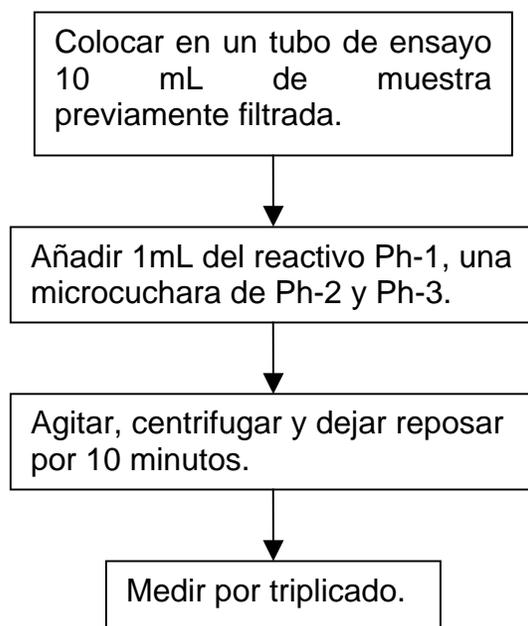
## 8.-Fenoles (Ph)

Para llevar a cabo la cuantificación de Fenoles se utilizó el Test Merck el cual es un procedimiento análogo a EPA 420.1, US Standard Methods 5530 el ISO 6439. El método se basa en que en solución amortiguada el fenol y sus compuestos orto y meta-substituidos reaccionan en presencia de un oxidante con 4-aminoantipirina dando un compuesto rojo que se determina espectrofotométricamente.

El procedimiento que se lleva a cabo es:

- Colocar en el tubo de ensayo 10 mL de la muestra con una pipeta.
- Añadir 1 mL del reactivo Ph-1 con una micropipeta y mezclar. Posteriormente añadir una microcuchara del reactivo Ph-2 y agitar hasta que el reactivo se haya disuelto completamente.
- Finalmente añadir 1 microcuchara del reactivo Ph-3 y agitar hasta que el reactivo se haya disuelto completamente.
- Dejar reposar por 10 minutos y leer en el espectrofotómetro (el color de la solución de medición permanece estable como mínimo en 30 minutos después de transcurrido el tiempo de reacción antes indicado).
- Se deben analizar las muestras inmediatamente después de tomar la muestra el pH de la muestra debe encontrarse en el intervalo de 2-11 (si es necesario ajustar el pH con sosa o ácido sulfúrico) y se debe filtrar si la muestra esta turbia.
- El intervalo de medición es de 0.10 a 5 mg/L Ph.

Diagrama de Flujo para determinar fenoles

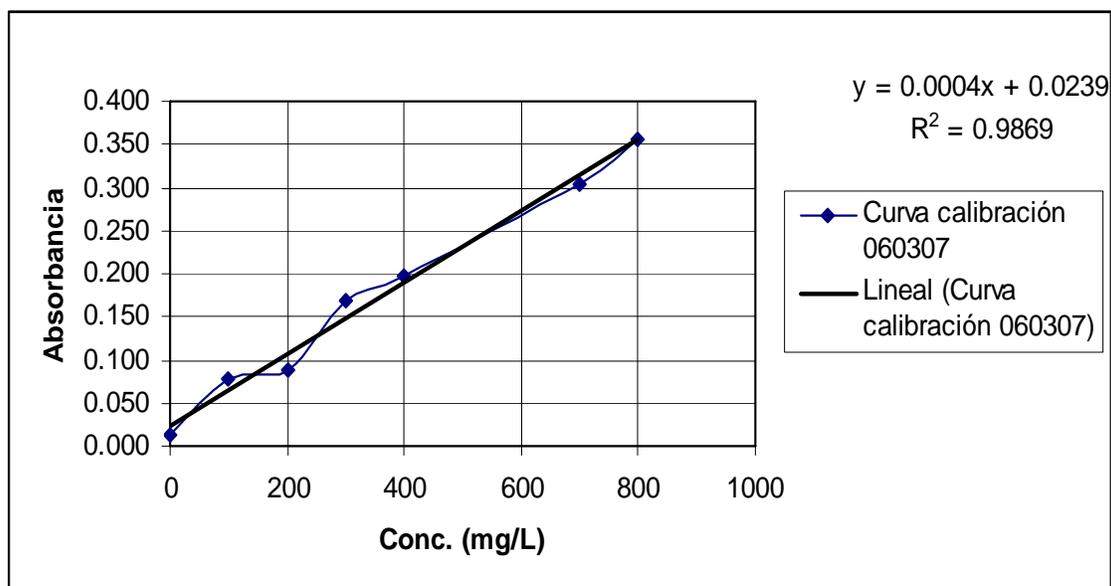


## ANEXO II. CURVA PATRÓN REALIZADA PARA LA DETERMINACIÓN DE DQO

En la Tabla A1 se muestran los datos que se obtuvieron para realizar la curva de calibración de DQO.

**Tabla A.1** Datos para la curva de calibración de DQO

| Concentración de DQO (mg/L) | Absorbancia |
|-----------------------------|-------------|
| 0                           | 0.012       |
| 100                         | 0.077       |
| 200                         | 0.088       |
| 300                         | 0.170       |
| 400                         | 0.197       |
| 700                         | 0.304       |
| 800                         | 0.357       |



**Figura A1** Curva de calibración de DQO.

### ANEXO III. REPORTE FOTOGRÁFICO.



**Fotografía 1.** Espectrofotómetro MERCK Spectroquant Nova 60 para la determinación de DQO,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  y Ph.



**Fotografía 2.** Sistema de filtración rápida para la determinación de SST y SSV.



**Fotografía 3.** Mufla 48000 Furnace para determinación de SSV.



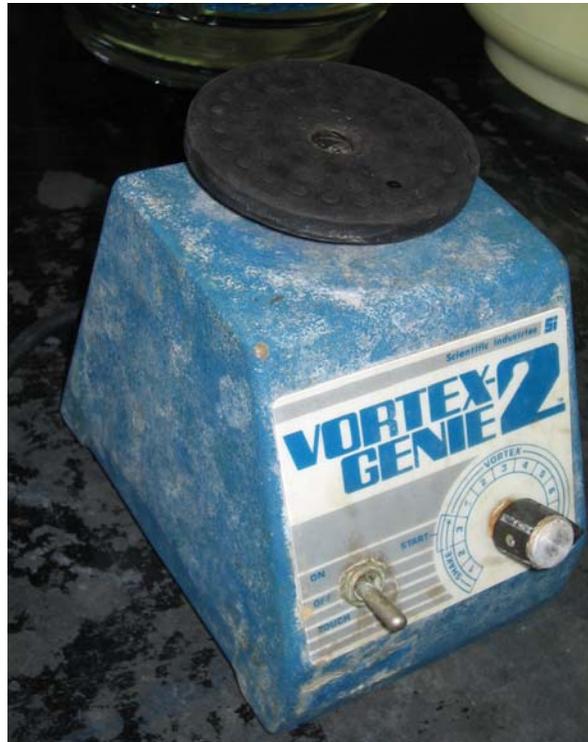
**Fotografía 4.** Horno Gravity Convection Oven para determinación de SST, SSV y DQO.



**Fotografía 5.** Centrifuga Internacional Centrifuge, modelo H, tipo 470. Utilizada para determinación de DQO,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  y Ph.



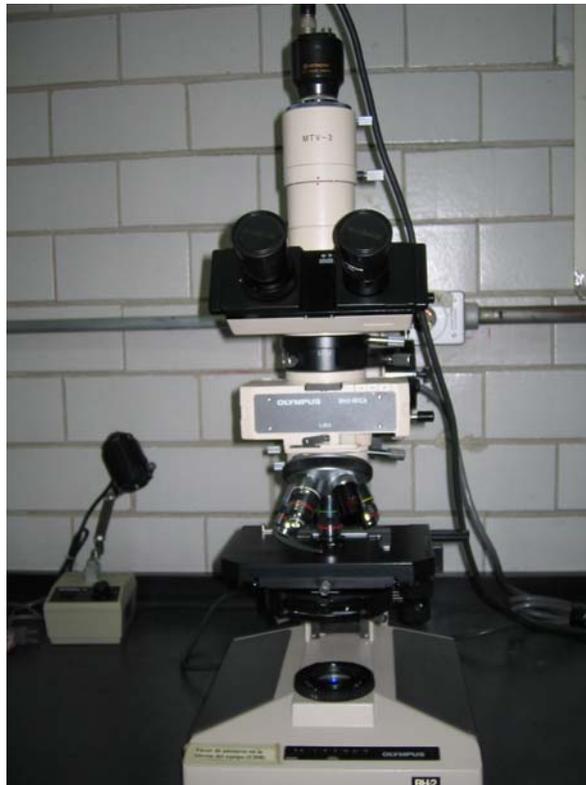
**Fotografía 6.** Balanza Chyo, triple viga con pesas, modelo JL-180. Utilizada para la determinación de SST y SSV y para pesar reactivos para soluciones.



**Fotografía 7.** Vortex Genie 2 Scientific industries. Utilizada para agitar tubos de determinación de DQO,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  y Ph.



**Fotografía 8.** Desecador utilizado para preparar reactivos de las técnicas y para la determinación de SSV y SST.



**Fotografía 9.** Microscópio Olympus BH2-RFCA.



**Fotografía 10.** Sistema de reactores por lotes aerados con agitación para las cinéticas 2 y 3.

## ANEXO IV. LEGISLACIÓN SOBRE EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES E INDUSTRIALES.

**Tabla A.2** Normatividad mexicana sobre el tratamiento de aguas residuales e industriales.

| Dependencia encargada de la publicación            | Instrumento Regulatorio  | Descripción  |
|--|--|--|
| Secretaría de Desarrollo Social                    | NOM-005- SEMARNAT - 1993   | Establece los requisitos que deben cumplir los sitios destinados al confinamiento controlado de residuos peligrosos, excepto de los radioactivos.  |
| Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales | NOM-052-SEMARNAT-2005  | Establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.  |
|  | NOM-001-SEMARNAT-1996  | Establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales en aguas y bienes nacionales.   |
|  | NOM-003-SEMARNAT-1997  | Establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reutilicen en servicios al público.   |
| Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos   | Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente | Señala a las autoridades responsables de otorgar permisos y autorizaciones, de restringir, o bien de establecer los parámetros y los criterios limitantes para utilizar las aguas y suelos nacionales como contenedores finales de diferentes tipos de residuos. |
|  | Ley de Aguas Nacionales  | 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.  |