



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA**

FACULTAD DE INGENIERÍA

**DEGRADACIÓN BIOLÓGICA DE AMINAS GASTADAS  
PROVENIENTES DE LOS PROCESOS DE ENZULDAMIENTO  
DE GAS DE UNA REFINERÍA**

**TESIS**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**

**MAESTRO EN INGENIERÍA  
INGENIERIA AMBIENTAL - AGUA  
P R E S E N T A**

**I. Q. RICARDO IVAN MACIAS ONTIVEROS**



**TUTOR:  
DR. ALFONSO DURÁN MORENO**

**2007**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

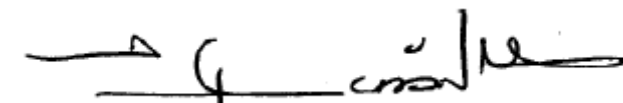
<b>JURADO ASIGNADO</b>	
<b>Presidente:</b>	<b>Dra. Petia Mijaylova Nacheva</b>
<b>Secretario:</b>	<b>Dr. Oscar González Barceló</b>
<b>Vocal:</b>	<b>Dr. Alfonso Durán Moreno</b>
<b>1<sup>er</sup>. Suplente:</b>	<b>Dra. Gabriela Moeller Chávez</b>
<b>2<sup>do</sup>. Suplente:</b>	<b>Dr. Germán Buitrón Méndez</b>

Lugar donde se realizo la tesis:

Conjunto E, Facultad de Química, Laboratorio  
301

**TUTOR DE TESIS:**

**Dr. Alfonso Durán Moreno**



**FIRMA**

## **DEDICATORIAS**

### **A DIOS**

Gracias por tu infinita misericordia y por enseñarnos que la vida es única y debemos de cuidarnos los unos a los otros.

### **A MI MAMI**

Gracias por haberme dado la oportunidad de existir y siempre cuidarme, protegerme, educarme, orientarme y sobretodo encaminarme para ser una buena persona. Eres maravillosa TE AMO MAMI.

### **A MI PAPI**

Gracias por impulsarme siempre día a día para ser un buen hijo, por apoyarme siempre y ayudarme siempre con todas mis actividades. Gracias ser mi ejemplo a seguir y por protegerme y curarme siempre que me enfermaba. Eres maravilloso TE AMO PAPI.

**“ POR USTEDES Y PARA USTEDES “**

**“La vida se encuentra en constante cambio  
Hagamos de ella algo maravilloso y seamos felices”  
Ricardo Macías**

## **AGRADECIMIENTOS**

### **AL Dr. ALFONSO DURÁN MORENO**

Gracias por la confianza y apoyo que me brindó desde que llegué al distrito federal y durante el transcurso de mis estudios bajo su tutoría, por darme la oportunidad de ser su estudiante, por sus consejos, ánimos, llamadas de atención, comentarios, los cuales me ayudaron en mi formación profesional pero sobretodo en mi formación personal, porque aunque soy inquieto, curioso y a veces parecía que las cosas no salían bien, siempre confió en mí. No tengo palabras para describir el agradecimiento que tenga hacia usted porque no solamente es mi director de tesis, sino también es un amigo que a pesar de todos los problemas por los cuales atravesé siempre me hecho la mano. Su apoyo no será un vano doctor porque usted siempre contará conmigo y cualquier cosa que necesite tenga la confianza y seguridad de que lo apoyaré y estaré ahí con usted, Gracias por su paciencia y por aguantarme.

### **A LOS INTEGRANTES DE MI COMITÉ TUTORAL**

Gracias por todos sus comentarios brindados durante el transcurso de la maestría ya que fueron muy buenos ayudándome a formarme como alumno y como investigador, porque en los exámenes tutoriales siempre me hicieron muchas preguntas que aunque algunas no pude responderles, pero siempre guardaron ese ánimo y confianza en mí de que podía mejorar mi tesis y realizar un buen trabajo.

### **AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (CONACYT)**

Por otorgarme el apoyo económico necesario para la realización de los estudios de maestría.

### **A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO (UNAM)**

Gracias por la oportunidad otorgada de formar parte de la comunidad universitaria, y aunque siendo egresado de la universidad veracruzana, me abrió las puertas para formarme como un gran universitario PUMA sintiéndome orgulloso de ser egresado de ella, llevaré dicho orgullo siempre demostrando el prestigio de la UNAM en cada una de mis acciones quedando muy agradecido por esta gran oportunidad: ¡PUMASSSS UNIVERSIDADDDDD¡

### **A LOS COMPAÑEROS Y AMIGOS DEL LABORATORIO 301**

A todos las personas que compartieron conmigo un espacio de su tiempo para hacer mi estancia en el distrito federal más amigable comprobando que no todo lo que dicen en las noticias es cierto, soy afortunado porque pude conocerlos, Gracias por crecer junto a ustedes aprendiendo de cada uno su forma de ser y comprendiendo su amistad como son: Ivonne, Isarain, Sergio, Fabi, Akemi, Benja. Aunque a veces me vieron enojado, triste, e incluso indiferente hicieron mi vida en el laboratorio más amena y alegre.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 1 ANTECEDENTES	3
Refinería	3
Refinación del Petróleo	4
Procesos de Refinación	5
Procesos Químicos en la Industria de la Refinación.	7
Reacciones Catalíticas	8
Unidades de Procesamiento de Gas	10
Gas Natural	11
Composición y Características	11
Clasificación	13
Gases Ácidos	13
Tratamiento de Gases Ácidos	14
Remoción de H <sub>2</sub> S y CO <sub>2</sub>	14
Endulzamiento de Gas Natural	15
Descripción del Proceso	15
Situación Actual del Gas Natural en México	15
Complejos Procesadores de Gas en México	17
Procesos Industriales en los Complejos Procesadores de Gas	17
CAPITULO 2 PROCESOS DE ENDULZAMIENTO DE GAS	18
Criterios de Selección	18
Solventes Químicos	19
Absorción Química: El Proceso de las Alcanolaminas	19
Química Básica del Proceso	21
Descripción del Proceso	22
Selección de Soluciones de Alcanolaminas para Procesos de Absorción	23
Procesos con Alcanolaminas	25
Sistemas Monoetanolaminas	25
Sistemas Dietanolaminas	26
Sistemas Metildietanolaminas	28
Contaminantes Presentes en las Soluciones de Alcanolaminas	28
Aminas Alifáticas	29
Definición	29
Usos	30
Riesgos	31
CAPITULO 3 DEGRADACIÓN DE ALCANOLAMINAS	32
Naturaleza de los Contaminantes	32
Productos de Degradación de Aminas	32
Estudios a Nivel Laboratorio para Degradación de Alcanolaminas	34
Rutas de Degradación de Alcanolaminas	36
CAPITULO 4 LODOS ACTIVADOS	38
Descripción del Proceso	39
Factores que Influyen en el Proceso	40
Temperatura	40

pH	40
Concentración de Oxígeno Disuelto	41
Composición de Sustrato y Equilibrio Nutricional	41
Microorganismos Indicadores	42
Nitrificación	43
Factores que Controlan la Nitrificación	48
Temperatura	49
Concentración de Oxígeno Disuelto	49
pH	49
Efecto de las Especies Inhibidoras	50
Relación DBO <sub>5</sub> / NTK	50
Concentración de Amonio y Nitrato	51
Desnitrificación	51
Estudios Realizados sobre Degradación de Compuestos Orgánicos y Nitrogenados en Sistemas de Nitrificación-Desnitrificación	55
Condiciones de Operación Reportados en Bibliografía	56
CAPITULO 5    METODOLOGÍA	57
Descripción	57
Diagrama de Bloques de la Metodología Experimental	58
Pruebas para Determinar la Caracterización de las Aminas Gastadas Reales y Acondicionamiento de los Microorganismos a Aminas Sintéticas	59
Construcción del Reactor Experimental	61
Material Utilizado para la Construcción del Reactor	62
Dimensiones del Reactor	63
Criterios de Diseño	63
Consideraciones Técnicas	64
Condiciones de Operación	65
Etapa de Aclimatación	66
Pruebas a Régimen Continuo Utilizando Aminas Gastadas Reales	67
Descripción del Sistema	68
Diagrama del Sistema	68
Funcionamiento del Sistema	69
CAPITULO 6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	71
Caracterización de Aminas Gastadas Reales y Aclimatación de Microorganismos a Aminas Sintéticas	71
Aclimatación de Microorganismos a Amina Sintética	72
Parámetros Analizados	72
Oxígeno Disuelto	72
Potencial Redox	74
Conductividad Eléctrica	75
pH	76
Análisis Microscópico	77
AMINA SINTÉTICA	78
Condiciones de Operación del Reactor Biológico	78
Degradación de DQO	79
Desarrollo de Microorganismos	80
Degradación de Compuestos Nitrogenados	81

Nitrógeno Orgánico y Amoniacal	81
Nitrógeno Orgánico (N-Norg)	81
Nitrógeno Amoniacal (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	82
Nitratos y Nitritos	83
Nitratos (N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	84
Nitritos (N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	85
Nitrógeno Total (N-NT)	86
Pruebas a Régimen Continuo Utilizando Aminas Gastadas Reales	87
Aclimatación de Microorganismos a Amina Real	87
Oxígeno Disuelto	87
Potencial REDOX	88
Conductividad eléctrica	89
pH	90
Análisis Microscópico Inicial	91
Descripción del Análisis Microscópico Inicial	92
AMINA REAL	92
Condiciones de Operación del Reactor Biológico	92
Degradación de DQO	93
Análisis microscópico Final	96
Descripción del Análisis Microscópico Final	97
Descripción del Desarrollo de Microorganismos Superiores	99
Degradación de Compuestos Nitrogenados	100
Nitrógeno Orgánico (N-Norg)	100
Nitrógeno Amoniacal (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	101
Nitratos (N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	103
Nitritos (N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	104
Nitrógeno Total (N-NT)	105
Cargas de Nitrógeno	108
Características del Influyente y Efluente del Reactor Biológico	110
CAPITULO 7 CONCLUSIONES	111
ANEXOS	112
Curva de Calibración de DQO	112
Curva de Calibración para DQO	112
Curvas de Calibración de Bombas Utilizadas en el Reactor Biológico	113
Bomba Ecoline VC-MS/CA 8-6 para alimentación	113
Bomba Cole Parmer modelo 7553-80 para Recirculación de Lodos	114
Bomba Ecoline VC-MS/CA 8-6 para Recirculación Interna	115
Gráficas de la Curva de Calibración para la bomba Ecoline modelo	
VC-MS/CA 8-6 y Cole Parmer modelo 7553-80	116
Construcción del Reactor biológico por Lodos Activados tipo Nitrificación-Desnitrificación	117
a) Dimensiones del reactor y diseño del mismo con sus características reales de acuerdo a como fue construido	117
b) Reactor biológico de cristal por lodos activados tipo nitrificación-desnitrificación	118
c) Sistema de aireación utilizando difusores de burbuja fina	118



d) Conexiones de cobre y plástico del reactor biológico	118
e) Funcionamiento del reactor experimental	118
Especificaciones técnicas de las bombas utilizadas en el reactor	119
Bombas Ecoline	119
Bomba Cole Parmer	120
Bomba para Suministro de Aire OPTIMA	121
Conductímetro para medición de pH/mV/ORP/BOD/Temp Orion 525Aplus	122
Conductímetro OAKLON	123
Oxímetro Oxi 197i	124
Fotómetro Spectroquant Nova 60 y termorreactor TR300	125
MÉTODOS ANALÍTICOS	126
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	126
Procedimiento	126
Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV)	127
Procedimiento	127
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	128
Preparación de Reactivos	128
Procedimiento	128
Diagrama de Flujo	129
Nitrógeno amoniacal y orgánico	130
Preparación de Reactivos	130
Procedimiento	131
Diagrama de Flujo	132
Nitratos ( $\text{NO}_3^-$ )	133
Procedimiento	133
Diagrama de Flujo	133
Nitritos ( $\text{NO}_2^-$ )	134
Procedimiento	134
Diagrama de Flujo	134
Sulfuros ( $\text{S}^{2-}$ )	135
Procedimiento	135
Diagrama de Flujo	135
BIBLIOGRAFÍA	136
BIBLIOGRAFIA ELECTRÓNICA	148
ABREVIATURAS Y NOMENCLATURA	149
ÍNDICE DE TABLAS	151
ÍNDICE DE FIGURAS	152
JUSTIFICACIÓN	154
OBJETIVO PRINCIPAL	155
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	155
HIPÓTESIS	155
METAS	155
ALCANCES	155

## ABREVIATURAS Y NOMENCLATURA

### ABREVIATURAS

<b>SIGLAS</b>	<b>SIGNIFICADO</b>
A	<i>Absorbancia</i>
BP	<i>British Petroleum</i>
CO <sub>2</sub>	<i>Dióxido de Carbono</i>
COS	<i>Sulfuro de Carbonilo</i>
CS <sub>2</sub>	<i>Disulfuro de Carbono</i>
DEA	<i>Dietanolamina</i>
DIPA	<i>Diisopropanolamina</i>
FCC	<i>Columnas Fraccionadoras</i>
H <sub>2</sub> S	<i>Sulfuro de Hidrógeno</i>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<i>Ácido Sulfúrico</i>
HgO	<i>Óxido Mercúrico</i>
HNO <sub>2</sub>	<i>Ácido Nitroso</i>
IMP	<i>Instituto Mexicano del Petróleo</i>
IVL	<i>Índice Volumétrico de Lodos</i>
LM	<i>Licor Mezclado</i>
LP	<i>Licuado de Petróleo</i>
MDEA	<i>Metildietanolamina</i>
MEA	<i>Monoetanolamina</i>
MLE	<i>Luzack Ettinger Modificado</i>
N <sub>2</sub>	<i>Nitrógeno gas</i>
N <sub>2</sub> O	<i>Óxido Nítrico</i>
nm	<i>Nanómetros</i>
NO	<i>Óxido Nitroso</i>
PEMEX	<i>Petróleos Mexicanos</i>
ppm	<i>Partes por millón</i>
PT	<i>Fósforo Total</i>
RAS	<i>Recirculación de Lodos</i>
RPM	<i>Revoluciones por Minuto</i>
SBR	<i>Reactor Discontinuo Secuencial</i>
SNC	<i>Sistema Nervioso Central</i>
TEA	<i>Trietanolamina</i>
ZMVM	<i>Zona Metropolitana del Valle de México</i>

## NOMENCLATURA

<b>SIGLAS</b>	<b>SIGNIFICADO</b>	<b>UNIDADES</b>
A	Área	m <sup>2</sup>
Ach	Ancho	cm
CE	Conductividad Eléctrica	mS/cm
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno	mg O <sub>2</sub> /L
DQO	Demanda Química de Oxígeno	mg O <sub>2</sub> /L
DTO	Demanda Teórica de Oxígeno	mg O <sub>2</sub> /L
H	Altura	cm
L	Largo	cm
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Nitrógeno Amoniacal	mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Nitritos	mg N- NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /L
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitratos	mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /L
Norg	Nitrógeno Orgánico	mg N-Norg/L
NT	Nitrógeno Total	mg N/L
NTK	Nitrógeno Total Kjeldhal	mg N-NTK/L
ø <sub>c</sub>	Tiempo de Retención Celular	d
OD	Oxígeno Disuelto	mg O <sub>2</sub> /L
ø <sub>h</sub>	Tiempo de Retención Hidráulica	h
pH	pH	
POR	Potencial Redox	mV
Q	Caudal	L/d
S <sup>2-</sup>	Sulfuros	mg S <sup>2-</sup> /L
SSVLM	Sólidos Suspendidos Volátiles en el Licor Mezclado	mg/L
T	Temperatura	°C
V	Volumen	L
w	peso	gr
Y	Coeficiente de Rendimiento Celular	Kg DBO <sub>5</sub> /kg SSV*d

## ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla 1. Separaciones físicas en la refinación del petróleo
- Tabla 2. Procesos químicos en la refinación del petróleo
- Tabla 3. Composición química del gas natural
- Tabla 4. Capacidad de los complejos procesadores de gas
- Tabla 5. Características de las alcanolaminas
- Tabla 6. Propiedades físicas de las alcanolaminas
- Tabla 7. Datos de reactividad de la monoetanolamina
- Tabla 8. Datos de reactividad de la dietanolamina
- Tabla 9. Niveles de concentración de aniones en soluciones de aminas
- Tabla 10. Riesgos de las aminas alifáticas
- Tabla 11. Rutas de degradación de MEA, MEG Y TEG
- Tabla 12. IVL y microorganismos predominantes observados para distintas aguas residuales
- Tabla 13. Características de las bacterias nitrificantes
- Tabla 14. Influencia de la relación DBO5/NTK en la nitrificación (García, 1997)
- Tabla 15. Condiciones de operación para sistemas de Nitrificación-Desnitrificación
- Tabla 16. Determinaciones analíticas para la caracterización de aminas gastadas
- Tabla 17. Concentración de nutrientes de la amina sintética
- Tabla 18. Cantidad de nutrientes que se necesitan para la amina sintética
- Tabla 19. Cantidad de DEA necesaria para la amina sintética
- Tabla 20. Solución sintética preparada inicialmente para aclimatación de los microorganismos
- Tabla 21. Solución sintética preparada finalmente para aclimatación de los microorganismos
- Tabla 22. Material para la construcción del reactor
- Tabla 23. Dimensionamiento del Reactor
- Tabla 24. Parámetros de diseño típicos usados comúnmente para procesos de remoción de nitrógeno
- Tabla 25. Consideraciones técnicas Reactor Biológico
- Tabla 26. Consideraciones Técnicas Sedimentador Secundario
- Tabla 27. Técnicas analíticas
- Tabla 28. Caracterización de aminas gastadas reales
- Tabla 29. Condiciones de operación del trabajo experimental
- Tabla 30. Condiciones de operación con aminas reales
- Tabla 31. Microorganismos indicadores de las condiciones de degradación
- Tabla 32. Características del influente y efluente del reactor biológico

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1. Producción y consumo de petróleo crudo
- Figura 2. Refinerías de PEMEX-REFINACIÓN
- Figura 3. Sistema nacional de refinación
- Figura 4. Refinación de PEMEX
- Figura 5. Unidad de tratamiento de gases en las refinerías
- Figura 6. Composición del gas natural
- Figura 7. Ingreso per-cápita de PEMEX
- Figura 8. Ciudad PEMEX
- Figura 9. Sistema típico de absorción con alcanolaminas (proceso Girbotol)
- Figura 10. Estructura molecular de la monoetanolamina (MEA)
- Figura 11. Estructura molecular de la dietanolamina (DEA)
- Figura 12. Velocidad de corrosión de soluciones de amina
- Figura 13. Biodegradación de monoetanolamina (MEA) en suelo
- Figura 14. Planta de tratamiento de aguas residuales
- Figura 15. Crecimiento de microorganismos con respecto al tiempo
- Figura 16. Bacterias nitrificantes
- Figura 17. Micrografía de contraste de fases (izquierda) y electrónica (Derecha) de la bacteria nitrificante *Nitrosococcus oceani*. Diámetro celular de 2  $\mu\text{m}$
- Figura 18. Micrografía de contraste de fases (izquierda) y electrónica (Derecha) de la bacteria nitrificante *Nitrobacter winogradskyi*. Diámetro celular de 0.7  $\mu\text{m}$
- Figura 19. Bacterias con capacidades desnitrificantes *Pseudomonas Sp*
- Figura 20. *Thiobacillus denitrificans*
- Figura 21. *Paracoccus denitrificans*
- Figura 22. Colonias de *Burkholderia cepacia* en agar (*Pseudomonas*)
- Figura 23. Transmisión con sombreado metálico de una *Pseudomona*
- Figura 24. Construcción del reactor experimental
- Figura 25. Bomba Ecoline VC-MS/CA 8-6
- Figura 26. Bomba COLE PARMER modelo número 7553-80
- Figura 27. Bomba Ecoline VC-MS/CA 8-6
- Figura 28. Sistema biológico para degradación de aminas gastadas
- Figura 29. Sistema de Nitrificación-Desnitrificación
- Figura 30. Medición de oxígeno disuelto
- Figura 31. Medición del potencial REDOX
- Figura 32. Medición de la conductividad
- Figura 33. Medición del pH
- Figura 34. Colonia de bacterias formándose en racimos
- Figura 35. Formación de bacterias en forma de dedo (*Zooglea Ramera*)
- Figura 36. Proliferación de bacterias
- Figura 37. Microscopio OLYMPUS CH-30
- Figura 38. Degradación de amina sintética en términos de DQO
- Figura 39. Porcentaje de remoción en términos de DQO
- Figura 40. Análisis microbiológico de la biomasa aclimatada
- Figura 41. Transformación de nitrógeno orgánico
- Figura 42. Transformación de nitrógeno amoniacal
- Figura 43. Transformación de nitratos

- Figura 44. Transformación de nitritos
- Figura 45. Nitrógeno total amina sintética
- Figura 46. Determinación de oxígeno disuelto
- Figura 47. Determinación del potencial REDOX
- Figura 48. Determinación de la conductividad eléctrica
- Figura 49. Determinación de pH
- Figura 50. Desarrollo de bacterias en el sistema nitrificación-desnitrificación
- Figura 51. Degradación de amina real en términos de DQO
- Figura 52. Porcentaje de remoción en términos de DQO
- Figura 53. Análisis microscópico Final
- Figura 54. Desarrollo de microorganismos superiores
- Figura 55. Transformación de nitrógeno orgánico de amina real
- Figura 56. Transformación de nitrógeno amoniacal de amina real
- Figura 57. Transformación de nitratos
- Figura 58. Transformación de nitritos
- Figura 59. Transformación de nitrógeno total de amina real
- Figura 60. Porcentaje de remoción de NT de amina real
- Figura 61. Cargas de especies de nitrógeno orgánico por cada reactor
- Figura 62. Cargas de especies de nitrógeno amoniacal por cada reactor

## JUSTIFICACIÓN

Las alcanolaminas son agentes químicos absorbentes que se emplean en la remoción de gases ácidos en la industria de refinación del petróleo en los procesos de endulzamiento de gases. La mayor parte del endulzamiento de gas se hace a través de procesos de absorción-desorción empleando las alcanolaminas más comunes (DMEA, MEA, DEA, TEA). En México, el tratamiento de los gases de refinería más usado ha sido el proceso Girbotol a base de Dietanolamina (DEA). Después de repetidos ciclos de absorción y regeneración la concentración y naturaleza de las alcanolaminas cambia, por lo que deben ser reemplazadas por nuevas. La degradación paulatina que sufren se manifiesta en la disminución de su poder absorbente, cuando se llega a esta condición se les denomina “**aminas gastadas**”.

Las aminas gastadas provocan contaminación de los cuerpos de agua receptores donde son descargadas por la cantidad de nitrógeno, materia orgánica, sulfuros, fenoles y otros contaminantes que contienen (Gutiérrez, *et al.*, 2005). Como referencia se menciona que otros efluentes acuosos que se producen en refinerías también representan una fuente importante de fenoles como son las sosas gastadas, las cuales contienen concentraciones totales de fenoles las cuales pueden alcanzar valores de 30,000 a 50,000 mg/L; en el caso de una refinería mexicana, que produce 14 m<sup>3</sup>/d de aguas residuales llamadas sosas gastadas, la concentración de fenoles es de 30,000 mg/L (Olguín-Lora *et al.*, 2003, 2004). En México actualmente no existe un tratamiento específico que se les de a los efluentes altamente contaminantes llamados aminas gastadas, los cuales contienen concentraciones de materia orgánica cuantificada como DQO tan altas que llegan a superar los 140,000 mg/L; además, la cantidad de nitrógeno cuantificado como NT, puede alcanzar valores superiores a los 30,000 mg/L (Macías *et al.*, 2007). Si este tipo de efluentes son descargados a cuerpos receptores de agua, se presentará una fuerte contaminación favoreciendo el envejecimiento prematuro del cuerpo de agua afectando la flora y fauna que habita en él. PEMEX refinación desarrolla procesos biotecnológicos para tratar en forma integral y sustentable los efluentes y emisiones ricos en aromáticos, sulfuro de hidrógeno y radicales amino generados por la industria de la refinación del Petróleo. Se han desarrollado tres procesos biológicos: reactor anaerobio para remoción de compuestos aromáticos, reactor de recirculación para la oxidación de sulfuros y procesos de nitrificación para la transformación de amonio (PEMEX, 2001).

Por lo anterior en este trabajo se pretende implementar un sistema de tratamiento biológico utilizando el proceso de lodos activados tipo nitrificación – desnitrificación, el cual es empleado para la transformación de los compuestos nitrogenados que contienen las aminas gastadas a compuestos más simples que puedan ser asimilados por los microorganismos y que permita su descarga a los cuerpos de agua receptores así como la transformación de la materia orgánica presente con el fin de disminuir la contaminación que representan este tipo de efluentes contaminantes.

## **OBJETIVO PRINCIPAL**

Determinar las mejores condiciones de degradación biológica de aminos gastadas provenientes de los procesos de endulzamiento de gas de una refinería en un sistema de lodos activados tipo nitrificación-desnitrificación.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Establecer las mejores condiciones de operación de un reactor a escala laboratorio de acuerdo a literatura relacionada a la degradación biológica de compuestos nitrogenados.
- En un reactor a escala laboratorio, evaluar la degradación biológica de aminos sintéticos en una primera etapa y aminos reales en una segunda etapa.

## **HIPÓTESIS**

En un sistema por lodos activados tipo nitrificación-desnitrificación es posible degradar aminos gastadas provenientes de los procesos de endulzamiento de gas de una refinería aclimatando los microorganismos a una solución conocida como amina sintética utilizando dietanolamina pura (DEA) como contaminante.

## **METAS**

- Demostrar la degradación de las aminos gastadas utilizando un proceso biológico tipo nitrificación-desnitrificación en donde se lleve a cabo la transformación de los compuestos nitrogenados que contienen, así como la degradación de la materia orgánica.

## **ALCANCES**

- Determinar la caracterización de las aminos gastadas provenientes de los procesos de endulzamiento de gas de una refinería en México para establecer parámetros de referencia en investigaciones futuras.
- Construir y operar un reactor a escala laboratorio utilizando el proceso biológico por lodos activados tipo nitrificación-desnitrificación para degradación de aminos gastadas.
- Establecer las mejores condiciones de operación del reactor a escala laboratorio para degradación de las aminos gastadas.



## INTRODUCCIÓN

En México, la industria de refinación enfrenta cambios en la composición de la producción de petróleo crudo, estructura y características de la demanda de productos petrolíferos, así como en los requerimientos de calidad de combustibles automotores e industriales, de menor impacto sobre el medio ambiente de bajos costos de operación y mantenimiento, que sean económicamente viables y que tengan una alta eficiencia (Del Rosal, 2006; Reyes-Luz, 2006). En Pemex-Refinación se llevan a cabo procesos industriales de refinación, elaboración de productos petrolíferos y de derivados del petróleo que sirven como materias primas industriales básicas; almacenamiento, transporte, distribución y comercialización de los productos y derivados mencionados (PEMEX, 2007). 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. En la práctica del proceso los gases que contienen ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) son clasificados como “amargos”, y los que son libres de él son llamados “dulces”. Los gases extraídos de las reservas usualmente contienen  $H_2S$  en concentraciones apenas detectables de más de 0.30% (3,000 ppm). El  $H_2S$  y el  $CO_2$  son comúnmente referidos como “gases ácidos” porque forman soluciones ácidas o acidificadas con la presencia de agua (Abedinzadegan, 1999, Morales *et al.*, 2005). La aplicación de métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar (Degremont, 1991).

La absorción de gases ácidos como  $CO_2$  y  $H_2S$  utilizando soluciones alcalinas es un proceso industrial importante en el endulzamiento de gas natural, así como en las unidades procesadoras de gas en el caso de las refinerías (Daneshvar *et al.*, 2004, Khakdaman, *et al.*, 2005). Los ejemplos de las soluciones alcalinas son soluciones de alcanolaminas, como Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA), Metildietanolamina (MDEA) y Diisopropanolamina (DIPA) (Daneshvar *et al.*, 2004). La combinación de las propiedades y estructuras químicas de las alcanolaminas las hacen ser biodegradables.

La biodegradación de alcanolaminas ha sido reportada por varios investigadores bajo condiciones de laboratorio ya que éstas son un producto biológico (Mrklas *et al.*, 2004, Ndegwa, *et al.*, 2004, Hawthorne *et al.*, 2005). Se han aplicado diferentes procesos con los cuales se realiza la remoción de contaminantes, pero cada uno está en función del tipo de efluente disponible, así como el grado de tratamiento requerido para su reutilización (Chávez *et al.*, 2006). Después de repetidos ciclos de absorción-desorción la concentración y naturaleza de las alcanolaminas cambia, por lo que deben ser reemplazadas por nuevas. Cuando se llega a esta condición se les denomina “**aminas gastadas**”.

Es por ello que en este trabajo se pretende implementar un tratamiento biológico a las aminas gastadas provenientes de los procesos de endulzamiento de gas de refineras utilizando un sistema por lodos activados tipo nitrificación – desnitrificación que permita la degradación de este tipo de contaminantes, ya que en bibliografía actual no existe algún tratamiento biológico para éste tipo de contaminantes; dicho trabajo está enfocado principalmente al proceso biológico por ser el más utilizado en México y por ser el más utilizado en las refineras del país.

El trabajo desarrollado está dividido en 2 etapas:

**La primer etapa** consistió en realizar una caracterización de las aminas gastadas obtenidas de los procesos de endulzamiento de gas de una refinería, y una vez obtenida se simuló la composición de una amina gastada real con una solución a base de nutrientes que los microorganismos necesitan para su reproducción así como con los contaminantes que contiene la amina gastada, llamando a esta solución amina sintética y con ella aclimatar los microorganismos presentes en el sistema por lodos activados para evaluar el comportamiento que se presenta sobre la degradación de la amina sintética. Después de dicha aclimatación y basándose en los resultados obtenidos, se sustituyó la amina sintética por aminas gastadas reales en bajas concentraciones permitiendo que los microorganismos asimilen los compuestos tóxicos de las aminas y puedan degradarlas paulatinamente.

**En la segunda etapa** de tratamiento se utilizó el sistema de lodos activados tipo nitrificación-desnitrificación en donde la amina real es alimentada al reactor biológico construido en vidrio, el cual cuenta con dos fases llamadas reactor anóxico y reactor aerobio.

La amina gastada o influente es adicionada a la primera fase (reactor anóxico) donde se lleva a cabo parte de la degradación de la materia orgánica, dicho reactor está conectado a la segunda fase (reactor aerobio) en el cual la degradación de la materia orgánica es más significativa y además se realiza la transformación del nitrógeno presente en la amina (nitrógeno orgánico a amoniacal y posteriormente a nitratos, realizando el proceso conocido como nitrificación). Una vez realizada esta etapa, parte del efluente es recirculado al reactor anóxico en donde dicho efluente, conteniendo cantidades suficientes de nitratos, actúa como fuente de oxígeno (donador de electrones) para que los microorganismos realicen sus procesos metabólicos al obtener el oxígeno de los mismos. Simultáneamente a la degradación de la materia orgánica, se realiza el proceso conocido como desnitrificación en donde los nitratos son transformados a nitrógeno gas.

## CAPITULO 1 ANTECEDENTES

El procesamiento del petróleo crudo (figura 1) y del gas asociado se ha incrementado en los últimos años como un resultado del crecimiento de la población que demanda mayor cantidad de combustibles y lubricantes, y del desarrollo de tecnologías que permiten el procesamiento de los hidrocarburos para la generación de productos de alto valor agregado de origen petroquímico (IMP, 2006; SENER, 2007).

PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO CRUDO Y GAS NATURAL						
Concepto	Datos anuales		enero-agosto		enero -agosto	
	2006 Observado	2007 Meta	2006	2007 <sup>1</sup>	Avance (%) respecto a la meta	Variación (%)
Total Petróleo Crudo (Mbd)	3 255.6	3 231.1	3 312.7	3 166.5	65.2	-4.4
Tipo						
Pesado	2 243.8	2 154.4	2 316.0	2 115.4	65.4	-8.7
Ligero	831.5	824.9	823.0	844.0	68.1	2.6
Superligero	180.4	251.8	173.7	207.1	57.4	19.2
Región						
Regiones marinas	2 679.8	2 603.5	2 730.3	2 594.1	66.3	-5.0
Región Sur	491.3	518.8	498.1	478.7	61.4	-3.9
Región Norte	84.5	108.8	84.3	93.6	57.3	11.0
Total Gas Natural (MMpcd)	5 356.1	5 797.9	5 248.5	5 963.5	68.5	13.6
Tipo						
Asociado	3 090.0	3 229.5	3 062.0	3 341.3	68.9	9.1
No asociado	2 266.1	2 568.4	2 186.5	2 622.2	68.0	19.9
Región						
Regiones marinas	1 776.4	1 938.4	1 746.1	2 024.7	69.5	16.0
Región Sur	1 352.1	1 422.2	1 341.6	1 386.4	64.9	3.3
Región Norte	2 227.6	2 437.2	2 160.8	2 552.5	69.7	18.1

**Figura 1. Producción y consumo de petróleo crudo**

### Refinerías

Se conoce como refinería (figura 2) a la instalación industrial donde por medio de un conjunto de operaciones a partir del petróleo crudo (petróleo natural tal como se extrae de los yacimientos antes de ser procesado), se obtienen una serie de productos derivados (Torres & Castro, 2002).



**Figura 2. Refinerías de PEMEX-REFINACIÓN**

PEMEX satisface el mercado mexicano con la producción de seis refinерías (Figura 3), con una capacidad acumulada de procesamiento de 1.560 millones de barriles de crudo al día (63.8 % de crudo ligero tipo Istmo y 36.2% de crudo pesado tipo Maya) (Manzanilla, 2005).



**Figura 3. Sistema nacional de refinación**

### Refinación del Petróleo

La destilación es un proceso fundamental en la industria de refinación del petróleo (figura 4), permite hacer una separación de los hidrocarburos aprovechando sus diferentes puntos de ebullición. El primer proceso en una refinera es la destilación atmosférica y al vacío. El petróleo se separa en fracciones que después del procesamiento adicional, darán origen a los productos principales que se venden en el mercado: el gas LP (utilizado en estufas domésticas), gasolina para los automóviles, turbosina para aviones, diesel para vehículos pesados y combustóleo para calentamiento en las operaciones industriales (IMP, 2007). Las características del crudo, así como la cantidad y calidad de productos que se desean obtener determinan los procesos que deben incorporarse a la refinera:

- La mayor parte de los productos obtenidos en el proceso de destilación primaria se someten a hidrotreamiento para eliminar principalmente azufre y nitrógeno.
- Para la generación de las gasolinas se incorporan procesos como reformación catalítica, síntesis de éteres (MTBE y TAME), alquilación e isomerización de pentanos-hexanos, balanceados de tal forma que la mezcla resultante cumpla con la especificación establecida.

- Los gasóleos de vacío se someten a desintegración catalítica fluida para generar mayor cantidad de destilados ligeros, principalmente gasolina.
- El residuo de vacío puede también someterse a hidrodesintegración o a coquización para aumentar el rendimiento de destilados, o a procesos de hidrotratamiento o reducción de viscosidad para generar combustóleo.

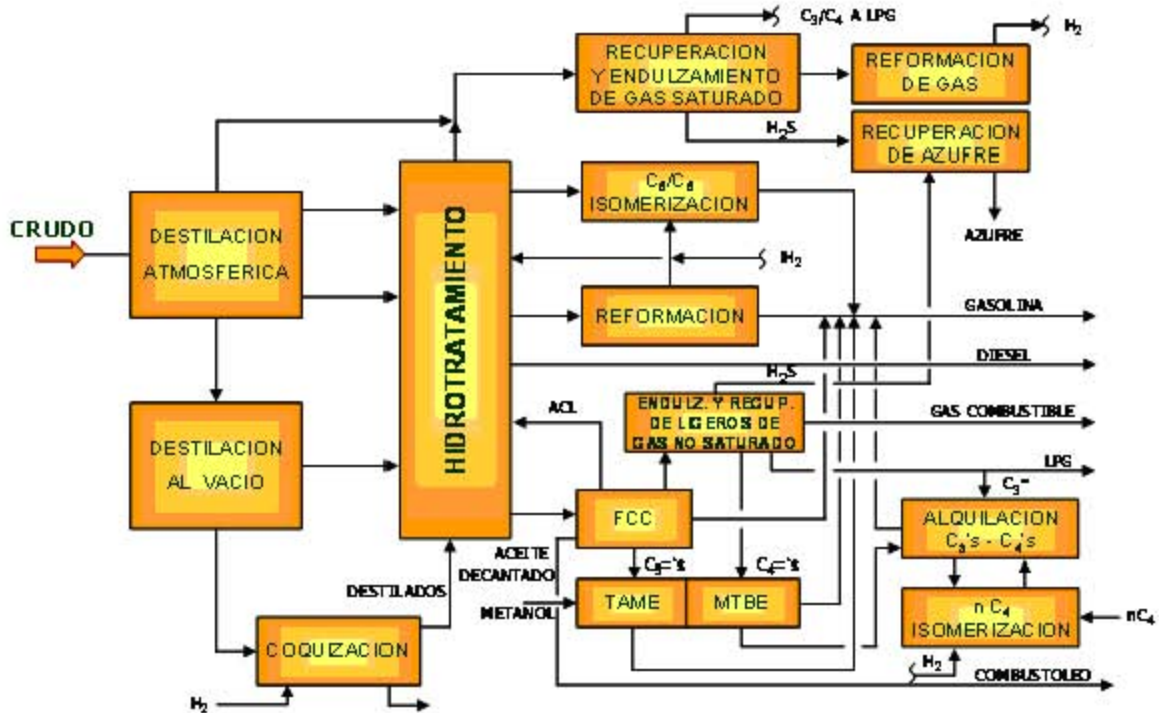


Figura 4. Refinación de PEMEX

## Procesos de Refinación

Los diferentes procesos en la refinación del petróleo se explican a continuación (Torres & Castro, 2002):

**Destilación primaria de crudo:** este proceso inicia la refinación del petróleo y su función es separar los diferentes componentes del crudo en una torre de destilación. Los productos del proceso son gas combustible, gasolina de destilación directa, naftas ligera y pesada, combustóleos y crudo reducido.

**Destilación al vacío:** en este proceso se alimenta el crudo reducido de la destilación primaria y su función es la de separar aún más esta fracción realizando una destilación al vacío. Los productos obtenidos son los siguientes: gasóleos ligero y pesado, aceites lubricantes, asfalto o combustóleo pesado y la alimentación del coquizador.

**Hidrodesulfuración:** en esta unidad se purifica la corriente alimentada eliminándole básicamente los compuestos de azufre; también se eliminan nitrógeno, oxígeno y metales pesados. Todo esto es con objeto de proteger los catalizadores empleados en otros procesos de la refinería. Los flujos de entrada que se manejan en este proceso son hidrocarburos seleccionados de la destilación primaria con hidrógeno convirtiendo los compuestos de azufre en sulfuro de hidrógeno el cual se elimina en forma gaseosa. Los productos del proceso son: gasolina desulfurizada, naftas ligera y pesada desulfurizada, o combustóleos desulfurizados o combustóleos catalíticos desulfurizados.

**Reformación:** la nafta desulfurizada se bombea a este proceso, el cual cumple la función de rearrreglar los hidrocarburos por medio de desintegración en catalizadores de platino-aluminio y bimetálico para producir gasolina de alto octano. Los productos de la unidad son: gasolina reformada de alto octano, hidrógeno, gas combustible y residuos ligeros como los propanos C<sub>3</sub>'s y butanos C<sub>4</sub>'s.

**Isomerización:** en este proceso se emplea como materia prima la gasolina producto de la destilación primaria y desulfurizada por la hidrodesulfurización. En este proceso también son rearrreglados o reacomodados los hidrocarburos de la gasolina, en presencia de un catalizador de platino o de cloruro de aluminio. El producto es la gasolina de alto octano y gas combustible.

**Desintegración catalítica:** el gasóleo ligero producido en la destilación al vacío sirve esencialmente de carga en este proceso, el cual cumple la función de romper los hidrocarburos del gasóleo con ayuda de un catalizador que normalmente es de compuestos de sílice-aluminio. Durante el proceso se forma coque (depósitos de carbón), que se deposita en el catalizador reduciendo con esto su actividad catalítica. El catalizador se regenera quemando el coque con aire. Los productos en este proceso son gasolina catalítica, destilados ligeros y gasolina que se emplean como combustóleos destilados.

**Alquilación:** los compuestos de cuatro átomos de carbono, butilenos y butanos y algunas veces los de tres átomos de carbono, propilenos, que provienen de otros procesos en la refinería, se hacen reaccionar en esta unidad de alquilación para formar el alquilado ligero. En esta unidad se utiliza como catalizador el ácido fluorhídrico o ácido sulfúrico. Los productos del proceso son: alquilado ligero de alto octano y gas licuado del petróleo o LP.

**Polimerización:** en este proceso son aprovechados los polipropilenos que se producen en la desintegración catalítica haciéndolos reaccionar entre sí y en presencia de un catalizador con base en el ácido fosfórico o de sílice. En este proceso se producen la gasolina de polimerización de alto octano y gas licuado del petróleo o LP.

**Coquización:** los residuos de la destilación al vacío son desintegrados térmicamente para convertirlos en combustibles ligeros y en coque. Los productos en este proceso son: gas combustible, nafta, gasóleos ligeros y pesados y coque.

**Recuperación de azufre:** en varios procesos de una refinería se produce ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S); en la mayoría de las hidrodesulfuradoras éste es recolectado en forma gaseosa o disuelto en soluciones de amina y es convertido en materiales más comerciales que son el azufre y el ácido sulfúrico. El producto de la unidad es azufre.

Existen muchas operaciones en los procesos de la industria de refinación del petróleo basadas en la separación física de componentes aprovechando diversos como se observa en la tabla 1 (IMP, 2007).

**Tabla 1. Separaciones físicas en la refinación del petróleo**

<b>PROCESO</b>	<b>AGENTE</b>	<b>EJEMPLOS DE APLICACIONES</b>
Destilación	Adición / Remoción de calor	Separación del petróleo crudo en sus destilados
Absorción	Solvente	Eliminación de CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> S de hidrocarburos líquidos y gaseosos.
Absorción	Adsorbente	Separación de parafinas normales e isoparafinas
Cristalización	Remoción de calor	Eliminación de parafinas en el proceso de producción de lubricantes.
Filtración	Material filtrante	Remoción de sólidos en corrientes de carga y en productos refinados.
Agotamiento	Gas de arrastre	Recuperación de hidrocarburos de catalizador recirculado en plantas FCC.
Permeación	Membranas	Recuperación de hidrógeno de corrientes gaseosas residuales.
Ciclones	Fuerza inercial	Remoción de finos de catalizador en el proceso FCC

### **Procesos Químicos en la Industria de la Refinación.**

Los productos tienen que cumplir con una serie de especificaciones que aseguren su comportamiento satisfactorio. Esto se logra con una serie de transformaciones químicas que ocurren en los diversos procesos que constituyen una refinería, donde se modifica la estructura de los hidrocarburos como se observa en la tabla 2 (IMP, 2007):

**Tabla 2. Procesos químicos en la refinación del petróleo**

<b>Descomposición</b>	<b>Rearreglo Molecular</b>	<b>Construcción Molecular</b>
Desintegración Física	Reformación	Alquilación
Reducción de Viscosidad	Isomeración	Eterificación
FCC	Hidrodesulfuración	Polimerización
Hidrodesintegración	Hidrog. de Olefinas	Dimerización
Coquización	Hidrog. Select. de Diolefinas	
Gasificación	Saturación de Aromáticos	
	Deshidrogenación	

### **Reacciones Catalíticas**

La mayoría de los procesos químicos que participan en la industria de refinación del petróleo están basados en el uso de catalizadores, cuyo papel es permitir que ocurran reacciones que en condiciones normales no serían posibles; funcionan modificando la velocidad de las reacciones, permitiendo así su aplicación industrial en condiciones económicamente atractivas, y además modifican selectivamente las velocidades de varias reacciones factibles, favoreciendo la reacción buscada para asegurar que se logre la mayor conversión de los reactivos y que el rendimiento de los productos deseado sea satisfactorio.

La ciencia de la catálisis, ha desarrollado diversos tipos de catalizadores, dividiéndose según el tipo de proceso en que se aplican como:

- Heterogéneos: El catalizador y los reactivos y se encuentran en diferente fase (sólido-gas, sólido-líquido, etc.).
- Homogéneos: El catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase (líquido-líquido, gas-gas, etc.).

Debido a la facilidad que presentan los catalizadores heterogéneos para separarse naturalmente de los productos de reacción, esta rama es la que preferentemente se aplica en la industria petrolera, utilizando materiales diversos para la generación tanto de la especie activa como de los soportes.

Los catalizadores desarrollados en el IMP, son aplicados en el esquema de Pemex-Refinación, para la obtención de LPG, combustibles para la industria de la transportación (automóviles, autobuses y aviones) y para generadores de energía (calderas, hornos, termoeléctricas, etc.) permitiendo, conjuntamente con el proceso, alcanzar las especificaciones de dichos combustibles para su adecuado funcionamiento y mínimo impacto al ambiente (IMP, 2007).



## Unidades de Procesamiento de Gas

Las funciones principales de las unidades de procesado de gas de refinería (figura 5) 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, 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 procesado de gas, 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 (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 (Alcántar & Nakazawa, 2007).

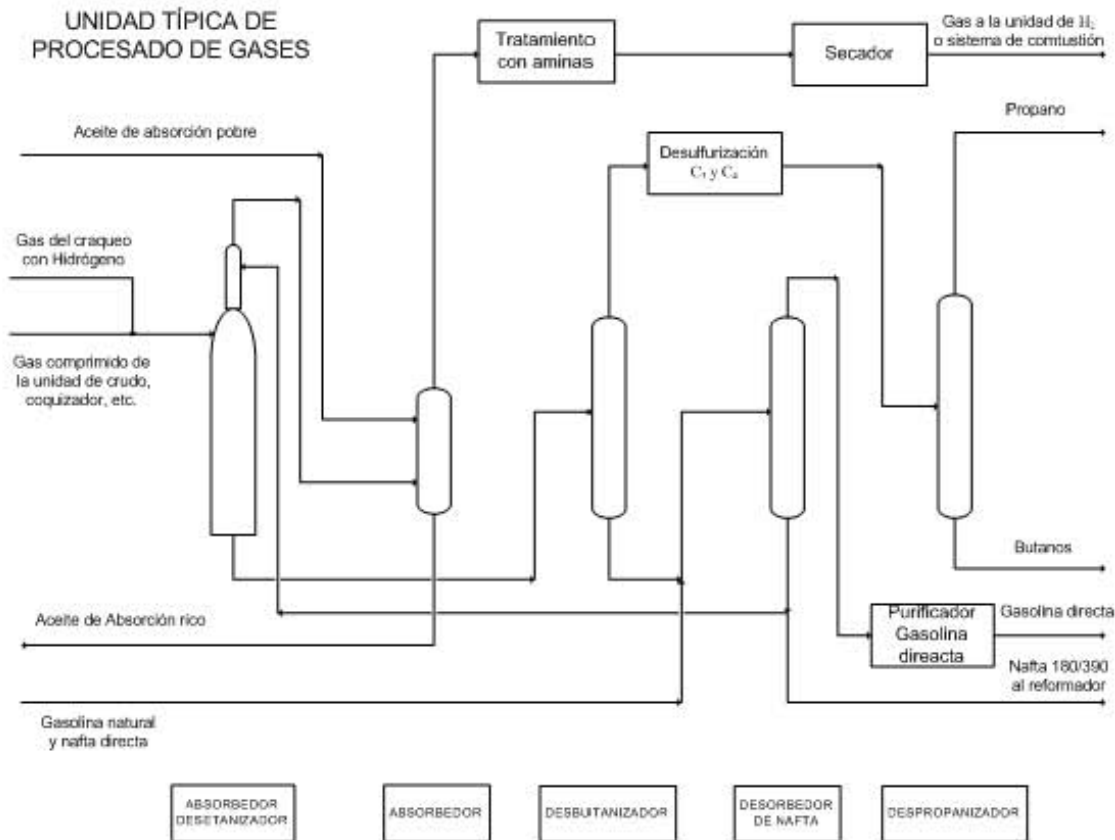


Figura 5. Unidad de tratamiento de gases en las refinerías

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 (Alcántar & Nakazawa, 2007). 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 (Alcántar & Nakazawa, 2007). 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 (Alcántar & Nakazawa, 2007). En general, el tratamiento de los gases de refinería más usado ha sido el proceso Girbotol 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 flasheo 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 (Alcántar & Nakazawa, 2007).

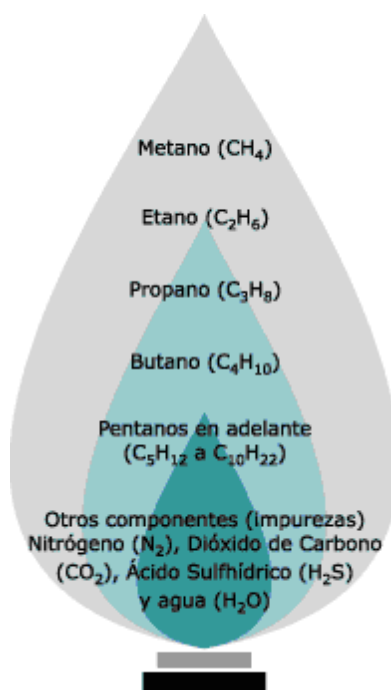
## **Gas Natural**

Se define al gas natural como una mezcla de hidrocarburos que contiene metano, etano, propano, butano y pentano, así como pequeñas cantidades de otros compuestos como dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, nitrógeno y helio. Todos ellos existen en fase gaseosa o en solución con petróleo en depósitos naturales subterráneos y en las condiciones correspondientes a dichos depósitos (Rojey *et al.*, 1997). Se encuentra generalmente en depósitos subterráneos profundos formados por roca porosa, o en los domos de los depósitos naturales de petróleo crudo (OCPCAC, 2005). Es un combustible que se obtiene de rocas porosas del interior de la corteza terrestre y se encuentra mezclado con el petróleo crudo cerca de los yacimientos. Como se trata de un gas, puede encontrarse sólo en yacimientos separados. La forma más común en que se encuentra este combustible es atrapado entre el petróleo y una capa rocosa impermeable. Es un recurso no renovable, que debido a sus características combustibles se le han dado una amplia gama de aplicaciones que van desde el uso doméstico hasta las diversas ramas industriales. Para que este combustible pueda ser utilizado es conveniente que pase por un proceso de purificación, que es denominado endulzamiento ya que el gas tal como es extraído de los yacimientos, contiene algunos compuestos indeseables como el ácido sulfhídrico, bióxido de carbono y agua, los que ocasionan contaminación, corrosión y restan poder calorífico al gas (REDLIEDS, 2003).

## **Composición y Características**

No existe una composición o mezcla que se pueda tomar para generalizar la composición del gas natural. Cada gas tiene su propia composición, de hecho dos pozos de un mismo yacimiento puede tener una composición diferente entre sí. También la composición del gas varía conforme el yacimiento va siendo explotado, es por eso que se deberá hacer un análisis periódico al gas que es extraído, para adecuar los equipos de explotación a la nueva composición y evitar problemas operacionales. Cuando el gas natural es extraído de los yacimientos presenta impurezas las cuales hay que eliminar ya que pueden provocar daños al medio ambiente, corrosión en equipos o disminuir el valor comercial del gas (REDLIEDS, 2003). El gas natural que se obtiene principalmente en baterías de separación está constituido por metano con proporciones variables de otros hidrocarburos (etano, propano, butanos, pentanos y gasolina natural) y de contaminantes diversos.

Representa aproximadamente el 47 % de los combustibles utilizados en el país y el 72 % de nuestra petroquímica se deriva del metano y etano contenido en el gas, de ahí la importancia de este recurso como energético y como petroquímico (IMP, 2005). Normalmente se compone de hidrocarburos con muy bajo punto de ebullición. El Metano es el principal constituyente de este combustible de acuerdo a la NOM-001-SECRE-2003, con un punto de ebullición de  $-154^{\circ}\text{C}$ , el etano con un punto de ebullición de  $-89^{\circ}\text{C}$ , puede estar presente en cantidades de hasta 10%; el propano cuyo punto de ebullición es de hasta  $-42^{\circ}\text{C}$ , representa un 3%. El butano, pentano, hexano y octano también pueden estar presentes (figura 6). La composición de una mezcla de gas natural puede ser expresada tanto en fracción mol, fracción volumen o fracción peso de sus componentes (tabla 3), aunque también puede ser expresada en por ciento mol, en por ciento volumen o por ciento peso (REDLIEDS, 2003).



**Figura 6. Composición del gas natural**

**Tabla 3. Composición química del gas natural**

<b>HIDROCARBURO</b>	<b>COMPOSICIÓN QUÍMICA</b>	<b>INTERVALO (% EN MOL)</b>
Metano	$\text{CH}_4$	50-92
Etano	$\text{C}_2\text{H}_6$	5-15
Propano	$\text{C}_3\text{H}_8$	2-14
Butano	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	1-10
Pentano	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	0-5
Sulfuro de Hidrógeno	$\text{H}_2\text{S}$	0-6
Dióxido de Carbono	$\text{CO}_2$	0-5
Nitrógeno	$\text{N}_2$	0-10

## Clasificación

De acuerdo a la cantidad de hidrocarburos gaseosos e impurezas presentes la composición del gas natural se puede clasificar en (Serrano & Zavala, 2004):

- *Gas húmedo.* Es aquel que contiene principalmente metano así como otros hidrocarburos que son licuables a temperatura y presión ambiente, puede contener vapor de agua.
- *Gas pobre o Gas seco.* Contiene pequeñas cantidades de hidrocarburos diferentes al metano. No contiene vapor de agua.
- *Gas amargo.* Contiene impurezas de ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ), y dióxido de carbono ( $CO_2$ ) denominados gases amargos.
- *Gas dulce.* Producto de la remoción o eliminación de compuestos amargos mediante el proceso de endulzamiento.

## Gases Ácidos

El gas natural arrastra desde los yacimientos componentes indeseables como son: el ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ), bióxido de carbono ( $CO_2$ ) y agua en fase gaseosa, por lo que se dice que el gas que se recibe es un gas húmedo, amargo e hidratado; amargo por los componentes ácidos que contiene, húmedo por la presencia de hidrocarburos líquidos e hidratado por la presencia de agua que arrastra desde los yacimientos (REDLIEDS, 2003). Al  $H_2S$  y al  $CO_2$  se les denomina gases ácidos del gas natural. En muchos campos de donde es extraído el gas natural la presencia de estos compuestos es elevada los cuales le dan la denominación de “amargo” al gas natural.

El ácido sulfhídrico, también conocido como sulfuro de hidrógeno, tiene la característica de tener un desagradable olor y ser muy tóxico. Cuando es separado del gas natural mediante el proceso de endulzamiento, es enviado a plantas recuperadoras de azufre en donde es vendido en forma líquida para sus diversos usos industriales (producción de pólvora o sus médicos). Por su parte el dióxido de carbono es un gas incoloro e inodoro, que a concentraciones bajas no es tóxico pero en concentraciones elevadas incrementa la frecuencia respiratoria y puede llegar a producir sofocación. El dióxido de carbono es soluble en agua y la solución resultante puede ser ácida como resultado de la formación de ácido carbonilo, he aquí la propiedad corrosiva que el  $CO_2$  presenta en presencia de agua (REDLIEDS, 2003). El gas natural disminuye su poder calorífico (Marín, 2003). El poder calorífico depende de la composición química; entre mayor sea la cantidad de hidrocarburos más pesados que el metano que contenga o lo constituyan, mayor será su poder calorífico (OCPCAC, 2005).

## Tratamiento de Gases Ácidos

Adicionalmente a hidrocarburos pesados y vapor de agua, el gas natural contiene a menudo otros contaminantes que tienen que ser removidos. El Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ), y otros componentes sulfurados como por ejemplo mercaptanos son componentes que requieren remoción parcial o completa para ser aceptados por los compradores de gas. Esos componentes son conocidos como “gases ácidos”. El  $\text{H}_2\text{S}$  combinado con el agua forma una débil forma de ácido sulfúrico, mientras que el  $\text{CO}_2$  y agua forma ácido carbónico, así el término “gas ácido”. El gas natural con  $\text{H}_2\text{S}$  y otros componentes azufrados presentes es llamado “gas amargo”, mientras que el gas sólo con  $\text{CO}_2$  es llamado “dulce”. El  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$  son indeseables, causan corrosión y reducen el valor de calor y así el valor de ventas del gas. Adicionalmente el  $\text{H}_2\text{S}$  puede ser letal en pequeñas cantidades (Arnold & Stewart, 1989).

### Remoción de $\text{H}_2\text{S}$ y $\text{CO}_2$

Los dos gases ácidos que deben ser eliminados son sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono. El sulfuro de hidrógeno se reduce hasta concentraciones muy bajas si el gas se emplea para la síntesis de amoníaco, metanol, metano, o de hidrocarburos líquidos, puesto que los catalizadores de estos procesos no lo toleran. Si el gas se usa para la obtención de energía por combustión, se elimina debido a las restricciones en las emisiones, para prevenir la contaminación ambiental (Perales, 2002). Además de emitir un olor desagradable a concentraciones bajas, el  $\text{H}_2\text{S}$  es mortalmente venenoso y a concentraciones superiores a 600 ppm puede ser fatal en tan solo 3 a 5 minutos. Su toxicidad es comparable al cianuro. Esto no puede ser tolerado en el gas que debería ser usado como tipo doméstico. Aun más, el  $\text{H}_2\text{S}$  es corrosivo a todos los metales normalmente asociados a los sistemas de transporte, proceso y manejo de gas (aunque es menos corrosivo al acero inoxidable), y puede llevar al fracaso en la mayoría de los sistemas.

En la combustión, forma dióxido de sulfuro ( $\text{SO}_2$ ), que es también altamente tóxico y corrosivo. El  $\text{H}_2\text{S}$  y otros componentes azufrados pueden causar envenenamiento del catalizador en los procesos de refinería. El  $\text{CO}_2$  no tiene ningún valor calorífico y su remoción puede ser requerida en algunas instancias simplemente para incrementar el contenido de energía del gas por unidad de volumen. La remoción de  $\text{CO}_2$  puede ser requerida porque forma un complejo  $\text{CO}_2 \cdot \text{CO}_2$  que es absolutamente corrosivo en la presencia de agua. Para enviar el gas a plantas criogénicas, la remoción de  $\text{CO}_2$  es necesaria para prevenir solidificación del  $\text{CO}_2$ . Ambos gases ácidos,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$ , promueven la formación de hidratos, y la presencia de  $\text{CO}_2$  puede no ser deseada por esta razón también. Sin embargo, si ninguna de esas dos situaciones son encontradas, entonces no es necesario la remoción del  $\text{CO}_2$  (Kumar, 1987).

## Endulzamiento de Gas Natural

Se entiende por endulzamiento al proceso de la eliminación de compuestos ácidos ( $H_2S$  y  $CO_2$ ) mediante el uso de tecnologías que se basan en sistemas de absorción-desorción utilizando un solvente selectivo. El gas alimentado se denomina “amargo”, el producto “gas dulce” y el proceso se conoce generalmente como “endulzamiento” (IMP, 2007). El gas natural húmedo amargo que se obtiene de los yacimientos en el subsuelo es sometido a un proceso industrial denominado endulzamiento, con el propósito de eliminar los contaminantes que trae consigo, facilitar su transporte y extraer los líquidos que contiene. Una vez endulzado, el gas se trata en las plantas fraccionadoras en las cuales los hidrocarburos se separan a través de diferentes temperaturas, con objeto de obtener gas seco y líquidos del gas. Los volúmenes de gasolinas y gas licuado recuperados en el proceso de gas natural se destinan a cubrir la demanda de estos productos en la República Mexicana, mientras que el etano se utiliza como materia prima petroquímica (PEMEX, 2005).

### Descripción del Proceso

Este proceso consta de dos etapas:

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

### Situación Actual del Gas Natural en México

En el año 2005 el valor de las importaciones de gas natural han alcanzado un valor cercano a los 1,700 millones de dólares como consecuencia de la gran volatilidad del precio del energético en los mercados de referencia y a la política gubernamental de homologar el precio del nacional al de la costa del Golfo en Estados Unidos. El crecimiento de la demanda de gas natural es casi exponencial y podrá alcanzar valores de más de 9,300 millones de dólares en el año 2013, cifra por demás impactante lo que será determinante para alcanzar los niveles complementarios de producción nacional de este energético (Manzanilla, 2005). Las reservas totales de gas natural al 1 de enero de 2007 se estiman en 63,045.2 miles de millones de pies cúbicos, concentrando 61.7 por ciento la Región Norte del País (PEMEX, 2007). El mercado de gas natural ha generado cada vez más importancia por su creciente aplicación para la generación de electricidad, así como por su uso industrial y residencial. Se ha posicionado como un combustible cada vez más demandado al generar energía limpia y por su mayor eficiencia en las tecnologías de ciclo combinado (IILSEN, 2003).

El mayor consumo del gas natural en el país se localiza en la región Sur-Sureste, donde se concentra 49.8%, ya que gran parte de las actividades petroleras se llevan a cabo en dicha demarcación. La región Noreste le sigue en importancia al representar 25.5% del consumo nacional, participación sustentada en las actividades del sector eléctrico e industrial que allí se llevan a cabo. Estos sectores han desarrollado el mercado en la región Centro, aunado a que la región ha experimentado un proceso de sustitución del combustóleo por gas natural derivado de los problemas ambientales durante la última década, principalmente en la ZMVM, consumiendo 10.3% del total. La región Noroeste, que en 2005 representó 5.7%, ha visto impulsado su consumo por la actividad del sector eléctrico, y a la sustitución de plantas de CFE que generaban a base de combustóleo.

La región Centro-Occidente demandó 8.8% restante, por el crecimiento del consumo en los sectores industrial y eléctrico (SENER, 2006). Por ello se requiere plantear estrategias para mejorar la infraestructura de proceso, adecuándola a los crudos disponibles y a su aprovechamiento más eficiente (Del Rosal, 2006). PEMEX Gas y Petroquímica Básica (PEMEX Gas) es la subsidiaria de Petróleos Mexicanos que procesa, transporta y comercializa gas natural, hidrocarburos líquidos (como el gas licuado del petróleo o gas LP) y productos petroquímicos básicos, tales como etano, gasolinas naturales y azufre (PEMEX, 2007). PEMEX Gas es una empresa grande y exitosa. Con ingresos que rebasan los 20 mil millones de dólares, ocupa el sexto lugar en América Latina, el cuarto lugar en México y genera 16% de los ingresos totales de Petróleos Mexicanos. En 2005 el ingreso per-cápita de la empresa ascendió a 1.6 millones de dólares lo cual se muestra en la figura 7:



Figura 7. Ingreso per-cápita de PEMEX



## Complejos Procesadores de Gas en México

Pemex Gas cuenta con diez complejos procesadores de gas. De ellos, ocho están ubicados en la región sur-sureste del país (Chiapas, Tabasco y Veracruz) y dos en la región noreste (Tamaulipas). En dichos complejos existe un total de 72 plantas, de distintos tipos, que tienen la capacidad instalada mostrada en la tabla 4 (PEMEX, 2007).

**Tabla 4. Capacidad de los complejos procesadores de gas**

Endulzamiento de gas	4503 MMpcd
Recuperación de líquidos	5392 MMpcd
Recuperación de azufre	218.9 MMpcd (3256 td) 144 Mbd
Endulzamiento de condensados	654.3 Mbd
Fraccionamiento	350 MMpcd
Absorción	4503 MMpcd

Ciudad Pemex, Cactus y Nuevo PEMEX (figura 8) son los complejos más grandes de PEMEX. En ellos se lleva a cabo la mayoría (92%) del endulzamiento de gas amargo; 85% del procesamiento del gas dulce (recuperación de líquidos) y una buena parte de la recuperación de azufre (PEMEX, 2007).



**Figura 8. Ciudad PEMEX**

## Procesos Industriales en los Complejos Procesadores de Gas

La cadena industrial de Pemex Gas (figura 9) consiste en tres procesos básicos:

1. Endulzamiento: se eliminan gases ácidos y se recupera azufre que posteriormente se coloca en el mercado nacional e internacional.
2. Recuperación de licuables vía plantas criogénicas: se producen gas seco e hidrocarburos líquidos.
3. Fraccionamiento de hidrocarburos: de la corriente de hidrocarburos líquidos proveniente de las plantas criogénicas se separan el etano, el gas licuado y las gasolinas naturales.

## CAPITULO 2 PROCESOS DE ENDULZAMIENTO DE GAS

Se han desarrollados numerosos procesos para endulzamiento de gas basados en una variedad de principios químicos y físicos. Estos procesos pueden ser categorizados por los principios usados para separar los gases ácidos y los gases naturales como sigue:

1. Absorción por Cama Sólida
  - a. Esponja de acero
  - b. Tamices moleculares
  - c. Óxido de Zinc
2. Solventes Químicos
  - a. MEA (monoetanolamina)
  - b. DEA (dietanolamina)
  - c. DGA (diglicolamina)
  - d. DIPA(diisopropanolamina)
  - e. Carbonato de potasio caliente
  - f. Sistemas de carbonato propios
3. Solventes Físicos
  - a. Solvente Fluor<sup>®</sup>
  - b. Sulfinol Shell<sup>®</sup>
  - c. Selexol<sup>®</sup>
  - d. Rectisol<sup>®</sup>
4. Conversión directa de H<sub>2</sub>S a sulfuros
  - a. Claus
  - b. LOCAT
  - c. Stretford
  - d. Sulfa-Check
5. Destilación
6. Permeación de gas

### **Criterios de Selección**

Hay dos clases de solventes utilizados en el proceso de endulzamiento, los físicos y los químicos. A continuación se enlistan las consideraciones que se deben tener en cuenta al elegir el tipo de solvente que se utilizará en un proceso de endulzamiento (Serrano & Zavala, 2004):

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

Por otro lado, son muchas variables en el tratamiento de gases que hacen la definición precisa del área de aplicación de un proceso muy difícil. Entre varios factores, los siguientes son los más significativos que se necesitan considerar (Kumar, 1987):

- Los tipos y las concentraciones de las impurezas en el gas, y el grado de remoción deseado.
- Selectividad de la remoción del gas ácido requerida, si es cualquiera.
- Temperatura y presión a la cual el gas amargo está disponible, y a la que el gas dulce es entregado.
- Volumen del gas para ser procesado, y su composición de hidrocarburos.
- Cociente del H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> en el gas.
- Economía del proceso.
- La deseabilidad de recuperación de azufre debido a problemas ambientales, o económicos.
- Si es posible el disolvente no debe ser tóxico, ni inflamable, debe ser estable químicamente y tener un punto bajo de congelamiento. (Treybal, 1998).

### **Solventes Químicos**

Los procesos de solventes químicos utilizan soluciones acuosas de una base débil para reaccionar químicamente y absorber los gases ácidos de la corriente del gas natural. La absorción ocurre como resultado del manejo forzado de la presión parcial del gas hacia el líquido. Las reacciones involucradas son reversibles por el cambio de la temperatura o presión en el sistema, o ambos. Por lo tanto, Las soluciones en base acuosa pueden ser regeneradas y así recirculadas en un ciclo continuo. La mayoría de los procesos con solventes químicos utilizan cualquier solución con amina o carbonato (Arnold & Stewart, 1989).

### **Absorción Química: El Proceso de las Alcanolaminas**

Uno de los procesos más importantes en el endulzamiento de gas es la eliminación de gases ácidos por absorción química con soluciones acuosas con alcanolaminas. De los solventes disponibles para remover H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> de una corriente de gas, las alcanolaminas son generalmente las más aceptadas y mayormente usadas que los otros solventes existentes en el mercado (Domenech *et al.*, 2001). Los procesos de las alcanolaminas son los más prominentes y usados extensamente en los procesos de remoción de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>. Ellos ofrecen buena reactividad a bajo costo y buena flexibilidad en diseño y operación. Algunas de las alcanolaminas comúnmente usadas para la desulfuración por absorción son (Kumar, 1987):

- Monoetanolamina (MEA)
- Dietanolamina (DEA)
- Trietanolamina (TEA)
- ββ' hidroxietanolamina, usualmente llamada Diglicolamina (DGA)

- Di-isopropilamina (DIPA)
- Metildietanolamina (MDEA).

La tabla 5 muestra algunas de las propiedades importantes para esas 6 alcanolaminas. Entre estos, los procesos MEA y DEA son los mas usados.

**Tabla 5. Características de las alcanolaminas**

Tipo de Amina	Fórmula Química	Peso Molecular	Presión de vapor a 37.7°C mm de Hg	Capacidad Relativa %
MEA	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	61.08	1.05	100
DEA	$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$	105.14	0.058	58
TEA	$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$	148.19	0.0063	41
DGA	$\text{H}(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}_2$	105.14	0.160	58
DIPA	$(\text{HOC}_3\text{H}_6)_2\text{NH}$	133.19	0.010	46
MDEA	$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NCH}_3$	119.17	0.0061	51

Fuente: Kumar, 1987.

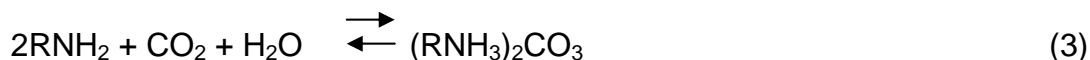
Las alcanolaminas como dietanolamina (DEA) y N-metildietanolamina (MDEA) son usadas en los procesos de desulfuración de petróleo crudo en refinerías (Bord, 2004). Están disponibles varios procesos que utilizan la acción básica de las aminas. Esas aminas pueden ser categorizadas como primarias, secundarias o terciarias, de acuerdo al número de grupos orgánicos enlazados al átomo central de nitrógeno. Las aminas primarias son bases más fuertes que las aminas secundarias, las cuales a su vez son más fuertes que las aminas terciarias. Las aminas con propiedades básicas más fuertes son mas reactivas hacia los gases  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  y formarán enlaces químicos más fuertes. (Arnold & Stewart, 1989). Los créditos para el desarrollo de alcanolaminas como absorbentes para gases ácidos son para R. R. Bottoms, quien en 1930 le fue concedida la patente para esta aplicación.

La Trietanolamina (TEA), fue la primer alcanolamina en convertirse disponible comercialmente, es usada en las plantas de tratamiento de gas. Como otros miembros de la familia de las alcanolaminas fueron introducidas al mercado, se evaluaron como posibles absorbentes de gases ácidos. Existen suficientes datos disponibles de varias alcanolaminas enfocados hacia los diseños de ingeniería en la selección de los componentes más convenientes para cada requerimiento particular.

Las dos aminas que han probado ser de principal interés comercial para la purificación de gas son la monoetanolamina (MEA) y la dietanolamina (DEA). La Trietanolamina ha sido desplazada porque es de baja capacidad (resultado del peso equivalente más alto), es de baja reactividad (como una amina terciaria) y es relativamente pobre establemente (Kohl & Riesenfield, 1985).

## Química Básica del Proceso

De las fórmulas estructurales de las alcanolaminas cada una tiene al menos un grupo hidroxilo y un grupo amina. En general esto puede ser considerado donde el grupo hidroxilo sirve para reducir la presión de vapor y el incremento de la solubilidad en agua, mientras que el grupo amino provee la alcalinidad necesaria en soluciones acuosas que causan la absorción de gases ácidos (Kohl & Riesenfeld, 1985). Las principales reacciones que ocurren cuando las soluciones de una amina primaria, como la monoetanolamina, son usadas para absorber  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  pueden ser representadas como las siguientes:



Aunque dichos productos son definidos como componentes químicos (algunos han sido aislados y cristalizados), tienen presiones de vapor apreciables por debajo de las condiciones normales, de modo que la composición de la solución en equilibrio varía con la presión parcial de los gases ácidos sobre la misma. Como la presión de vapor de esos componentes incrementa rápidamente con la temperatura es posible desorber los gases absorbidos de la solución con la aplicación de calor. En las ecuaciones 1 y 2, el  $\text{H}_2\text{S}$  reacciona directa y rápidamente con la MEA (y otras aminas primarias) formando el sulfuro de amina y el hidrosulfuro. Las mismas reacciones ocurren entre  $\text{H}_2\text{S}$  y aminas secundarias o terciarias por ejemplo DEA, DIPA y MDEA. El dióxido de carbono experimenta las reacciones mostradas en la ecuación 3, 4 y 5.

La reacción mostrada en la ecuación 5, resulta con la formación de la sal de amina de un ácido carbámico sustituido, que es también directa y relativamente rápida pero solo puede tomar lugar entre el  $\text{CO}_2$  y una amina primaria o secundaria. Las reacciones simbolizadas por las ecuaciones 3 y 4 son lentas porque el  $\text{CO}_2$  antes de reaccionar con la amina, primero debe reaccionar con el agua para formar ácido carbónico (una reacción baja) que subsecuentemente reacciona con la amina. Si la reacción de la ecuación 5 es predominante cuando está con aminas primarias, la capacidad de la solución para la absorción de  $\text{CO}_2$  es limitada, aproximadamente 0.5 moles de  $\text{CO}_2$  por mol de amina, aunque a presiones de vapor relativamente altas de  $\text{CO}_2$  en el gas, puede ser tratado. La razón para esta limitación es la alta estabilidad del carbamato y su baja tasa de hidrólisis a bicarbonato. Con aminas terciarias, que no son habilitadas para formar carbamatos, se puede alcanzar teóricamente una tasa de un mol de  $\text{CO}_2$  por mol de amina.

La efectividad de cualquier amina para la absorción de ambos gases ácidos está relacionada principalmente con su alcalinidad (Kohl & Riesenfeld, 1985). La química de las reacciones de gases ácidos con aminas obstaculizadas por efectos estéricos son discutidas a detalle por Sartori & Savage (1983) y por Weinber *et al.*, (1983). Una amina obstaculizada por efectos estéricos está definida estructuralmente como una amina primaria donde el grupo amino es atacado por un átomo de carbono terciario o una amina secundaria donde el grupo amino es atacado por un átomo de carbono secundario o terciario.

### **Descripción del Proceso**

El proceso Girbotol se muestra en la figura 9. Dicho proceso consiste en tratar el gas amargo con una solución acuosa de Dietanolamina (DEA) o Monoetanolamina (MEA). La más utilizada es la DEA dado su bajo poder de corrosión, dichas sustancias absorben gases ácidos y en la siguiente fase del proceso la DEA o MEA se regenera con un tratamiento de vapor y se recicla, liberando el CO<sub>2</sub> y el azufre absorbido en forma de ácido sulfhídrico (SENER, 2007). El gas amargo entra por un absorbedor a la entrada para remover cualquier líquido arrastrado por el agua o hidrocarburos.

El gas entra por el fondo del absorbedor de amina y fluye a contracorriente de la solución de amina. El absorbedor puede ser cualquier torre en bandejas o empacada con empaque convencional, usualmente usadas para 20 pulg. (0.508 m) o torres con diámetros más pequeños y las bandejas o empaques estructurados para torres más largas. Puede ser incluido un absorbedor de salida opcional para recuperar aminas arrastradas del gas dulce. La solución de amina se va hacia el fondo del absorbedor llevando con ella los gases ácidos. Esta solución que contiene el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S se denomina como el solvente rico. Del absorbedor el solvente rico es desorbido en un tanque de desorción (o de flasheo) para remover casi todos los gases hidrocarburos disueltos y los hidrocarburos condensados arrastrados.

Un pequeño porcentaje de los gases ácidos son desorbidos en la fase vapor de este tanque. Del tanque de desorción la amina rica ingresa al intercambiador amina/amina. Este intercambio recupera algo de calor sensible de la corriente pobre de amina para disminuir el calor debido al calentamiento de la amina. La amina rica calentada entra a la torre desgasificadora de corriente (stripping por sus siglas en inglés) de amina donde el calor de la caldera rompe los enlaces entre la amina y los gases ácidos. Los gases ácidos son removidos por domo y la amina pobre es removida por el fondo del separador. La amina pobre caliente ingresa al intercambiador amina/amina y después a los enfriadores adicionales para bajar su temperatura a no menos de 10°F (aproximadamente -12 °C) sobre la temperatura del gas de entrada.

Esto evita que los hidrocarburos se condensen en la solución de amina cuando la amina entra en contacto con el gas amargo. La amina pobre enfriada es bombeada a presión hasta el absorbedor y entra por el domo del absorbedor. Como el caudal de la solución de amina baja por el absorbedor, ésta absorbe los gases ácidos. La amina rica es removida hacia el fondo de la torre y el ciclo se repite (Arnold & Stewart, 1989).

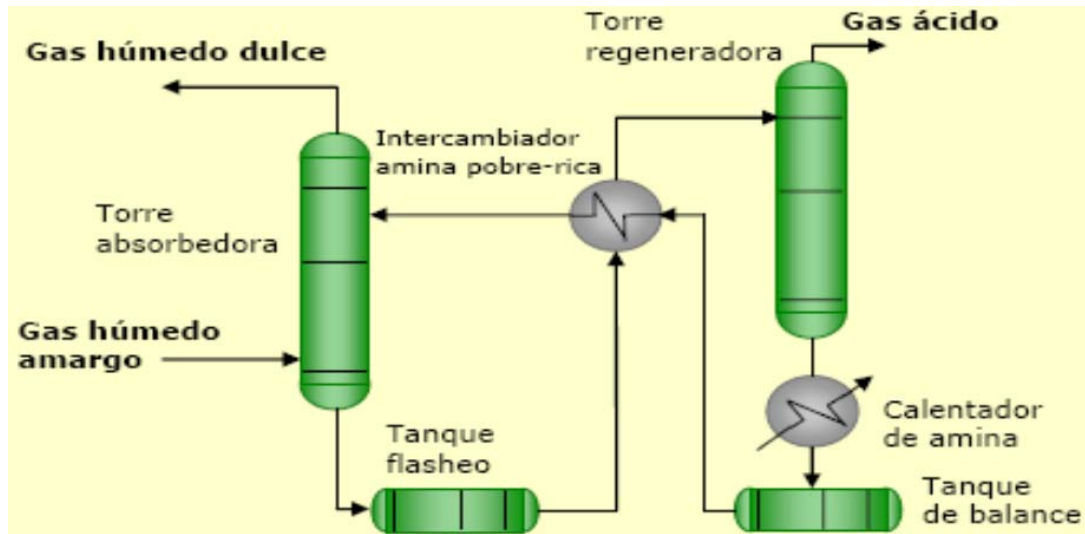


Figura 9. Sistema típico de absorción con alcanolaminas (proceso Girbotol)

### Selección de Soluciones de Alcanolaminas para Procesos de Absorción

La selección de las soluciones alcanolaminas a utilizar en un proceso de absorción está determinada por las condiciones de presión y temperatura a las que el gas es tratado con respecto a una mayoría o minoría de constituyentes de su composición, y los requerimientos de pureza del gas tratado. Una comparación de alcanolaminas usadas para la purificación de gas, basadas en propiedades físicas seleccionadas y costos aproximados, son mostrados en la tabla 6 (Kohl & Riesenfeld, 1985):

Tabla 6. Propiedades físicas de las alcanolaminas

PROPIEDAD	MEA*	DEA*	TEA*	MDEA*	DIPA*	DGA**
Peso(mol)	61.09	105.14	149.19	119.17	133.19	105.14
Gravedad Específica, 20/20°C	1.0179	1.0919 30/20 °C	1.1258	1.0418	0.9890 45/20 °C	1.0550
Punto de Ebullición °C	171	Decomp.	360	247.2	248.7	221
760 mm Hg	100	187	244	164	167	-
50 mm Hg	69	150	208	128	133	-
10 mm Hg						
Presión de Vapor mm Hg a 20°C	0.36	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

**Tabla 6. Propiedades físicas de las alcanolaminas (Cont...)**

Punto de congelación °C	10.5	28.0	21.2	-21.0	42	-9.5
Solubilidad en agua % en peso a 20°C	100	96.4	100	100	87	100
Viscosidad Absoluta Cps a 20°C	24.1	380 (30°C)	1.013	101	198 (45°C)	26 (24°C)
Calor de Vaporización Btu/lb a 1 atm	355	288 (mm) (168.5°C)	230	223	184.5	219.1
Costo Aproximado \$ / lb	0.47	0.48	0.49	0.97	0.44	0.68
Datos de la UCCC (por sus siglas en Inglés de <i>Union Carbide Chemicals Company</i> )						
** Datos de <i>Texaco Chemical Company, Inc.</i>						
Fuente: Kohl y Riesenfield, 1985.						

Las soluciones acuosas monoetanolaminas que fueron usadas casi exclusivamente por muchos años para la remoción de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> de gases naturales y algunos sintéticos están siendo rápidamente reemplazadas por otros sistemas más eficientes, particularmente para el tratamiento de gases a presiones altas. Sin embargo, la monoetanolamina sigue siendo el solvente preferido para corrientes de gases que contienen concentraciones relativamente bajas de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> y esencialmente contaminantes secundarios tales como COS y CS<sub>2</sub> en cantidades trazas.

Esto es esencialmente cierto cuando el gas es tratado a bajas presiones, y una remoción máxima de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> es requerida. Además, las soluciones monoetanolaminas son apreciablemente más corrosivas que soluciones de otras aminas, particularmente si la concentraciones de aminas exceden el 20 por ciento y las soluciones son pesadamente cargadas con gases ácidos. Soluciones acuosas de dietanolamina han sido usadas por muchos años para el tratamiento de gases de refinería que normalmente contienen cantidades apreciables de COS y CS<sub>2</sub>, junto con H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>. Las aminas secundarias son mucho menos reactivas con COS y CS<sub>2</sub> que las aminas primarias, y los productos de la reacción no son particularmente reactivos. Consecuentemente, la dietanolamina y otras aminas secundarias son la mejor selección para tratamiento de corrientes de gas que contienen COS y CS<sub>2</sub>. La baja presión de vapor de la dietanolamina la hace conveniente para operaciones a baja presión como las pérdidas de vaporización son bastante insignificantes. Una desventaja de las soluciones dietanolaminas es el hecho de la recuperación de soluciones contaminadas que requiere destilación al vacío para la aplicación de soluciones dietanolaminas en el tratamiento del gas (Kohl & Riesenfield, 1985).





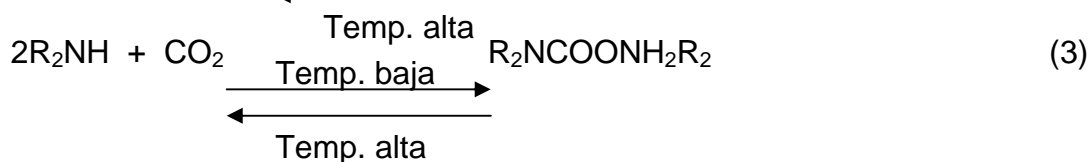
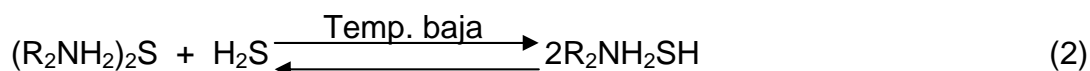
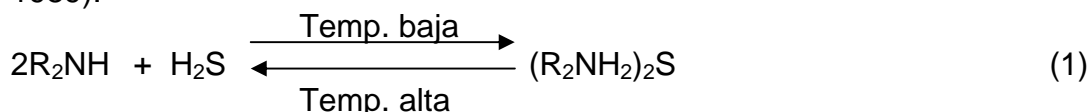
En la tabla 7 se dan a conocer las propiedades de reactividad de esta amina con algunos compuestos químicos:

**Tabla 7. Datos de reactividad de la monoetanolamina**

Estable	Sí
Inestable	---
Polimerización	No
Incompatibilidad	Ácidos fuertes (ac. Sulfúrico, clorhídrico, acético), CO <sub>2</sub> en aire, aleaciones de cobre, aluminio, anhídrido acético, ac. Acrílico, acrilonitrilo, acetato de vinilo, ac. Nítrico
Productos Peligrosos de la Descomposición	La MEA se descompone con la luz y en contacto con el aire se genera una oxidación lenta que provoca que el material se torne color amarillo y luego color café
Otras Condiciones a evitar	Cargas estáticas, calor, flamas, chispas y otras fuentes de ignición
Fuente: IDESA, 2002.	

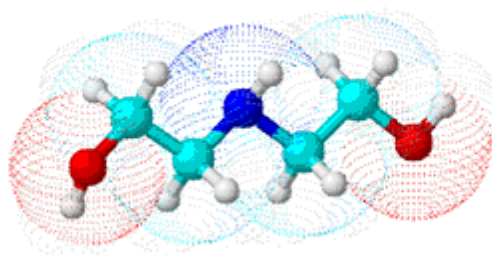
### Sistemas Dietanolaminas

La Dietanolamina (DEA) es una amina secundaria que ha reemplazado en recientes años a la MEA como el solvente químico más común (figura 11). Como una amina secundaria, la DEA es una base más débil que la MEA, y por lo tanto los sistemas DEA típicamente no sufren los mismos problemas de corrosión. Adicionalmente, la DEA tiene una pérdida de vapor más baja, requiere menos calor para su regeneración por mol de gases ácidos removidos, y no requiere recuperación. La DEA reacciona con H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> como sigue (Arnold & Stewart, 1989):



Estas reacciones son reversibles. Las aminas secundarias como dietanolamina (DEA), diisopropanolamina (DIPA) y metildietanolamina (MDEA) son aminas selectivas y son más efectivas para aplicaciones a presiones altas (> 300 psi, 20 kPa) (Lunsford, 2006). La DEA reacciona con Sulfuro de Carbonilo (COS) y disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>) para formar componentes que pueden ser regenerados en una columna por stripping. Por lo tanto, el COS y el CS<sub>2</sub> son removidos sin pérdida de DEA.

Típicamente, los sistemas con DEA incluyen un filtro de carbón pero no incluyen un recuperador. La estequiometría de las reacciones de DEA y MEA con CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S es la misma. El peso molecular de la DEA es 105, comparado a 61 de la MEA. La combinación de los pesos moleculares y la estequiometría de reacción significa que aproximadamente 1.7 lb (0.77 kg) de DEA debe ser recirculada para reaccionar con la misma cantidad de gas ácido como 1.0 lb (0.45 kg) de MEA. Sin embargo, la corrosividad es mas baja.



**Figura 11. Estructura molecular de la dietanolamina (DEA)**

En la tabla 8 se dan a conocer las propiedades de reactividad de esta amina con algunos compuestos químicos:

**Tabla 8. Datos de reactividad de la dietanolamina**

Estable	Sí
Inestable	---
Polimerización	No
Incompatibilidad	agentes oxidantes, ácidos fuertes, agentes nitrogenados, compuestos halogenados
Productos Peligrosos de la Descomposición	La MEA se descompone con la luz y en contacto con el aire se genera una oxidación lenta que provoca que el material se torne color amarillo y luego color café
Otras Condiciones a evitar	Cargas estáticas, calor, flamas, chispas y otras fuentes de ignición. CO <sub>2</sub> en aire, luz solar, humedad y temperaturas superiores a 138 °C
Fuente: IDESA, 2002.	

La relación de utilización de DEA es a 0.65 mol de gases ácidos por mol de DEA comparados a un máximo de 0.4 mol de gases ácidos por mol de MEA. El resultado de estos es que la tasa de recirculación de la solución de DEA es levemente menor comparable para sistemas de MEA. Aunque un sistema de DEA (dietanolamina) puede no ser tan eficiente como alguno de los otros solventes químicos, estos pueden ser menos caros para instalar porque los sistemas empacados estándar están disponibles fácilmente. Adicionalmente estos pueden ser menos caros de operar y mantener porque el personal calificado está comúnmente más familiarizado con ellos (Arnold & Stewart, 1989).

## Sistemas Metildietanolaminas

La metildietanolamina (MDEA) ha recibido atención renovada porque tiene muy buena selectividad para el H<sub>2</sub>S, y el CO<sub>2</sub> puede ser retenido en el gas; y esto ofrece algún ahorro de energía en el paso de la regeneración. Sin embargo, la MDEA, quizá no sea comercialmente competitiva con otros procesos de amina (Madox, 1982). En sistemas de endulzamiento de gas que utilizan MDEA, el caudal de la solución de MDEA es una variable sensible de operación para alcanzar las especificaciones de calidad del gas natural comercial, en cuanto al contenido de CO<sub>2</sub> (Morales *et al.*, 2002).

## Contaminantes Presentes en las Soluciones de Alcanolaminas

Los contaminantes son materiales que entran ó se generan en el proceso, afectando la calidad, desempeño y vida útil de la amina. Se pueden listar los siguientes (Roldán *et al.*, 2006):

- Sólidos resultantes del fenómeno de corrosión
- Hidrocarburos pesados
- Productos químicos en exceso (antiespumantes e inhibidores)
- Sales termoestables
- Productos de degradación de la amina

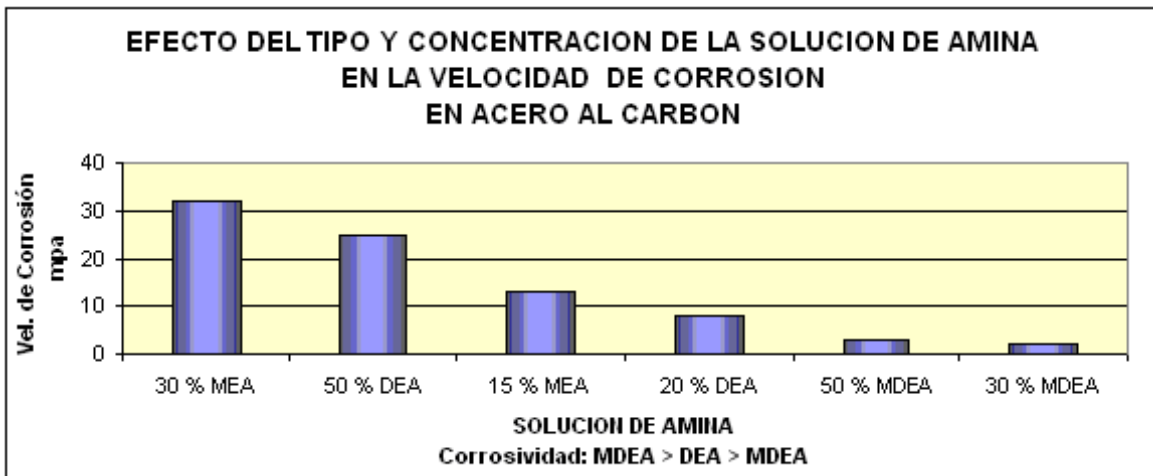
La presencia de sales termoestables en exceso promueve la corrosión y reduce la capacidad de absorción de la solución de amina (figura 12). Es recomendable no exceder los siguientes niveles de concentración (tabla 9) de aniones a fin de obtener velocidades de corrosión menores de 10 milésimas de pulgada por año (mpa) (Roldán *et al.*, 2006):

**Tabla 9. Niveles de concentración de aniones en soluciones de aminas**

Cloruro	500 ppm max
Sulfato	500 ppm max
Sulfito	500 ppm max
Oxalato	250 ppm max
Formato, Glicolato, Malonato	250 ppm max de cada uno
Acetato, Succionato	1000 ppm max
Sales termoestables totales	0.5 % peso del total de solución*
*Con respecto a los tiosulfatos y tiocianatos, se han establecido valores máximos de 10,000 ppm para cada uno (1%), lo cual excede esta especificación (0.5%).	

Debido a la interacción de las aminas con los agentes ácidos presentes en el gas de alimentación ó con oxígeno, así como por el efecto de las altas temperaturas, se forman productos de degradación de carácter corrosivo ó tensoactivo (Roldán *et al.*, 2006):

- ❖ Formamidas. Se generan en soluciones de aminas primarias (MEA) y secundarias (DEA)
- ❖ Derivados de etilendiamina. Productos como la tris-hidroxietyl etilendiamina (THEED) se generan a partir de reacciones de DEA con CO<sub>2</sub>.
- ❖ Piperazinas. Productos como la bis-hidroxietyl piperazina (bis HEP), se generan a partir de reacciones de DEA con CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S.
- ❖ MEA. En presencia de ciertos intermediarios es posibles degradar la DEA a aminas más simples como la MEA. Es importante monitorear la concentración de MEA en el sistema de recirculación debido al riesgo asociado de fracturas por corrosión por esfuerzo.
- ❖ Bicina. La bis-hidroxietyl glicina (bicina) es un producto de degradación de la DEA y se considera muy corrosiva.



**Figura 12. Velocidad de corrosión de soluciones de amina**

## Aminas Alifáticas

### Definición

Las aminas alifáticas se forman cuando uno o más átomos de hidrógeno del amoníaco (NH<sub>3</sub>) son sustituidos por uno, dos o tres radicales alquil o alcanol. Las aminas alifáticas inferiores son gases como el amoníaco y perfectamente solubles en agua, pero los homólogos superiores son insolubles en agua.

Todas las aminas alifáticas son básicas disoluciones y forman sales, siendo estas últimas sólidos no volátiles, inodoros y perfectamente solubles en agua. En función del número de hidrógenos sustituidos, las aminas pueden ser primarias (NH<sub>2</sub>R), secundarias (NHR<sub>2</sub>) o terciarias (NR<sub>3</sub>) (OIT, 2001).

## Usos

Las aminas alifáticas se emplean en las industrias química, farmacéutica, de caucho, plásticos, colorantes, tejidos, cosméticos y metales. Sirven como productos químicos intermedios, disolventes, aceleradores del caucho, catalizadores, emulsionantes, lubricantes sintéticos para cuchillas, inhibidores de la corrosión y agentes de flotación. Muchas de ellas se emplean en la fabricación de herbicidas, pesticidas y colorantes (OIT, 2001).

- En la industria fotográfica, la trietilamina y la metilamina se utilizan como aceleradores para reveladores. La dietilamina se utiliza como inhibidor de la corrosión en las industrias metalúrgicas y como disolvente en la industria del petróleo.
- En las industrias de curtidos y cuero, la hexametilentetramina se utiliza como conservante de curtidos; la metilamina, la etanolamina y la diisopropanolamina son agentes reblandecedores de pieles y cuero.
- El 2-dimetilaminoetanol sirve para controlar la acidez del agua de las calderas. La trietanolamina, la isopropanolamina, la ciclohexilamina y la dicitclohexilamina se utilizan en jabones para limpieza en seco.
- La trietanolamina se emplea extensamente en la industria para la fabricación de tensoactivos, ceras, barnices, herbicidas y lubricantes para cuchillas. Asimismo se utiliza para recuperar el sulfuro de hidrógeno de gas natural y crudo de petróleo con grandes proporciones de azufre.
- La etanolamina extrae tanto el dióxido de carbono como el sulfuro de hidrógeno del gas natural. La etilamina actúa como estabilizante para látex de caucho y como producto intermedio de tintes, mientras que la butilamina es un pesticida y un líquido alcalino fuerte utilizado en las industrias del caucho, productos farmacéuticos y colorantes.
- La etilendiamina es otro líquido alcalino fuerte utilizado en la preparación de colorantes, aceleradores del caucho, fungicidas, ceras sintéticas, productos farmacéuticos, resinas, insecticidas y agentes humectantes para asfaltos.
- La dimetilamina y la isobutanolamina se utilizan en la industria del caucho como aceleradores de la vulcanización. La dimetilamina se usa también en la industria de curtidos y en la fabricación de jabones detergentes. La etilamina es un compuesto importante empleado en las industrias de papel, tejidos, petróleo, lacas y barnices, cosméticos y fotografía.
- La **dietanolamina** es un agente depurante de gases, un producto químico intermedio y un emulsionante de productos agroquímicos, cosméticos y farmacéuticos. Otros agentes emulsionantes muy utilizados son la isobutanolamina, la isopropanolamina y la ciclohexilamina.

## Riesgos

Las aminas son bases que forman soluciones fuertemente alcalinas, por lo que pueden resultar dañinas (tabla 10) si salpican los ojos o si se ponen en contacto con la piel. Sin embargo, carecen de propiedades tóxicas específicas. Las aminas alifáticas inferiores son constituyentes normales de los tejidos corporales, estando presentes en un gran número de alimentos, particularmente el pescado, al que dan su olor característico (OIT, 2001). Una preocupación actual es la posibilidad de que algunas aminas alifáticas puedan reaccionar con nitratos o nitritos in vivo para formar compuestos nitrosos, muchos de los cuales son cancerígenos potentes en animales.

**Tabla 10. Riesgos de las aminas alifáticas**

<b>AMINA</b>	<b>RIESGO ASOCIADO</b>
Alilamina	Sus vapores son muy irritantes. En animales se ha demostrado que afecta al corazón y al sistema circulatorio, con lesiones miocárdicas y vasculares. Parte de la toxicidad de la alilamina se atribuye a la formación de acroleína in vivo.
Butilamina	Produce efectos intensos en el ser humano. Es extremadamente irritante para los ojos y el tracto respiratorio. Afecta también al SNC y puede causar depresión e incluso inconsciencia. También se han descrito dolores torácicos y tos intensa. La butilamina se absorbe fácilmente a través de la piel y se metaboliza en seguida
ciclohexilamina	Uno de los principales efectos tóxicos de la ciclohexilamina es su acción irritante. Puede lesionar y sensibilizar la piel. La ciclohexilamina es un débil inductor de la metahemoglobina.
<b>Dietanolamina</b>	La DEA es irritante para la piel y mucosas. La exposición a esta sustancia puede provocar náuseas y vómitos
dimetilamina	Los vapores de dimetilamina son inflamables e irritantes. Las soluciones que forma son muy alcalinas
etanolamina	La etanolamina provoca una ligera irritación, pero no se asocia a efectos tóxicos importantes en el ser humano.
Etilamina	La etilamina puede provocar irritación ocular. Las personas expuestas a sus vapores pueden sufrir daños en la córnea.
Etilendiamina	La etilendiamina daña los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La exposición a sus vapores puede provocar reacciones de sensibilización.
Metilamina	La metilamina es una base más fuerte que el amoníaco, y sus vapores irritan los ojos y el tracto respiratorio. Se han descrito casos de sensibilización (bronquial). Provoca fatiga olfatoria.
Propilamina	El vapor de propilamina puede lesionar los ojos y el tracto respiratorio. Se han descrito alteraciones visuales transitorias.
Trietanolamina	La trietanolamina es poco tóxica para el ser humano y se añade habitualmente a muchos cosméticos y productos similares.

## **CAPITULO 3**

### **DEGRADACIÓN DE ALCANOLAMINAS**

La absorción de gases ácidos en soluciones alcalinas es un proceso industrial aplicado al endulzamiento de gas, utilizándose durante muchos años. Es importante en las industrias de absorción de gas reducir costos como: proporcionar aminas nuevas, reemplazando la amina perdida debido a evaporación o degradación química, reparando los daños por corrosión, problemas de operación, y también la regeneración de soluciones de alcanolaminas usadas (Daneshvar *et al.*, 2004; Khakdaman *et al.*, 2005). Las alcanolaminas de primera importancia incluyen: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA), diisopropanolamina (DIPA), y diglicolamina (DGA). Normalmente los procesos de amina son ciclos de absorción y desorción para permitir el uso del absorbente. Debido a la naturaleza del ciclo cerrado de estos procesos, los contaminantes no regenerables tienden a aumentar y pueden causar reducción en eficiencias y problemas operacionales (Abedinzadegan & Meisen, 1999).

#### **Naturaleza de los Contaminantes**

Los Contaminantes en las soluciones de amina pueden presentarse de varias fuentes y normalmente pueden existir en varias formas diferentes. Aunque un solo contaminante puede hacer necesario un cierto plan de acción, las soluciones que tratan los gases raramente contienen una o dos impurezas. En cambio, existen muchas impurezas diferentes en concentraciones variantes muchas de las cuales tienen algún efecto adverso en el proceso (Abedinzadegan *et al.*, 2001).

#### **Productos de Degradación de Aminas**

Aunque las reacciones gas ácido - amina son reversibles, también pueden ocurrir reacciones irreversibles, resultando en productos de degradación que no son recuperados fácilmente. Las aminas pueden ser degradadas a través de las siguientes rutas: (Abedinzadegan & Meisen, 1998):

1. Degradación térmica.
2. Degradación inducida por CO<sub>2</sub>.
3. Degradación causada por COS y CS<sub>2</sub>.
4. Degradación por monóxido del carbono.
5. Pérdida de amina a través de la formación sales estables al calor y la reacción de aminas con ácidos fuertes.
6. Oxidación.
7. Degradación de sulfuros y polisulfuros.



Se han dirigido extensos estudios para proporcionar la visión en la degradación de alcanolaminas causada por la presencia de dióxido de carbono, disulfuro de carbono, sulfuro de carbonilo y sus mezclas (Dawodu & Meisen, 1996). La degradación térmica de alcanolaminas también ha sido estudiada. Estudios anteriores han mostrado que la tasa de degradación (particularmente la degradación inducida por CO<sub>2</sub>) depende de la estructura química de las aminas y de las condiciones de operación de la planta. La presencia de oxígeno en las corrientes de gas ácido o en las soluciones de tratamiento puede causar degradación oxidativa y puede generar la producción de gases orgánicos. La presencia de algunas especies aniónicas y/o ácidos más fuertes (comparado con sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono) en la alimentación del gas crudo a la planta de amina, genera la formación de sales de amina que no son recuperables a través de las corrientes de procesos de desgasificación. Las sales de amina son llamadas sales estables al calor.

Las sales inorgánicas como cloruros, sulfatos y fosfatos se encuentran típicamente en la producción de aguas de enfriamiento. Los sulfatos, tiosulfatos y cianatos también pueden ser formados por la reacción entre O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S y ácido cianhídrico y H<sub>2</sub>S que son más prevalentes en los gases de refinería de petróleo (Abedinzadegan & Meisen, 1998). Reza & Trejo (2006) realizaron estudios para la degradación de alcanolaminas utilizando 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. El problema de degradación inducida por la presencia de sulfuros, polisulfuros y monóxido de carbono es un asunto que las refinerías de crudo y operadores de plantas de gas han estado tratando durante los últimos años. En las unidades FCC de refinerías de petróleo el CO formado durante la regeneración fluidizada de las unidades de cracking se traslada a las unidades de purificación de gas. El monóxido de carbono reacciona muy lentamente con la amina y forma compuestos formales. La degradación de aminas por sulfuros y polisulfuros en las refinerías de crudo y plantas de gas también es un asunto bastante nuevo para gerentes de planta. Algunos investigadores creen que la formación de compuesto de formil y la degradación de amina por sulfuros y polisulfuros puede interrelacionarse (Abedinzadegan & Meisen, 1998).

Las principales reacciones del ciclo biogeoquímico del azufre relacionadas con la actividad industrial son la reducción de sulfato a sulfuro, llevada a cabo por el metabolismo de las bacterias sulfatorreductoras, y la oxidación del sulfuro a tiosulfato, politionatos azufre y sulfato por las bacterias sulfuro-oxidantes. Estas reacciones se pueden manipular para el tratamiento de efluentes industriales con alto contenido de compuestos azufrados tales como las sosas gastadas (ricas en mercaptanos, sulfuro y sulfato) (Monroy, 2007).

## Estudios a Nivel Laboratorio para Degradación de Alcanolaminas

Las mezclas de aminas primarias o secundarias activas (dietanolamina, DEA) con aminas terciarias, (metildietanolamina, MDEA) son comúnmente usadas para la remoción de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) de mezclas de gases de refinerías así como de corrientes gaseosas (Fürhacker *et al.*, 2003). Los sistemas acuosos de amina para la recuperación de  $\text{CO}_2$  de corrientes gaseosas han sido estudiados por diferentes autores, con el énfasis principal en MDEA, o sales de aminoácidos y MDEA promovida con piperazina (Fürhacker *et al.*, 2003).

La MDEA es también un componente usado para la absorción y stripping de sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y para la remoción de sulfuro de carbonilo (COS) del gas en los procesos de endulzamiento de gas de refinerías. Las facilidades para la purificación del gas amargo usan el proceso de la absorción química por alcanolaminas para remover  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$  del gas crudo. Las alcanolaminas y sus soluciones acuosas absorben el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno a temperaturas más bajas y liberan los gases ácidos a temperaturas más altas. Este proceso permite la separación del dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno de gases amargos. Para combinar diferentes propiedades químicas, la MDEA es mezclada con otras sustancias químicas como piperazina. La MDEA selectivamente remueve el  $\text{H}_2\text{S}$  de corrientes de gas mientras que la piperazina actúa principalmente como un inhibidor de la corrosión y surfactante. La tasa de reacción de  $\text{CO}_2$  con MDEA es compensada a través de la adición de pequeñas cantidades de agentes promoventes como DEA o piperizina (Fürhacker *et al.*, 2003).

La biodegradación de alcanolaminas ha sido reportada por varios investigadores bajo condiciones de laboratorio utilizando biopelículas. El estudio de la biopelícula fue realizado con la adición de nutrientes y control de humedad llevando al máximo la degradación. Las concentraciones altas de alcanolaminas han sido reportadas para dilución y remoción rápida de cualquier contaminante de alcanolaminas vía aguas subterráneas en donde es probablemente mínima. No existen reportes de tasas de degradación para las alcanolaminas en condiciones de campo (Hawthorne *et al.*, 2005).

Todas las muestras de suelo y aguas fueron inmediatamente enfriadas con hielo y se enviaron al laboratorio donde fueron almacenadas en la oscuridad a  $4\text{ }^\circ\text{C}$  por un máximo de 14 días antes del análisis. Las muestras de suelos fueron tamizadas a menos de 6 mm y colocadas en frascos nuevos de vidrio prelimpiados con tapas de Teflón. Las muestras de agua subterránea fueron enviadas y almacenadas en la oscuridad en los nuevos frascos prelimpiados de 40 ml con tapas de Teflón después de ajustar el pH a menos de 3 con ácido clorhídrico para inhibir la degradación bacteriana de las alcanolaminas. Los campos blancos fueron preparados usando agua destilada desionizada (Hawthorne *et al.*, 2005).

Durante los procesos de endulzamiento de gas de contaminantes no recuperables, las aminas gastadas tienden a acumularse en el sistema y puede causar reducciones en la eficiencia y problemas operacionales debido al cierre natural del sistema. Existen básicamente cuatro tipos de acción de remediación: (i) purgar parcialmente la solución contaminada y reemplazarla con aminas frescas; (ii) reemplazar el volumen entero de la solución contaminada; (iii) inyectar solución cáustica para liberar los enlaces de aminas como sales termoestables y algunos productos de degradación de CO<sub>2</sub> inducidos; (iv) recuperar las soluciones.

Por lo tanto, las aguas residuales de las unidades endulzadoras de gas frecuentemente llegan contaminadas con soluciones de amina crudas, productos de degradación de aminas, sales termoestables, hidrocarburos y partículas pesadas (Fürhacker *et al.*, 2003). La biodegradación de TEA se ha evaluado previamente usando la demanda biológica de oxígeno (DBO<sub>5</sub>) como prueba de investigación y varias pruebas de biodegradabilidad. Se reportaron valores de DBO<sub>5</sub> equivalentes a 5 y 28% de la demanda teórica de oxígeno (DTeO) para TEA usando inóculos aclimatados y no aclimatados respectivamente. También se reportó sólo 6.8% de la DTeO consumida después de 20 días de incubación en una prueba estándar de DBO<sub>5</sub> usando inóculos diluidos de agua residual y 2.5 mg/L de TEA.

Opuestamente, se reportó el 66% de DTeO consumida después de 20 días en una prueba de DBO<sub>5</sub> similar a la prueba de biodegradabilidad, que típicamente emplea concentraciones más altas de microorganismos que la prueba de DBO ya que ha demostrado la degradación de TEA más extensa y rápida. Por otra parte se reportó el 89% de remoción de 1.000 mg/L en la demanda química de oxígeno (DQO) como TEA después de 14 días en las reacciones que contienen 1.000 mg/L de lodos activados sólidos no aclimatados. Pruebas Bajo condiciones semejantes reportaron un 82% de remoción del compuesto después de sólo 8 días (West & Gonsior, 1996).

La variabilidad en las pruebas de biodegradabilidad reportadas indica que la fuente de inóculos y/o aclimatación microbiana puede ser los factores claves que influyen la biodegradación de TEA. Aunque los resultados de algunas de esas pruebas podrían clasificar a la TEA como “rápidamente biodegradable” por criterios actuales de pruebas de OECD (1993), es difícil derivar las tasas actuales para biodegradación en el ambiente con pruebas de biodegradación que usan aguas residuales inoculadas. Adicionalmente, estas pruebas emplean medidas indirectas de biodegradación (consumo de O<sub>2</sub>, producción CO<sub>2</sub>, o remoción de carbono orgánico disuelto (COD) que no permiten la medida exacta de la formación de productos intermediarios y procesos de remoción abióticos. Los estudios presentes fueron diseñados con la intención de determinar las tasas de mineralización y biodegradación primarias, que pueden ser aplicadas a una variedad de compartimientos ambientales (West & Gonsior, 1996).

Las alcanolaminas y los glicoles han sido comercialmente utilizados por décadas. La utilización de ambas sustancias, la optimización y modificación de los procesos de endulzamiento han resultado en una composición diversa de mezclas de alcanolaminas y glicol para usos específicos. La introducción no intencionada de etanolamina, etileno glicol y trietileno glicol dentro del subsuelo y aguas subterráneas es un peligro potencial para el ambiente.

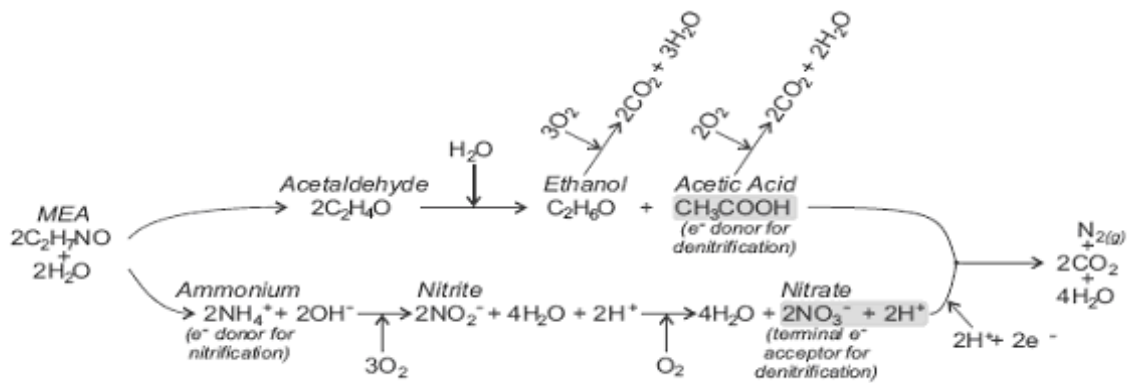
Después de su liberación, las alcanolaminas y los glicoles pueden emigrar hacia el subsuelo y el agua subterránea. La alta densidad y la alta solubilidad en agua de estas especies influyen en su destino y transporte en el subsuelo y el agua subterránea (Mrklas *et al.*, 2004). La combinación de propiedades químicas y estructuras inherentes a esas especies hacen a las alcanolaminas y glicoles fácilmente biodegradables. Sin embargo el comportamiento de alcanolaminas a concentraciones superiores de 3000 mg/L en la presencia de altos niveles de productos de descomposición aerobios y anaerobios (por ejemplo amonio, acetato y etanol) no es bien entendido, especialmente en aplicaciones ambientales. De hecho, investigaciones sobre el destino y transporte in situ de las alcanolaminas, glicoles y productos de degradación han sido complicadas por sus propiedades geológicas e hidrogeológicas complejas. Adicionalmente fue demostrado que a concentraciones de MEA superiores de 1500 mg/kg la biodegradación in situ es inhibida (Mrklas *et al.*, 2004).

Este estudio valora la biodegradabilidad de MEA, MEG y TEG con bioreactores a escala de laboratorio. Los productos de descomposición de la biodegradación de MEA, MEG y TEG son etanol, ácido acético y amonio. El etanol y el ácido acético pueden ser degradados vía el ciclo de los ácidos tricarbónicos (aerobio) o por metanogénesis (anaerobio). El amonio es degradado por nitrificación y desnitrificación usando condiciones de cambio (condiciones aerobias seguidas de anaerobias) y adición de una fuente de carbono (Mrklas *et al.*, 2004).

### **Rutas de Degradación de Alcanolaminas**

La biodegradabilidad de MEA no es sorprendente ya que ésta es un producto biológico común. La habilidad de los microorganismos para degradar etanolamina ha sido estudiada en muchas bacterias donde han sido sugeridas diferentes rutas metabólicas. La etanolamina en suelo es biodegradada por un proceso que envuelve la hidrólisis del amonio a acetaldehído (figura 13).

Bajo condiciones aerobias el amonio puede ser oxidado a nitrito y después nitrato. El acetaldehído en una reacción de hidrólisis, se degrada a etanol y ácido acético. En condiciones aerobias, el ácido acético y el etanol son consumidos por las bacterias. Por otra parte, el ácido acético es mostrado como un donador de electrones para desnitrificación del nitrato, sin embargo el etanol u otra fuente de carbono orgánico puede actuar también como un donador de electrones (Ndegwa, *et al.*, 2004):



**Figura 13. Biodegradación de monoetanolamina (MEA) en suelo**

La evolución de MEA, MEG y TEG y sus productos de descomposición, amonio, ácido acético y etanol es discutida con respecto a las implicaciones para la degradación aerobia y anaerobia in situ en una planta de gas (tabla 11). Los indicadores tales como la conductividad eléctrica y pH pueden participar en el monitoreo de la degradación. Se pueden explicar los caminos de la degradación aerobia y anaerobia en experimentos de fase de mezcla en laboratorio, donde podrían participar en la comprensión de procesos in-situ y ayudar en el diseño de condiciones óptimas de degradación para regímenes de remediación (Mrklas *et al.*, 2004).

**Tabla 11. Rutas de degradación de MEA, MEG Y TEG**

Condición	MEA	MEG, TEG	RUTA
Aerobia	Ácido Acético etanol y amonio	Ácido Acético etanol	Ciclo de los ácidos tricarboxílicos Nitrificación
Anaerobia	Ácido Acético etanol y amonio	Ácido Acético etanol	Acumulación de metanogénesis
Anóxico	MEA	MEG, TEG	Sorción

Aunque la degradación microbiológica aerobia de etanolaminas y la enzima B12 (anaerobio) dependen de la afinidad de etanolamina, se han realizado investigaciones a detalle, como por ejemplo acerca de la fermentación anaerobia de TEA y DEA. En 1994 Frings *et al.*, (Tomado de Speranza, 2006) reportó que una bacteria homoacetanogénica aislada de lodos de desecho (*Acetobacterium sp., strain LuTria3*) fue disponible para fermentar trietanolamina a acetato y amonio. Dichos trabajos presentan evidencia de que las 3 etanolaminas (TEA, DEA y EA) son procesadas por la bacteria *Lutria3* para conseguir acetato de acuerdo al mecanismo centrado en la migración del grupo R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>N paso por paso (Speranza, *et al.*, 2006).

## CAPITULO 4 LODOS ACTIVADOS

El proceso de lodos activados es el proceso biológico mas usado para tratamiento de aguas residuales domésticas e industriales (Nihoglu *et al.*, 2005). Este proceso fue desarrollado en Inglaterra en 1914 por Arden & Lockett (De Simone, 1995) y su nombre proviene de la producción de una masa activa de microorganismos capaz de estabilizar un residuo por vía aerobia. La función básica de los procesos de tratamiento de aguas residuales biológicos es convertir compuestos orgánicos a dióxido de carbono, agua y nuevas células bacterianas. Las células son separadas del agua clarificada y dispuestas en una forma concentrada llamadas exceso de lodo. Asumiendo que los lodos activados tiene un coeficiente de rendimiento celular ( $Y$ ) de 0.5 mg en peso seco por  $DBO_5$ , 1 kg de  $DBO_5$  removido generará 0.5 exceso de lodo seco (Liu, 2003). En la actualidad existen muchas versiones del proceso original, pero son todas fundamentalmente iguales (Metcalf & Eddy, 1996; Macías, 2005). Este tipo de proceso se utiliza en las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales mostrado en la figura 14:



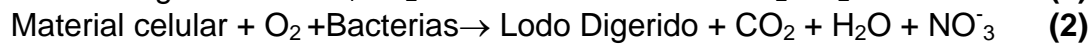
**Figura 14. Planta de tratamiento de aguas residuales**

Una planta de lodos activados es un sistema de mezcla completa. Su nombre proviene de la producción de una masa activada de microorganismos capaz de estabilizar un residuo en medio aerobio. Este método está provisto de un sistema de recirculación y eliminación de lodos. El ambiente aerobio en el reactor se consigue mediante el uso de aireadores mecánicos, que también sirven para mantener el líquido en estado de mezcla completa (Méndez *et al.*, 2004). El tratamiento biológico consiste en un cultivo heterogéneo de microorganismos que degradan (metabolizan) material orgánico de una determinada agua residual. Típicamente la biomasa que se desarrolla está compuesta de aproximadamente 95 % bacterias y 5% de organismos superiores (protozoarios, rotíferos e invertebrados superiores).

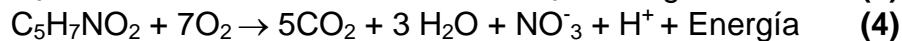
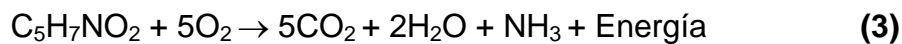
La predominancia de especies de microorganismos está determinada por las características del agua residual (influyente), de las condiciones ambientales, del diseño del proceso y del modo de operación de la planta (Macías, 2005). Remueven del 18 al 90% de DQO, mas del 90% de DBO<sub>5</sub>, y 90% de amoniaco. Los problemas que se encuentran generalmente es la precipitación de hierro y carbonatos, producción excesiva de lodos (0.6 Kg. De lodo seco / Kg. DBO removida) y un decremento de la eficiencia durante periodo invernal (Keenan *et al.*, 1984). En los sistemas de tratamiento biológico, el componente biótico está representado por organismos descomponedores (bacterias y hongos), que utilizan el material biodegradable, así como por consumidores (protozoarios y pequeños metazoarios), los cuales se alimentan del material celular disperso y que, además de definir un equilibrio dinámico en el proceso, son responsables de un efluente altamente clarificado, lo que se traduce en aceptabilidad del tratamiento (Henry *et al.*, 2001).

### Descripción del Proceso

El proceso de digestión aerobia consiste de dos pasos; la oxidación directa de la materia biodegradable, y la respiración endógena cuando el material celular es oxidado. Este proceso puede ser ilustrado en las siguientes ecuaciones (Ros & Zupancic, 2002):



La ecuación **(1)** describe la oxidación de la materia orgánica para la materia celular. Este material celular es sucesivamente oxidado para la digestión del lodo. El proceso descrito en la ecuación **(2)** es típico del proceso de lodos activados y es la reacción predominante en los sistemas aerobios (Macías, 2005). Usando la fórmula típica C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> que representa la masa celular de un microorganismo, la estequiometría del proceso aerobio puede ser representada por las siguientes ecuaciones:



La ecuación **(3)** representa un sistema que inhibe la nitrificación; donde el nitrógeno aparece en forma de amoniaco. Un sistema en el cual la nitrificación ocurre es representado en la ecuación **(4)** (Macías, 2005). Este tipo de proceso se divide en dos fases: la aireación y la decantación secundaria de los lodos. En la primera fase, el agua residual es introducida al tanque de aireación, el cual contiene la población microbiana; el aire es suministrado a través de aireadores que cumplen la función de mantener un nivel mínimo de oxígeno para la respiración microbiana en el medio y de mantener los flóculos microbianos en un estado continuo de suspensión agitada, asegurando de esa manera el contacto máximo entre la superficie de los flóculos y el agua residual.

La mezcla no solo es importante para asegurar una adecuada alimentación, sino también para mejorar la transferencia de masa a través de un alto gradiente de concentración de oxígeno y para apoyar la difusión de productos metabólicos desde el centro de los flóculos. Cuando el agua residual entra al tanque de aireación, desplaza el licor mezclado hacia el clarificador.

En esta segunda fase, la biomasa floculenta decanta rápidamente de la suspensión, formando lodos espesados y dejando el efluente completamente libre de sólidos, el cual es descargado subsecuentemente como efluente final. La mayor parte de los lodos espesados es retornada al tanque de aireación, donde actúa como inóculo de microorganismos, asegurando una concentración suficiente y adecuada para la oxidación del agua residual. Existen numerosos tipos de microorganismos.

La eficiencia de estos sistemas para degradar compuestos orgánicos y remover nutrientes no solo depende de la respuesta de los microorganismos a las condiciones ambientales sino también del total de la población microbiana y la estructura de la comunidad microbiana a la estructura del sistema (Zubair *et al.*, 2007).

### **Factores que Influyen en el Proceso**

Existe una variedad de factores que influyen en el metabolismo aerobio, siendo los más importantes en la práctica: la temperatura, el pH, la concentración de oxígeno disuelto y la composición de sustrato (Schleenstein, 2002):

#### **Temperatura**

Un proceso biológico, depende de la temperatura en que éste se desarrolla. Además actúa sobre la velocidad de transferencia de gases, la concentración máxima de equilibrio de oxígeno disuelto y las características de sedimentación de los flóculos, debido a la influencia sobre la viscosidad del agua (Ronzano & Dapena, 1995).

#### **pH**

El pH óptimo del licor mezclado para un adecuado funcionamiento está comprendido entre 6,5 y 8,5. El índice de recirculación de lodo (IRL) que entra al sistema de lodos activados es diluido con los contenidos del tanque de aireación y neutralizado por el CO<sub>2</sub> producido por la respiración microbiana. El bicarbonato resultante presenta buena capacidad de buffer alrededor de pH 8,0 y en el caso de su mantenimiento este pH no variará aun bajo suministro de efluentes ácidos o básicos (Eckenfelder & Ford, 1989).



## Concentración de Oxígeno Disuelto

Dentro de las propiedades de transferencia de masa, el oxígeno es fundamental y generalmente la etapa controlante de la velocidad del proceso. Desde del punto de vista ingenieril, determinar la capacidad de aireación de un equipo es fundamental para su funcionamiento y para la optimización de costos, siendo imprescindible la determinación de factores asociados a la aireación (Ramalho, 1993). Generalmente se intenta garantizar una concentración límite de oxígeno de 2 mg/L, la cual puede ser mayor, dependiendo de la carga másica aplicada (Ronzano & Dapena, 1995).

## Composición de Sustrato y Equilibrio Nutricional

La actividad biológica de los lodos y sus propiedades con respecto a la decantación, son afectadas por la composición del agua residual. En sistemas convencionales de lodos activados se requiere una tasa de DBO<sub>5</sub>:N:P de 100:5:1 para mantener el balance de nutrientes óptimo para la actividad heterotrófica de los microorganismos (Gray, 1990). Se considera un agua desequilibrada cuando esta tasa no es alcanzada (Ronzano *et. al.*, 1995).

Las aguas residuales con contenidos orgánicos fácilmente degradables y disueltos presentan altos porcentajes de hidrocarburos de bajo peso molecular, azúcares y ácidos orgánicos.

La tabla 12 presenta una estadística que relaciona el origen de las aguas residuales con el índice volumétrico de lodos (IVL) observado y los microorganismos predominantes durante acontecimientos de Bulking:

**Tabla 12. IVL y microorganismos predominantes observados para distintas aguas residuales**

ORIGEN	IVL de 50%	IVL de 84%	Microorganismos Predominantes
Aguas residuales domésticas	103	148	021N, M. <i>parvicella</i> , 0041
Destilería	103	191	021N, 0041, N. <i>limicola</i>
Industria Cervecera	169	283	<i>S. natans</i> , 021N, 1701
Industria del Papel	265	613	0041, 021N, actinomicetos

## Microorganismos Indicadores

La observación microscópica de lodos es un buen indicador para conocer el estado y el funcionamiento de las plantas de tratamiento por lodos activados. Los microorganismos de las aguas y los suelos son los mismos que actúan en las plantas de tratamiento biológicas, constituyendo lo que se denomina lodos biológicos o lodos activados. Los principales microorganismos que se encuentran en los tratamientos biológicos son: bacterias, protozoos, hongos, algas, rotíferos, nematodos, pequeños Invertebrados inferiores (Vilaseca, 2001; Reyes-Luz, 2006.).

Los microorganismos que intervienen en la degradación son aquellos que ejercen una cierta acción sobre los contaminantes del agua residual a tratar, dependiendo de varios factores que favorecen unas u otras especies. Entre estos factores, cabe destacar:

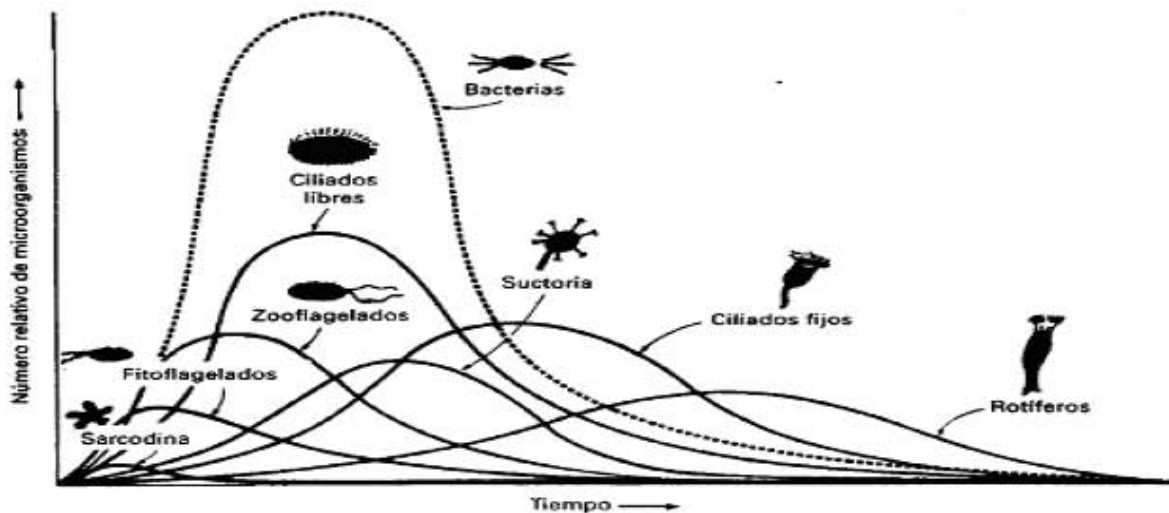
- La composición del agua residual (contenido en materia orgánica, temperatura, sales, etc.).
- Las características de la planta y su dimensionamiento (tipo de tratamiento, tiempo de retención, aireación, tratamiento aerobio o anaerobio, etc.).
- Las características climáticas.
- La estacionalidad de los efluentes y volúmenes.

De todo ello dependerá el que existan unos u otros tipos de microorganismos.

Los principales microorganismos que se encuentran en los tratamientos biológicos son:

- Bacterias
- Protozoos
- Hongos
- Algas
- Rotíferos
- Nematodos
- Pequeños Invertebrados inferiores

Las bacterias, hongos y algunos protozoos flagelados son microorganismos descomponedores. Los protozoos y metazoos (rotíferos y nematodos) son microorganismos consumidores (Vilaseca, 2001). También se reporta con frecuencia, la presencia de *Nitrosomonas* y *Nitrobacter*, que participan en la oxidación de los compuestos con nitrógeno, de amonio a nitrito y de nitrito a nitrato (Metcalf & Eddy, 2003).



**Figura 15. Crecimiento de microorganismos con respecto al tiempo**

La literatura explica el crecimiento cíclico de cada uno de los principales tipos de microorganismos que participan en el proceso de tratamiento, como se muestra en la figura 15, que representa una curva de crecimiento masa-tiempo. La posición y la curva de crecimiento en el proceso en función del tiempo, depende del sustrato y nutriente disponible y de factores ambientales, tales como temperatura y pH (Metcalf & Eddy, 2003). Los microorganismos cumplen entonces dos funciones, una degradativa metabolizando la materia orgánica presente en el efluente a tratar y otra constructiva en el sentido de otorgarle la estructura a los flóculos, los cuales son separados por gravedad del agua tratada en el sedimentador secundario (Di Marzio, 2004).

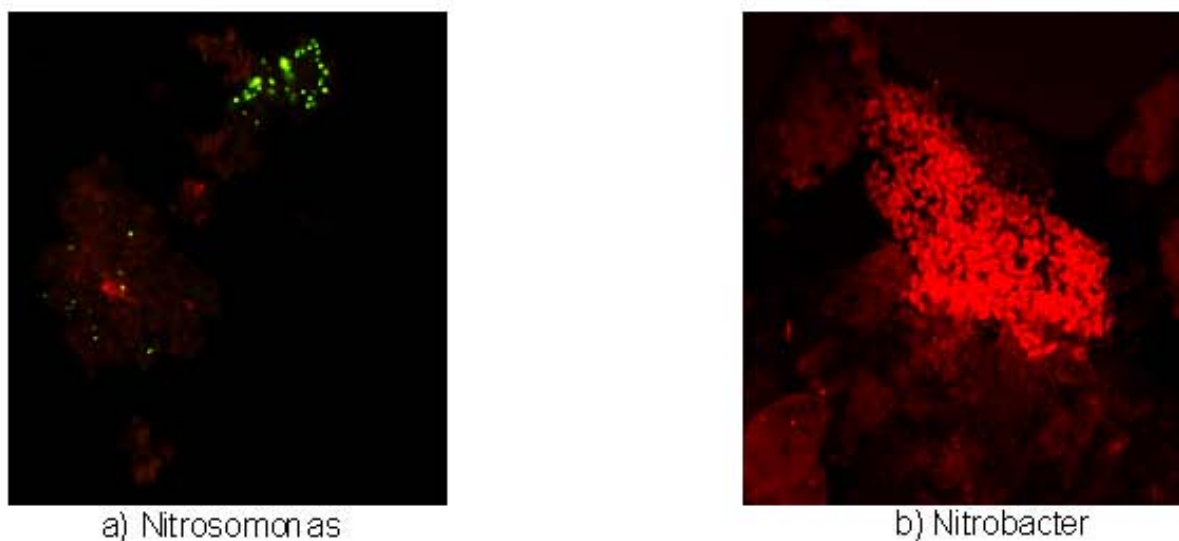
### **Nitrificación**

La nitrificación biológica acoplada a la desnitrificación es el proceso mas versátil y comúnmente usado en las tecnologías para tratar aguas residuales nitrogenadas (Geets *et al.*, 2007; Kindaichi *et al.*, 2004; Plósz, 2007). Es una de las actividades esenciales en la naturaleza y en los ambientes hechos por el hombre (Sorokin & Kuenen, 2005). Consiste en la oxidación aerobia para reducir compuestos nitrogenados (amonio y nitrito) por la acción de microorganismos autotróficos que obtienen su energía de esas reacciones (Jeison, 2005; Kowalchuk & Stephen, 2007). Es un proceso aerobio realizado por microorganismos Gram-negativos litoautotróficos que pertenecen a la familia de las bacterias *Nitrobacteriaceae*, no son esporulados y pueden ser esféricos, bacilares o espirales (figura 18). Los cultivos nitrificantes generalmente tienden a formar estructuras denominadas flóculos, cuya estabilidad depende de la formación de sustancias exopoliméricas. Las distintas capacidades de las bacterias nitrificantes para degradar compuestos recalcitrantes ha sido reportada por muchos estudios para varios compuestos como son: aromáticos xenobióticos por ejemplo anisol, anilina y naftaleno (Eichhorn, 2005). La baja tasa de crecimiento característica de los microorganismos nitrificantes, interfiere con otras funciones del tratamiento de aguas residuales municipales e incrementa los costos de tratamiento.

El proceso requiere largos tiempo de retención de sólidos (TRC), requiere tanques mucho más grandes de los que deberían ser necesarios solo para oxidación de carbono, ello incrementa los costos de construcción. También un largo TRC puede causar crecimiento excesivo de microorganismos indeseables como *Microthrix parvicella*, un microorganismo filamentosos que es comúnmente observado en plantas de remoción de nutrientes (BNR) con altos TRC. (Smith & Oerther, 2006).

El proceso respiratorio nitrificante se lleva a cabo en dos etapas:

1) Oxidación de amonio a nitrito y 2) Oxidación de nitrito a nitrato. En cada una de ellas participan microorganismos de géneros diferentes (Figura 16), es decir, no se han identificado microorganismos que puedan convertir directamente el amonio a nitrato.



**Figura 16. Bacterias nitrificantes**

La figura 16 muestra el patrón de etiquetado típico observado con la punta de prueba de Nitrosomonas (inciso a, izquierda) y también son observados con la punta de prueba de Nitrobacter (inciso b, derecha). Durante la nitrificación la bacteria oxidante de amonio convierte el amonio a nitrito, que después es oxidado a nitrato por la bacteria oxidante de nitrito (Daims *et al.*, 2006).

La oxidación del amonio se realiza por bacterias de los géneros *Nitrosomonas* y *Nitrosolobus*, entre otros (Pérez-Cañestro, 2001). No se conoce ningún quimiolitótrofo que lleve a cabo la oxidación completa desde amonio hasta nitrato; por ello, la nitrificación en la naturaleza resulta de la acción secuencial de dos grupos separados de organismos, las bacterias oxidantes de amoníaco o nitrosificantes (figura 17) y las bacterias oxidantes de nitritos, las verdaderas bacterias nitrificantes (productoras de nitrato) (figura 18) (Brock, 2004).

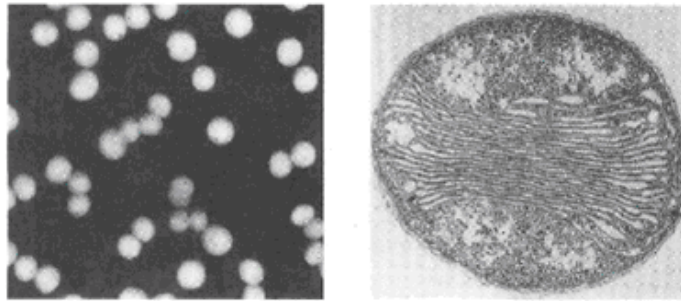


Figura 17. Micrografía de contraste de fases (izquierda) y electrónica (Derecha) de la bacteria nitrificante *Nitrosococcus oceanii*. Diámetro celular de 2  $\mu\text{m}$

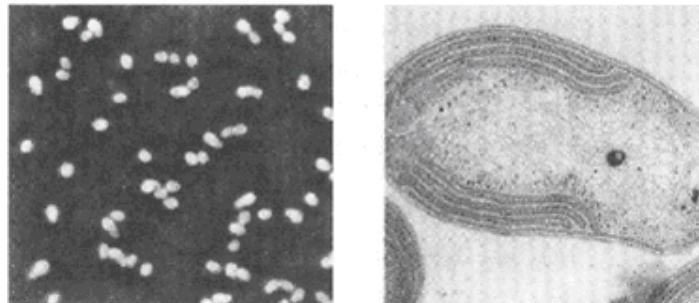


Figura 18. Micrografía de contraste de fases (izquierda) y electrónica (Derecha) de la bacteria nitrificante *Nitrobacter winogradskyi*. Diámetro celular de 0.7  $\mu\text{m}$

Las bacterias nitrificantes, productoras de nitroso, tienen géneros con el prefijo Nitroso, mientras que las nitrificantes van precedidas, por lo general, del prefijo Nitro; Nitrosomonas y Nitrobacter son los géneros principales (Tabla 13) (Brock, 2004).

Tabla 13. Características de las bacterias nitrificantes

Características	Género	Grupo Filogenético <sup>a</sup>	DNA (GC mol %)	Hábitat
<b>Oxidán Amonio</b>				
Gram negativas, bacilos cortos o largos, móviles por flagelos polares o inmóviles y sistema membranoso periférico.	<i>Nitrosomonas</i>	Beta	45-53	suelos, aguas residuales, agua dulce
Cocos grandes móviles con membranas periféricas o vesiculares	<i>Nitrosococcus</i>	Gamma	49-50	agua dulce y de mar

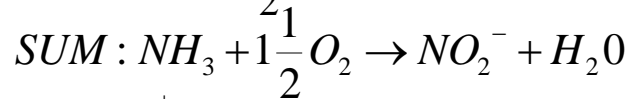
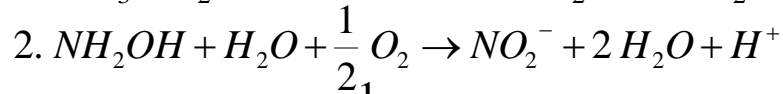
**Tabla 13. Características de las bacterias nitrificantes (Cont...)**

Espirales móviles (flagelos periféricos) sin membranas aparentes	<i>Nitrosospira</i>	Beta	54	Suelo
Pleomórficas, lobuladas, células compartimentalizadas, móviles por flagelos peritricos	<i>Nitrosolobus</i>	Beta	54	Suelo
Bacilos incurvados	<i>Nitrosovibrio</i>	-	54	suelo
<b>Oxidán Nitrito</b>				
Bacilos cortos se dividen por gemación ocasionalmente móviles (un flagelo subterminal) y un sistema de membranas en un extremo	<i>Nitrobacter</i>	Alfa	59-62	Suelo, agua dulce y de mar
Bacilos largos inmóviles y sistema de membrana no aparente	<i>Nitrospina</i>	Delta	58	Agua de mar
Cocos grandes (uno o dos flagelos subterminales) con membranas tubulares dispuestas aleatoriamente	<i>Nitrococcus</i>	Gamma	61	Agua de mar
Células helicoidales o vibriodes, inmóviles y sin membranas internas	<i>Nitrospira</i>	Grupo Nitrospira	50	Agua de mar y suelo
a= filogenéticamente todas las <i>Nitrobacterias</i> examinadas a la fecha son <i>Proteobacterias</i> , excepto <i>Nitrospira</i> que constituye su propio linaje filogenético				

Históricamente las bacterias nitrificantes fueron los primeros organismos en los que se demostró la quimiolitotrofia; Winogradsky demostró que eran capaces de producir materia orgánica y masa celular cuando se les suplementaba con CO<sub>2</sub> como única fuente de carbono (Brock, 2004).

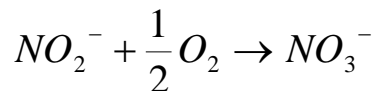
Muchas especies de bacterias nitrificantes poseen un sistema membranoso interno verdaderamente sofisticado y complejo, semejante al que se encuentra en sus parientes filogenéticos, las bacterias rojas fototróficas y las bacterias oxidantes de metano (metanotróficas). En las membranas se ubica la enzima clave de la oxidación del amoníaco, amoníaco monooxigenasa, que oxida el NH<sub>3</sub> hasta hidroxilamina; este último es oxidado a nitrito NO<sub>2</sub><sup>-</sup> por las bacterias nitrosificantes. El NO<sub>2</sub><sup>-</sup> generado en esta reacción es oxidado hasta nitrato NO<sub>3</sub><sup>-</sup> por las bacterias nitrificantes (Brock, 2004):

### Bacterias Nitrosificantes



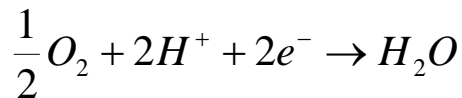
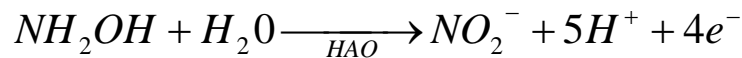
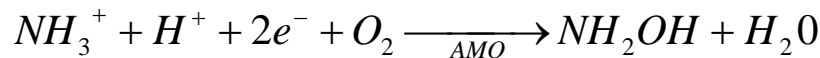
$$\Delta G^{0l} = -275 \text{kJ} / \text{reacción}$$

### Bacterias Nitrificantes



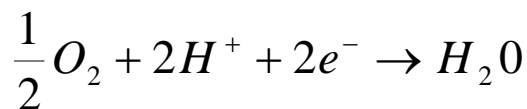
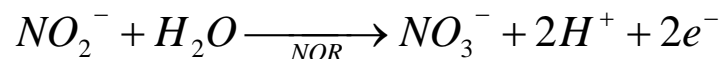
$$\Delta G^{0l} = -74.1 \text{kJ} / \text{reacción}$$

En un primer paso, la enzima amonio mono-oxigenasa (AMO) transforma al amonio en hidroxilamina, que posteriormente se convierte en nitrito, mediante la hidroxilamina óxido reductasa, HAO (Hooper *et al.*, 1997; Kroneck *et al.*, 1992; Kowalchuk & Stephen, 2007):



Durante esta etapa ocurre el mayor consumo de oxígeno (4.33 mg O<sub>2</sub> / mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> oxidado), además de que se generan iones hidrógeno, provocando un descenso del pH. La enzima AMO es membranal, mientras que la HAO se localiza en el periplasma.

La oxidación de la hidroxilamina aporta 4 electrones, único sitio reductor en donde se genera energía, lo que explica por qué estas bacterias tienen un rendimiento de crecimiento muy bajo (Gómez, 2000; Pérez -Cañestro, 2001). La oxidación del nitrito a nitrato la pueden realizar bacterias del género *Nitrobacter* y *Nitrosococcus*, por citar dos ejemplos, mediante la acción de la nitrito óxido-reductasa, NOR:



Los compuestos nitrogenados constituyen nutrientes clave para el crecimiento de los seres vivos así que el nitrógeno puede ser eliminado del agua si es asimilado por microorganismos, pero el manejo de la biomasa producida de este modo resulta en sí un problema. Por ello, los procesos biológicos no asimilativos, como la nitrificación y la desnitrificación, han constituido la forma más efectiva, sostenible y económicamente factible de eliminación de nitrógeno de las aguas residuales (Cervantes-Carrillo *et al.*, 2000).

Dichos compuestos sufren una serie de transformaciones como consecuencia de la acción de distintos organismos (Fernández-Alba *et al.*, 2005). Esta enzima es un complejo enzimático formado por el citocromo *c*, una quinona y una deshidrogenasa dependiente del NADH. Esta reacción implica la generación de un potencial redox de +430 mV el cual se emplea en la fosforilación oxidativa y para la reducción del NAD. De esta forma, el rendimiento celular es alrededor de 0.08 g células/g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> para las oxidantes de amonio y 0.05 g células/g N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> para las oxidantes de nitrito. Algunos de los factores ambientales que controlan la nitrificación y el crecimiento microbiano son la temperatura, el oxígeno y el pH.

La actividad incrementa con la temperatura de la reacción, y la nitrificación es muy limitada cuando la temperatura del agua residual está debajo de 10°C (WEF, 1998). El oxígeno parece ser la variable más importante en la nitrificación (Gómez, 2000; Kowalchuk & Stephen, 2007). Estas reacciones desprenden energía, que es utilizada por las bacterias para su crecimiento y mantenimiento celular. Las reacciones generan una demanda de oxígeno teórica neta de 4,3 mg O<sub>2</sub>/mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N adicional a la necesaria para la oxidación de la materia orgánica carbonosa. Así mismo, las reacciones generan una demanda de alcalinidad de 7,14 mg CaCO<sub>3</sub>/mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N eliminado.

Las bacterias nitrificantes se caracterizan por una baja tasa de crecimiento. Esto es debido a la poca energía obtenida con las oxidaciones del ión amonio y nitrito. Este lento crecimiento es un problema considerable para la nitrificación en las plantas de tratamiento biológico de aguas residuales. Tanto las Nitrosomonas como las Nitrobacter son bacterias autótrofas quimiosintéticas. Esto significa que obtienen la energía necesaria para sintetizar tejido celular mediante reacciones de oxidación-reducción, y que la fuente de carbono que utilizan para este fin es CO<sub>2</sub> (inorgánico) que tiene que ser reducido antes de pasar a formar parte de la biomasa celular (Barajas-López, 2002).

### **Factores que Controlan la Nitrificación**

Diferentes factores ambientales influyen sobre el proceso de nitrificación. Estos pueden afectar significativamente a la tasa de crecimiento de los microorganismos, que a su vez afecta el rendimiento de eliminación del amonio. Entre los principales factores que controlan la nitrificación se pueden destacar los siguientes (Barajas-López, 2002; Stare *et al.*, 2007):



## Temperatura

La nitrificación es un proceso que depende fuertemente de la temperatura. El proceso tiene lugar en un rango de temperaturas comprendido entre los 4 y 45°C, con un óptimo alrededor de 35°C para las Nitrosomonas, y de 35 a 42°C para las Nitrobacter. Los microorganismos nitrificantes son muy sensibles a cambios bruscos en la temperatura. En general, a mayor temperatura mayor grado de nitrificación.

## Concentración de Oxígeno Disuelto

Las bacterias nitrificantes son aerobias y necesitan oxígeno para sus funciones vitales. En un tratamiento de lodos activados para nitrificación hay que garantizar una concentración mínima de OD en el LM, que normalmente será mayor que la concentración de OD para un proceso de lodos activados donde únicamente se trata de oxidar materia orgánica.

Por lo tanto, las bacterias nitrificantes, al ser autótrofas, son más sensibles que las bacterias heterótrofas a bajas concentraciones de oxígeno (García & Fernández-Polanco, 1996). El proceso de nitrificación puede llevarse a cabo teóricamente sin problemas con valores de OD de 1 mg/L. Sin embargo, la práctica aconseja que los niveles de OD se encuentren arriba de 2 mg/L, ya que de este modo hay garantías de que el oxígeno llegue al interior de los flóculos formados por las bacterias.

## pH

El efecto del pH sobre el proceso biológico de la nitrificación es triple: 1. activación y desactivación de las bacterias nitrificantes, 2. nutricional, ligado a la alcalinidad del medio, 3. inhibición por sustancias cuya concentración esta en función del pH: amoníaco libre, ácido nitroso libre y metales pesados. La mayor tasa de nitrificación se produce en el intervalo  $7,2 \leq \text{pH} \leq 9,0$ . Si la alcalinidad presente en el medio no es suficiente para mantener este nivel, se tiene que corregir para asegurar la demanda requerida.

El proceso de nitrificación supone un consumo de alcalinidad; teóricamente se consumen 7,1 mg alcalinidad/mg amonio oxidado (alcalinidad expresada como mg  $\text{CaCO}_3$ ). El equilibrio del pH en el reactor donde se lleva a cabo el tratamiento depende de la cantidad de  $\text{CO}_2$  presente en el sistema. Sin embargo, es importante mencionar que las bacterias nitrificantes pueden llegar a aclimatarse a determinados valores de pH y conseguir rendimientos aceptables de eliminación de amonio a valores de pH que no están dentro del rango óptimo (Barajas-López, 2002; Campos *et al.*, 2007).

## Efecto de las Especies Inhibidoras

El proceso de nitrificación es susceptible de ser inhibido por un elevado número de sustancias. Entre ellas se encuentran la acetona, el cloroformo, el etanol, el fenol y la etilendiamina, entre otras. Este efecto inhibitorio puede hacer que las bacterias sigan creciendo y oxidando amonio, pero a menor velocidad, o incluso, puede llegar a producir la muerte de los microorganismos y detener totalmente la actividad. Sin embargo ciertos microorganismos nitrificantes pueden llegar a adaptarse a ciertos compuestos inhibidores, si éstos se encuentran constantemente en el agua residual afluyente.

## Relación $DBO_5$ / NTK

La mayor parte de los sistemas de tratamiento aerobio contienen microorganismos nitrificantes, siempre que las condiciones ambientales y de funcionamiento sean adecuadas, es decir, cuando el tiempo de retención celular y la temperatura sean elevados y cuando haya suficiente concentración de oxígeno disuelto en el reactor. Se debe conseguir que la biomasa nitrificante sea la fracción dominante del sistema (Barajas-López, 2002) cuando se necesite nitrificar.

Se ha observado experimentalmente que existe una correlación entre la capacidad nitrificadora de los procesos de lodos activados y el cociente  $DBO_5$  / NTK, de forma que a medida que aumenta esta relación disminuye la fracción de bacterias nitrificantes del medio y el proceso de nitrificación va perdiendo eficacia. A relaciones elevadas de  $DBO_5$  / NTK hay un exceso de materia orgánica y un descenso de compuestos nitrogenados, lo que favorece a los microorganismos heterótrofos, produciéndose un crecimiento elevado de estos en detrimento de los autótrofos. La tabla 14, presenta la fracción de microorganismos nitrificantes para distintos valores de dicha relación:

**Tabla 14. Influencia de la relación  $DBO_5$ /NTK en la nitrificación (García, 1997)**

$DBO_5$ /NTK	0.5	1	2	3	4	6	8
Fracción de nitrificantes	0.35	0.21	0.12	0.083	0.064	0.043	0.033

La fracción de bacterias nitrificantes presente en el sistema aumenta a valores bajos de la relación  $DBO_5$ /NTK. Por tanto, cuando el cociente es mayor de 5, el proceso puede considerarse como una combinación de procesos de oxidación de carbono y de nitrificación. Cuando el cociente es inferior de 0.5, el proceso puede considerarse como dedicado exclusivamente a la eliminación de nitrógeno.

## Concentración de Amonio y Nitrato

Anteriormente se ha indicado la existencia de una serie de compuestos que inhiben el proceso de nitrificación. Entre estos compuestos no se ha comentado que los microorganismos nitrificantes también son sensibles a ciertas formas nitrogenadas. El amoníaco libre ( $\text{NH}_3$ ) y el ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ) pueden inhibir tanto a los Nitrosomonas como a los Nitrobacter (Barajas-López, 2002; Campos *et al.*, 2007). Las concentraciones a partir de las cuales se produce la inhibición son las siguientes:

Amonio libre ( $\text{NH}_3$ ):

- Nitrosomonas: 10-150 mg/L
- Nitrobacter: 0,1-1,0 mg/L

Ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ )

Nitrosomonas y Nitrobacter 0,22-2,8 mg/L

## Desnitrificación

La desnitrificación es un proceso redox microbiano donde el nitrato es transformado hasta nitrógeno gas ( $\text{N}_2$ ). Los microorganismos con capacidades desnitrificantes pueden utilizar compuestos orgánicos o inorgánicos (por ejemplo hidrógeno o compuestos sulfurosos reducidos) como donadores de electrones. Los microorganismos con capacidades desnitrificantes heterotróficos son extensos y filogenéticamente diversos. En contraste, algunos microorganismos son capaces de cumplir la reducción de nitrato a  $\text{N}_2$  gas o la oxidación de compuestos sulfurosos reducidos a sulfatos. Entre las autótrofas obligadas (usan  $\text{CO}_2$  como fuente de carbono) solo dos especies crecen a pH neutro. Se han descrito *Thiobacillus denitrificans* y *Thiomicrospira denitrificans*. La desnitrificación heterotrófica (también llamada respiración de nitrato) es usualmente aplicada en el tratamiento de aguas residuales y otras tecnologías de tratamiento de aguas. (Fernández *et al.*, 2006). En contraste, la desnitrificación autotrófica hasta ahora no ha sido desarrollada en aplicaciones a gran escala. Las desventajas significantes de la desnitrificación autotrófica es: la habilidad para realizar remociones simultáneas de nitrato y compuestos sulfurosos reducidos (por ejemplo  $\text{H}_2\text{S}$ ) y el hecho que el proceso no requiere alimentación de sustratos orgánicos (por ejemplo metanol, glucosa) como fuente de carbono y energía, sugiere que el proceso podría ser atractivo para aplicaciones en la remoción de nitratos de aguas subterráneas (Wang & Qun, 2003) y en el tratamiento de contaminación por nitrógeno y sulfuros en efluentes pobres de materia orgánica (por ejemplo aguas residuales de petroquímicas) entre otras (Nugroho *et al.*, 2002; Reyes-Ávila *et al.*, 2004; Sierra-Álvarez *et al.*, 2005). Una vez que se ha oxidado el amonio a nitrato, este último puede ser reducido a  $\text{N}_2$  mediante la desnitrificación biológica. La desnitrificación es un proceso anóxico (similar al de los microorganismos de respiración aerobia) desarrollado por microorganismos heterotróficos que usan nitratos y nitritos como aceptadores finales de electrones.

La materia orgánica (donadora de electrones) es requerida durante la desnitrificación (Jeison, 2005). La reducción del nitrato hasta  $N_2$  sigue una serie de pasos que involucran la actividad de enzimas diferentes (Cervantes, 1998). Una parte significativa de las emisiones globales de  $N_2O$  puede ser atribuido a los procesos microbiológicos (figura 19) especialmente la nitrificación y desnitrificación (Talleca *et al.*, 2006).



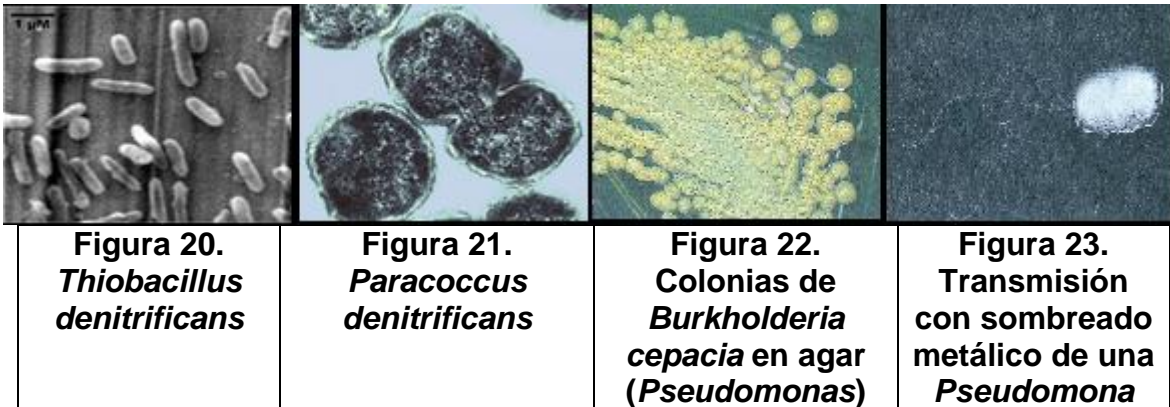
**Figura 19. Bacterias con capacidades desnitrificantes *Pseudomonas Sp***

Las bacterias con capacidades desnitrificantes exhiben una diversidad taxonómica alta, la mayoría de ellas de varias subclases de proteobacterias, otras de bacterias Gram-Positivas y algunas otras (Philippot, 2005). Los géneros desnitrificantes más citados incluyen, Alcaligenes, Paracoccus, Pseudomonas, *Thiobacillus* y *Thiosphaera*, entre otros. La mayoría de ellos son heterótrofos, pero algunos pueden crecer autotróficamente en hidrógeno y  $CO_2$ , o en compuestos sulfurados reducidos.

***Thiobacillus denitrificans*** (figura 20) es una bacteria quimiolitotrófica obligada caracterizada por haber sido distribuida extensamente con un repertorio metabólico inusual que es relevante a las preocupaciones ambientales. *T. denitrificans* son los más conocidos por su capacidad para acoplar la oxidación de los compuestos de sulfurados inorgánicos (tales como sulfuro y tiosulfato de hidrógeno) a la desnitrificación, aunque fue encontrado recientemente para acoplar la oxidación anaerobia de Fe (II) a la desnitrificación también. (Beller *et al.*, 2006) Entre los donantes inorgánicos de electrones que *T. denitrificans* puede utilizar son minerales pobremente solubles que contienen hierro reducido y/o azufre, como piritita ( $FeS_2$ ) y  $FeS$  (Beller *et al.*, 2006).

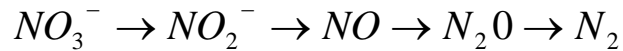
***Paracoccus denitrificans*** (figura 21) ha sido un organismo modelo para el estudio de desnitrificación. Las cuatro oxido-reductasas requeridas para las rutas de la desnitrificación han sido caracterizadas en *P. denitrificans*, con sus correspondientes estructuras, accesorios y reguladores de genes. Además de su interés intrínseco, la desnitrificación también representa una fuente de compuestos dañinos a la atmósfera (óxido nítrico y óxido nitroso), es una ruta para la pérdida de fertilizante de nitrógeno del suelo agrícola, y tiene usos potenciales en la industria de purificación de agua (Baker *et al.*, 1998). Una de las características que más llaman la atención de las pseudomonas, es el amplio abanico de compuestos que pueden utilizar como fuentes de carbono y energía. Algunas de las especies utilizan más de 100 compuestos y solamente

unas pocas especies utilizan menos de 20. Como ejemplo de esta gran diversidad una simple cepa de *Burkholderia cepacia* (Figura 22), puede utilizar diferentes azúcares, ácidos grasos, ácidos dicarboxílicos y tricarboxílicos, alcoholes, polialcoholes, glicoles, compuestos aromáticos, aminoácidos mas una mezcla de compuestos orgánicos. Por el contrario, las pseudomonas (Figura 23) carecen generalmente de las enzimas hidrolíticas necesarias para degradar los polímeros en sus monómeros. Nutricionalmente son muy versátiles las pseudomonas, contienen típicamente un grupo de operones inducibles (Brock, 2004).



La mayoría de estos microorganismos poseen la enzima nitrato reductasa para reducir nitrato a nitrito. Algunas especies, como *Pseudomonas aureofaciens*, no poseen la óxido nitroso reductasa, así que su producto final es  $N_2O$  (Gómez, 2000). Muchas variantes de desnitrificantes (por ejemplo *Paracoccus denitrificans*) tienen la capacidad de reducir nitrato y nitrito, mientras que algunos grupos desnitrificantes solo reducen nitrato a nitrito y otros reducen nitrito a nitrógeno gas (Huang *et al.*, 2005). El primer paso de la desnitrificación es la reducción de  $NO_3^-$  a  $NO_2^-$ , catalizado por la nitrato reductasa. Se han identificado dos tipos de nitrato reductasa, una membranal de tres subunidades (120, 60 y 20 kDa), que emplea ubihidroquinona en el transporte de electrones y cuyo centro activo se orienta hacia el citoplasma. La otra es una enzima soluble que se localiza en el periplasma, está formada por dos subunidades (94 y 19 kDa) y aún no está bien caracterizada. En general, se asume que la reducción de nitrato a nitrito ocurre a través de molibdeno como centro. El segundo paso es la reducción de  $NO_2^-$  a NO por medio de la nitrito reductasa. Se han identificado dos tipos, una contiene cobre, mientras que la otra contiene el hemo cd1-. La que contiene cobre es un homotrímero con dos átomos de cobre por monómero, mientras que la que contiene el hemo cd1 es un homodímero con un hemo c y un hemo d1 por cada monómero. La reducción de NO a  $N_2O$ , está catalizada por la óxido nítrico reductasa, localizada en la membrana citoplasmática. Ha sido aislada de *Paracoccus denitrificans* y *Pseudomonas stutzeri*. Está formada por una subunidad, de 16 kDa que contiene un hemo c y otra de 53 kDa que incluye un hemo b. De las enzimas de la desnitrificación, ésta es la menos caracterizada. La última etapa de la desnitrificación es la reducción de  $N_2O$  a  $N_2$ . Es llevada a cabo por la óxido nitroso reductasa, localizada en el periplasma. Contiene ocho átomos de cobre distribuidos en dos monómeros de aproximadamente 70 kDa, cada uno.

Esta enzima es severamente inhibida por la presencia de oxígeno. Debido a esto, es importante evitar la entrada de oxígeno en el proceso desnitrificante para no liberar  $N_2O$ , gas que contribuye al efecto invernadero del planeta (Gómez, 2000). El nitrato (formado en la etapa de nitrificación) es anóxicamente transformado en nitrito, luego en óxido nitroso, óxido nítrico y finalmente en nitrógeno gaseoso (Ruíz, *et al.*, 2005). Betlach & Tiedje (1981) propusieron que la acumulación de intermediarios durante el proceso desnitrificante podría ser explicada por la siguiente secuencia de reacciones:



Cada paso tiene una velocidad específica que depende de las características cinéticas de cada enzima. Así, si las enzimas involucradas en los últimos pasos presentan una velocidad de reacción menor que las de la primera etapa, habrá la acumulación de intermediarios. Algunas evidencias encontradas en la literatura muestran concordancia con lo anterior. De hecho, se ha visto que la reducción del óxido nitroso es la etapa más lenta durante la reducción de nitrato a  $N_2$ , por lo tanto, hay acumulación de  $N_2O$  (Cervantes, 1998). El proceso de desnitrificación está determinado por la relación estequiométrica entre el compuesto orgánico utilizado y el nitrato. Normalmente, las aguas residuales industriales no tienen la adecuada relación DQO/N para realizar el proceso de desnitrificación. Para tratar aguas residuales industriales con una baja relación DQO/N es necesaria la adición de una fuente externa de carbono orgánico. Son muchas las fuentes externas de carbono que se utilizan para desnitrificar: glucosa, sacarosa, ácido acético, ácido láctico, etanol y metanol (Carrera-Muyo, 2001).

La elección de una fuente de carbono externa para un proceso de desnitrificación puede hacerse siguiendo varios criterios. En primer lugar, se puede considerar cual es la fuente de carbono con la que se obtiene una mayor velocidad de desnitrificación. Las referencias bibliográficas muestran resultados muy diversos. Algunos autores señalan que con ácido acético se consiguen mayores velocidades que con glucosa, metanol o etanol. Sin embargo, otros autores consiguen similares resultados con ácido acético o con metanol. Numerosas referencias indican que con etanol se alcanzan mayores velocidades que con metanol, aunque existe alguna referencia que indica que las velocidades alcanzadas con metanol son mayores a las logradas con etanol (Henze, 1991). En segundo lugar, se debe considerar el coste de la fuente externa de carbono y su disponibilidad. Si esta fuente es un compuesto químico (etanol, metanol, ácido acético) tendrá un coste de mercado. Una alternativa es utilizar una fuente de carbono producida por el propio proceso, el lodo. No obstante, la materia orgánica del lodo está en una forma poco biodegradable por lo que necesita un tratamiento previo de hidrólisis térmica o química, lo que significa también un costo añadido (Carrera-Muyo, 2001).

## Estudios Realizados sobre Degradación de Compuestos Orgánicos y Nitrogenados en Sistemas de Nitrificación-Desnitrificación

Estudios realizados por Zubair *et al* (2007) demuestran eficiencias de remoción en términos de DQO cuando operaron sus reactores con ratios de recirculación interna de 1, 1.5 2.5 y 3.0 veces más que el flujo del influente. Sin embargo, el Nitrógeno total (NT) y el Fósforo Total (PT) obtuvieron los más altos valores de remoción entre 68 y 55 % respectivamente cuando sus reactores fueron operados con una tasa de recirculación de 2.5 veces más que el flujo del influente. Estudios experimentales realizados por Ha & Ong (2007) muestran que con 100% de recirculación se removieron aproximadamente 97, 100 y 56 % de DQO, amonio y nitratos respectivamente. Con 200% de recirculación se removieron aproximadamente 98, 100 y 75 % de DQO, amonio y nitratos respectivamente. Con 300 % de recirculación las tasas de remoción se incrementaron a aproximadamente 98, 100 y 80 % de DQO, amonio y nitratos respectivamente. La remoción del nitrógeno total con 100, 200 y 300% de recirculación fueron de 68, 81 y 83% respectivamente. Análisis microbiológicos para procesos de desnitrificación realizados por Lemaire *et al* (2006) muestran la abundancia de *Accumulibacter* y *Competibacter* de 5 muestras simples durante un periodo de 5 meses de operación de un reactor Bach. La eficiencia de remoción de N y P es liberada por la tasa de consumo de acetato en el mismo periodo, mientras que *Accumulibacter* incrementa de 46 a 70% del total de la biomasa, *Competibacter* decrece de 18 a 9%. Es evidente que *Accumulibacter* sea más abundante y más activa. Si *Competibacter* fue primariamente responsable de la desnitrificación, el descenso en su población puede ser explicado al deterioro de la eficiencia de remoción de nitrógeno de 100 a 53% en el mismo periodo.

Otros estudios realizados por Loaiza *et al* (2007) demuestran los análisis practicados a una planta que tiene una capacidad de diseño de 432,000 m<sup>3</sup>/d, la configuración consta de 4 clarificadores primarios, 5 reactores biológicos y 6 clarificadores secundarios, al inicio y final de cada etapa, se juntan las corrientes. Cada reactor tiene un volumen de 19,120 m<sup>3</sup> y está dividido en 4 celdas, a manera de flujo tipo pistón, el tirante es 5.55 m, largo 83.74 m y ancho de 41.16 m; cada uno para 86,400 m<sup>3</sup>/d, lo cual da un tiempo retención hidráulico (TRH) de 5.31 h. Los clarificadores secundarios tienen 66 m de diámetro y un tirante de 4.57 m. El reto que se presentó consistió en efectuar un diseño para el reactor 5, con capacidad para nitrificar, con el mismo tipo de difusores de burbuja fina y los mismos sopladores, es decir, sin incrementar energía, con el fin de poder satisfacer la calidad que requería el usuario de agua tratada. Se observa que el nitrógeno amoniacal muestra un cambio notorio en su tendencia a partir de la puesta en operación del tren 5 con el sistema nuevo de difusores de fondo, lo cual también es mostrado con la concentración de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, cuyo promedio era alrededor de 8 a 10 mg/L, mientras que en los otros trenes estaba entre 1 y 3 mg/L. Cabe mencionar que anterior a este cambio, el proceso del tren 5 era el original (oxígeno puro), adquiriendo éste con un proveedor externo, pero a una tasa menor de 36 Ton/d (diseño original), en parte por su alto costo.

## Condiciones de Operación Reportados en Bibliografía

Adicionalmente, en la tabla 15 se presenta un resumen de las condiciones de operación para sistemas de nitrificación-desnitrificación reportadas en bibliografía:

**Tabla 15. Condiciones de operación para sistemas de Nitrificación-Desnitrificación**

Condiciones de operación	Autores				
	Lee <i>et al</i> 2006	Zubair <i>et al</i> 2007	Zeng <i>et al</i> 2007	Ha & Ong 2007	Behera <i>et al</i> 2007
Operación	1-294 d	0-250 min	0-200 min	60 d	30 d
Pruebas en Bach	1-17				
Caudal del Influyente (L/d)	10-13.3	30		57-226	0.66, 0.44, 0.33 L/h
Tasa de recirculación	1:1 y 2:1	1, 2, 2.5 y 3 veces del caudal del influente		100-300% influente	
Volumen del sistema	33% Anóx 67% Aer 10 d 20d 7.8 13.2	Reactor secuencial 4L Reactor Aerobio 6L	38 L		8 L
TRH, h		8		2-8	12-24
TRC, d		50			
SSLM, mg/L			3000-3100		
DQO, mg/L	750		110	250	50-250
pH	7-8	7.5	8	7-8	7.5

Se puede apreciar que en varios trabajos realizados actualmente, las tasas de recirculación se mantuvieron arriba del 100% del caudal del influente, también el TRH se mantuvo entre 8 y 24 h, así como los volúmenes de los reactores que oscilan entre 4 y 38 L. Con estos resultados se tiene una idea mas clara acerca de las condiciones de operación establecidas para sistemas de nitrificación-desnitrificación en donde se puede apreciar que en los trabajos realizados para éste tipo de sistemas no existen reportes acerca del tratamiento biológico de aminas gastadas provenientes de refinéas.



## CAPITULO 5 METODOLOGIA

### Descripción

El trabajo experimental está dividido en dos etapas (Macías & Durán, 2006):

1. Pruebas para determinar la caracterización de las aminos gastadas reales y acondicionamiento de los microorganismos con aminos sintéticas.
2. Pruebas a régimen continuo utilizando aminos gastadas reales.

A continuación se describen cada una de las etapas experimentales:

1. Pruebas para determinar la caracterización de las aminos gastadas reales y acondicionamiento de los microorganismos con aminos sintéticas

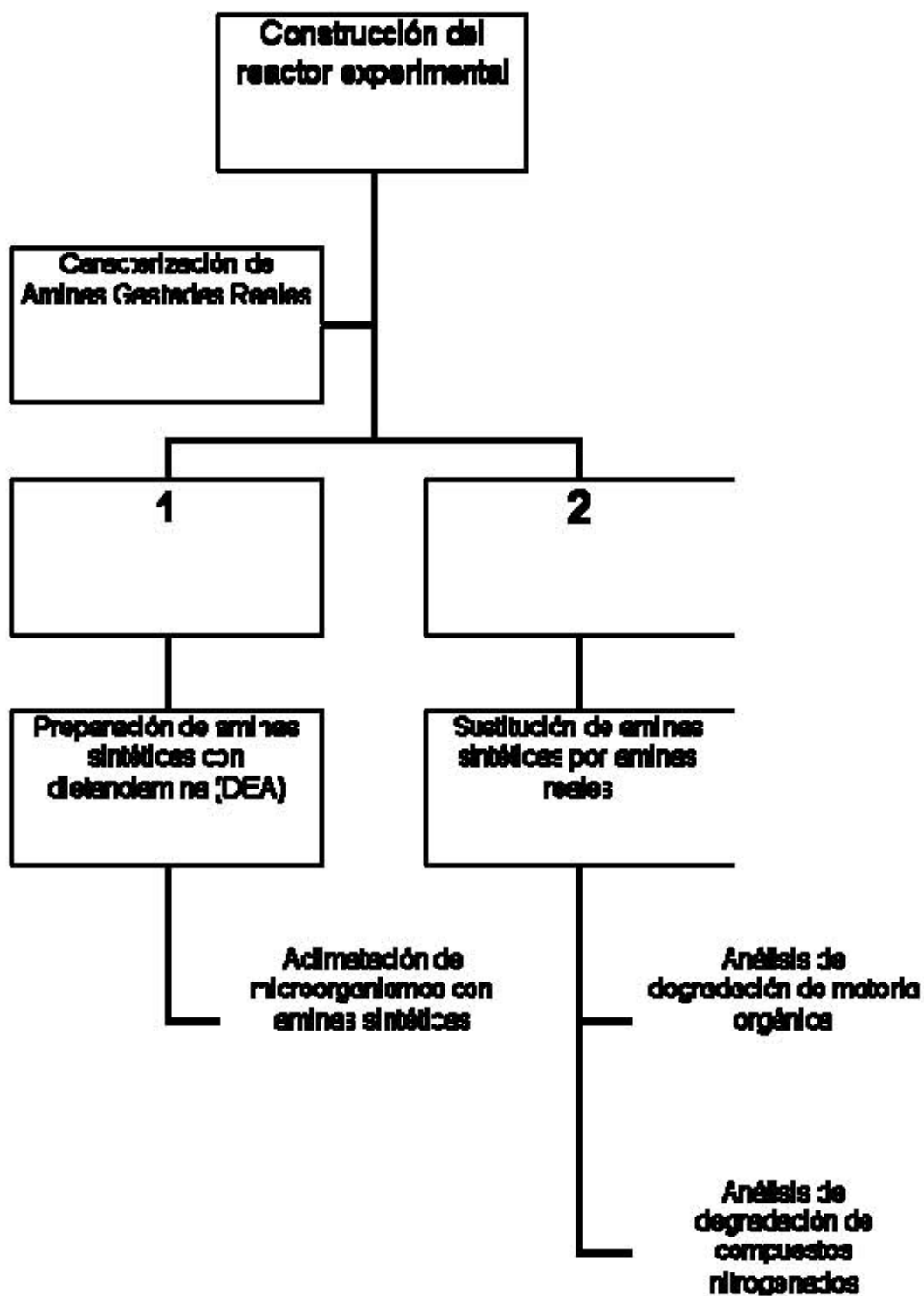
Se construyó un reactor experimental dividido en dos fases (fase llamada reactor anóxico y fase llamada reactor aerobio) con la finalidad de tener un sistema biológico por lodos activados tipo nitrificación – desnitrificación, se realizaron pruebas experimentales para determinar la caracterización de las aminos gastadas reales, con las cuales, en base a los resultados obtenidos se prepararon aminos sintéticas de la alcanolamina más utilizada en el endulzamiento de gas de refinerías (Macías & Durán, 2006) la cual es: Dietanolamina (DEA) para simular una amina gastada real y así con estas aminos gastadas sintéticas se llevó a cabo la aclimatación de los microorganismos en el reactor experimental.

2. Pruebas a régimen continuo utilizando aminos gastadas reales

En la segunda etapa de la metodología experimental, teniendo aclimatados los microorganismos a las aminos sintéticas y estableciendo las mejores condiciones de operación del reactor experimental, se sustituyeron dichas aminos por aminos gastadas reales. Se realizaron las pruebas correspondientes y se obtuvieron las mejores condiciones de operación para la degradación de la amina gastada real proveniente de los procesos de endulzamiento de una refinería.

Los parámetros empleados son de calidad del agua, usados para la evaluación del proceso los cuales son: DQO, sulfuros, nitratos, nitritos, nitrógeno total Kjeldhal y Nitrógeno Total de acuerdo a las normas mexicanas vigentes (NMX) y a kits de determinaciones marca Merck.

## Diagrama de Bloques de la Metodología Experimental



## Pruebas para Determinar la Caracterización de las Aminas Gastadas Reales y Acondicionamiento de los Microorganismos a Aminas Sintéticas

Se obtuvieron aminas gastadas (DEA) que fueron utilizadas en el proceso de endulzamiento del gas de una refinería las cuales se almacenaron en cuarto frío (4°C) para evitar el posible deterioro de las mismas. Después de almacenarlas en el cuarto frío se llevó a cabo la caracterización de las mismas con base en trabajos anteriores (Gutiérrez *et al.*, 2005) determinando los siguientes parámetros (tabla 16):

**Tabla 16. Determinaciones analíticas para la caracterización de aminas gastadas**

SST	SSV	STT	STV	SDT
SDV	DQO	Sulfuros	Potencial Redox	Conductividad
Oxígeno Disuelto	pH	Nitratos	Nitritos	Nitrógeno Amoniacal
Nitrógeno Orgánico	Nitrógeno Total Kjeldhal	Nitrógeno Total		

Después de realizar la caracterización de la amina gastada real se preparó la amina sintética con dietanolamina (DEA) pura. La preparación de la amina fue a base de una mezcla de nutrientes, en un bidón de 20 L, dichos nutrientes son:

- Solución buffer de Dihidrogenofstolato de sodio / Hidrogenofstolato de potasio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  /  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ )
- Sulfato de magnesio ( $\text{MgSO}_4$ )
- Sulfato de manganeso ( $\text{MnSO}_4$ )
- Sulfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )
- Cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ )
- Dietanolamina (DEA) pura

De acuerdo a trabajos anteriores (Gutierrez, 2005; Marbán, 2006) se prepararon soluciones nutrientes con las concentraciones de la tabla 17 de cada uno de los reactivos antes mencionados quedando de la siguiente forma:

**Tabla 17. Concentración de nutrientes de la amina sintética**

Nutriente	Concentración
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	28.49 (g/L)
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	11.8 (g/L)
$\text{MgSO}_4$	50 (g/L)
$\text{MnSO}_4$	0.17 (g/L)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2.360 (g/L)
$\text{FeCl}_3$	0.403 (g/L)
Dietanolamina (DEA)	0.005 (g/L)

De los cuales se adicionaron las siguientes cantidades (tabla 18):

**Tabla 18. Cantidad de nutrientes que se necesitan para la amina sintética**

Nutriente	mL de nutriente / L de solución
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> / K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	5
MgSO <sub>4</sub>	1
MnSO <sub>4</sub>	1
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1
FeCl <sub>3</sub>	1

Con los resultados obtenidos de la caracterización de la amina gastada real se preparó la amina sintética con una concentración similar a la de la amina gastada real. Debido a esto se determinó adicionar la siguiente cantidad de DEA (tabla 19):

**Tabla 19. Cantidad de DEA necesaria para la amina sintética**

Contaminante	mL de contaminante / L de solución
DEA	0.5

Al agregar todos los nutrientes a la amina sintética con DEA quedó con la siguiente composición (tabla 20):

**Tabla 20. Solución sintética preparada inicialmente para aclimatación de los microorganismos**

Compuesto	mL de nutriente / L de solución
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> / K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	15
MgSO <sub>4</sub>	20
MnSO <sub>4</sub>	20
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20
FeCl <sub>3</sub>	20
DEA	10

Se preparó la amina sintética en un bidón de 20 L con agua de la llave donde se diluyó la solución a una tercera parte, por lo que fue necesario incrementar las cantidades de cada compuesto tres veces más para tener una concentración similar a la de la amina gastada real (tabla 21), quedando la adición de los nutrientes de la siguiente manera:

**Tabla 21. Solución sintética preparada finalmente para aclimatación de los microorganismos**

Compuesto	mL de compuesto / L de solución
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> / K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	45
MgSO <sub>4</sub>	60

**Tabla 21. Solución sintética preparada finalmente para aclimatación de los microorganismos (Cont...)**

Compuesto	mL de nutriente / L de solución
MnSO <sub>4</sub>	60
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60
FeCl <sub>3</sub>	60
DEA	30

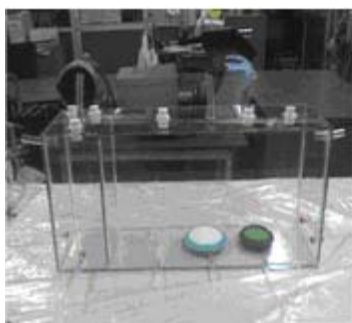
La amina sintética con DEA preparada se adicionó al reactor experimental construido, realizando una curva de calibración de las bombas (Ver Anexos) para establecer las condiciones de operación iniciales.

Se adicionó amina sintética al reactor biológico, con una concentración de DQO de 300 mg/L, aumentando la concentración (con valores de 100 mg/L hasta 1400 mg/L). Se evaluó la remoción de los contaminantes utilizando las técnicas analíticas antes mencionadas.

### Construcción del Reactor Experimental

Se construyó un reactor biológico en vidrio (Ver Anexos) tipo lodos activados (figura 24) que acopla 2 fases llamadas: reactor aerobio y anóxico, (nitrificación–desnitrificación). El reactor anóxico posee un volumen de 8.3 L y el aerobio de 33.3 L. El sedimentador secundario tiene un volumen de 3.5 L. El reactor aerobio es suministrado con un caudal de 5000 mL/min de aire, distribuido mediante piedras difusoras circulares para obtener un sistema de aireación tipo burbuja fina. Las bombas de alimentación y recirculación interna poseen una capacidad de flujo de 0.003 — 5400 ml/min (Ecoline modelo VC-MS/CA8-6).

La bomba de recirculación de lodos tiene un caudal de 0.006 – 5800 ml/min (Cole Parmer modelo 7553-80). En la inoculación del reactor biológico se emplearon lodos biológicos provenientes de la planta de tratamiento de aguas residuales de Ciudad Universitaria (PTAR, CU) tipo lodos activados.



a) Construcción del Reactor



b) Prueba Hidráulica



b) Llenado del Reactor

**Figura 24. Construcción del reactor experimental**

Una vez concluidas las pruebas hidráulicas y verificando el buen funcionamiento del reactor, se realizó el llenado del mismo utilizando un inóculo de lodos biológicos provenientes de la planta de tratamiento de aguas residuales de ciudad universitaria de la UNAM de tipo lodos activados.

### Material Utilizado para la Construcción del Reactor

Para la construcción del reactor se utilizaron los siguientes materiales (tabla 22):

**Tabla 22. Material para la construcción del reactor**

<b>Material</b>	<b>Espesor ( en su caso)</b>	<b>Diámetro ( en su caso)</b>
Vidrio transparente	6mm	1/8"
Uniones de cobre roscado	3 mm	1/4"
Uniones de cobre roscado	3 mm	1/2"
Reductores de cobre	3mm	1/2" a 1/4"
Reductores de cobre	3mm	1/4" a 3/8"
Uniones de PVC roscado	3 mm	1/4"
Tapones para uniones de PVC		1/2"
Manguera de silicón	3 mm	1/8"
Manguera de silicón	3mm	1/4"
Manguera de silicón	6 mm	1/2"

Así mismo se utilizaron los siguientes accesorios con los cuales se instaló el reactor:

- 2 bombas para suministro de aire marca óptima (Ver Anexos).
- Multicontacto de 6 entradas marca trupper.
- Mezclador con hélice marca Heidolf ZR 200.
- 3 piedras difusoras medianas de forma circular marca AQUALIUM (Ver Anexos).

Dicha reactor quedó instalado con los siguientes elementos:

- 2 fases (anóxico y aerobio) en un reactor con una pared divisoria de vidrio para separar los mismos donde se realizaron en la parte superior de la pared de vidrio, vertedores para el paso de caudal del reactor anóxico al aerobio en esa dirección.
- tapa de vidrio transparente para sellar el sistema.
- En la parte inferior del reactor aerobio se colocaron 3 entradas para suministro de aire a través de las piedras difusoras instaladas.
- 3 Piedras difusoras en el fondo del reactor.
- 6 uniones de PVC roscado en la tapa transparente para toma de muestra y monitoreo del sistema (Ver Anexos).

## Dimensiones del Reactor

Se construyó un reactor rectangular (Ver Anexos) para sistemas de remoción de nitrógeno de acuerdo a literatura existente (Metcalf & Eddy, 2003) donde se realizaron los cálculos matemáticos correspondientes para determinar las dimensiones del mismo, quedando como se muestra en la tabla 23:

**Tabla 23. Dimensionamiento del Reactor**

DIMENSIONES	REACTOR	
	Reactor Anóxico	Reactor Aerobio
Largo (L) cm	13.83	55
Ancho (An) cm	20	20
Altura(H) cm	30	30
Área (A) cm <sup>2</sup>	276.67	1100
Volumen(V) L	8.3	33
Caudal (Q) L/h	3.15	3.15
Tiempo de Retención Hidráulico (TRH) ( h)	2.54	10.48

Con estas dimensiones se realizaron pruebas experimentales para determinar los criterios de diseño propuestos y establecer las condiciones de operación iniciales del reactor.

## Criterios de Diseño

En esta etapa se realizó una revisión bibliográfica (Metcalf & Eddy, 2003) con base en los criterios de diseño para sistemas de eliminación de nitrógeno (tabla 24) se construyó el reactor de acuerdo al sistema Ludzack- Ettinger Modificado (MLE por sus siglas en inglés) con las siguientes características:

**Tabla 24. Parámetros de diseño típicos usados comúnmente para procesos de remoción de nitrógeno**

Parámetros de los diseños de procesos	Tiempo de retención Celular d <sup>a</sup>	Sólidos Suspendidos en el Licor Mezclado mg/L	Tiempo de Retención Hidráulica h			% RAS del influente	% de recirculación interna del influente
			Total	Zona Anóxica	Zona Aerobia		
<b>MLE</b>	<b>7-20</b>	<b>3000-4000</b>	<b>5-15</b>	<b>1-3</b>	<b>4-12</b>	<b>50-100</b>	<b>100-200</b>
SBR	10-30	3000-3000	20-30	variable	variable		

**Tabla 25. Parámetros de diseño típicos usados comúnmente para procesos de remoción de nitrógeno (Cont...)**

Bardenpho ( 4 etapas)	10-20	3000-4000	8-20	1-3 (1 etapa) 2-4 (2 etapa)	4-12 (2 etapa) 0.5-1 (4 etapa)	500-100	200-400
Zanja de Oxidación	20-30	2000-4000	18- 30	variable	variable	50-100	
Bio- denitro®	20-40	3000-4000	20- 30	variable	variable	50-100	
Orbal®	10-30	2000-4000	10- 20	6-10	3-6 (1 etapa) 2-3 (2 etapa)	50-100	opcional
a: depende de la temperatura, Fuente: Metcalf & Eddy, 2003.							

### Consideraciones Técnicas

Para realizar el sistema de nitrificación-desnitrificación de acuerdo a los criterios de diseño se realizaron las siguientes consideraciones técnicas:

<b>Cantidad de Aminas a Adicionar</b>	
250 L =	125 L = 17.85 L = <b>0.84 L/h</b> = <b>20.16 L/h</b>
15 d	7 d d
<b>Recirculación de Lodos desde el Clarificador Secundario</b>	
de acuerdo a bibliografía:	
% de recirculación de lodos es de: 50 – 100	
Se propone el valor medio <b>75% = 0.75</b>	
Por lo tanto:	
Influyente: 0.84 L/h	x 0.75
Recirculación de Lodos= <b>0.63 L / h</b>	
<b>Recirculación de Lodos desde el Reactor Aerobio ( Recirculación Interna)</b>	
de acuerdo a bibliografía:	
Recirculación interna, % del influente	100-200
Se propone el valor máximo	<b>2</b>
Por lo tanto:	
Influyente:	0.84 L/h x 2
Recirculación de Lodos= <b>1.68 L/h</b>	



Por lo tanto las consideraciones técnicas finales se muestran en la tabla 25:

**Tabla 25. Consideraciones técnicas Reactor Biológico**

REACTOR	TRH h	Q L/h	V L	V cm <sup>3</sup>
Anóxico	2.54	3.15	8	8000
Aerobio	10.5	3.15	33	33000

Las consideraciones técnicas del sedimentador secundario se muestran en la tabla 26:

**Tabla 26. Consideraciones Técnicas Sedimentador Secundario**

Caudal m <sub>3</sub> /d	Carga Hidráulica m <sub>3</sub> /m <sub>2</sub> *d	Diámetro m	Área m <sub>2</sub>	Volumen m <sub>3</sub>	Volumen L
0.01	3.4	0.0306	0.00294	0.00353	3.53

Cabe destacar que las características del sedimentador secundario fueron basadas en trabajos anteriores utilizando un sistema por lodos activados, es por ello que el sedimentador secundario ya se encontraba definido y no se construyó.

### Condiciones de Operación

Una vez que se obtuvieron las curvas de calibración de las bombas a utilizar y realizando el llenado del reactor se adicionó la amina sintética con a los microorganismos estableciendo las siguientes condiciones de operación:

#### Alimentación de amina sintética

- Bomba de alimentación marca ECOLINE (figura 25)  
Modelo VC-MS/CA 8-6 (Ver Anexos)
- Caudal de alimentación: **20.16 L/d**
- Tiempo de Retención Hidráulica (TRH):

Reactor Anóxico: 2.54 h.

Reactor Aerobio: 10.48 h.



**Figura 25. Bomba Ecoline VC-MS/CA 8-6**

### Recirculación de lodos desde el sedimentador secundario

- Bomba de Recirculación de Lodos (figura 26) marca COLE PARMER modelo número 7553-80. 1-100 rpm (Ver Anexos)
- Caudal de Recirculación: **15.19 L/d**



**Figura 26. Bomba COLE PARMER modelo número 7553-80**

### Recirculación de lodos desde el tanque de aireación (Recirculación interna)

- Bomba de alimentación marca ECOLINE (figura 27) modelo VC-MS/CA 8-6 (Ver Anexos)
- Caudal de Recirculación: **41.05 L/d**



**Figura 27. Bomba Ecoline VC-MS/CA 8-6**

Se realizaron 3 curvas de calibración, una curva de calibración para la bomba de alimentación otra curva de calibración para la bomba de recirculación de lodos, y otra curva de calibración para la bomba de recirculación interna (Ver Anexos).

### **Etapa de Aclimatación**

El pH de la amina sintética con DEA es alcalino con un valor de 11, por lo cual, para el control del sistema biológico se ajustó el pH entre 7 y 8 con ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) al 85% con el fin de que los microorganismos puedan reproducirse adecuadamente.

También se llevó a cabo el monitoreo del sistema empleando las siguientes determinaciones:

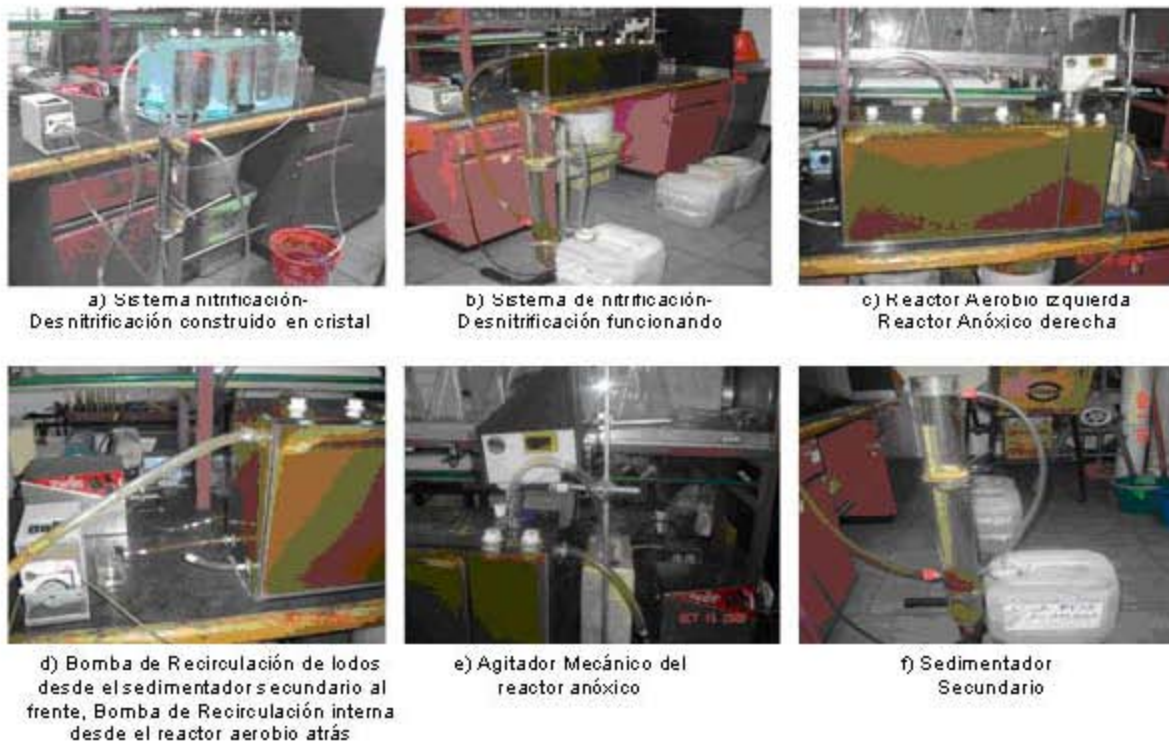
- Potencial Redox. Se utilizó un Potenciómetro marca Thermo Orion Modelo 525 A+, el cual contiene un electrodo de combinación REDOX de platino modelo 96-78-00 (Ver Anexos).

- Conductividad. Se utilizó un Conductímetro marca Oaklon modelo PC510, el cual contiene un electrodo para medición de conductividad estándar (Ver Anexos).
- Oxígeno Disuelto. Se utilizó un Oxímetro marca WIM modelo oxi-197-S el cual contiene un electrodo modelo OxiCal®-SL (Ver Anexos).
- pH. Para la medición del pH se utilizaron tiras indicadoras de pH marca Whatman pH-Fix 0-14.

Así mismo iniciando la aclimatación de los microorganismos a la amina sintética con fines ilustrativos se realizó un análisis microscópico para determinar los tipos de microorganismos que se desarrollaron durante el periodo de aclimatación. Los análisis se realizaron durante los primeros días y después de varias semanas, para conocer que tipo de microorganismos que se están reproduciendo, los cuales ayudaron a la degradación de la amina sintética.

### Pruebas a Régimen Continuo Utilizando Aminas Gastadas Reales

En esta etapa de la metodología experimental, como ya se tienen aclimatados los microorganismos a la degradación de aminas sintéticas y de acuerdo a los resultados obtenidos en la primera etapa experimental, se sustituyó la amina sintética por aminas reales utilizando el sistema biológico MLE construido (figura 28):



**Figura 28. Sistema biológico para degradación de aminas gastadas**

## Descripción del Sistema

- (a) Configuración descrita en la literatura (Metcalf & Eddy, 2003), la cual consta de un reactor con dos fases: fase llamada reactor anóxico seguido de la fase llamada reactor aerobio. También se aprecia el sedimentador secundario utilizado en donde el efluente del reactor aerobio es clarificado.
- (b) Sistema en funcionamiento para llevar a cabo la aclimatación de los microorganismos a la amina real.
- (c) Configuración del sistema en donde se aprecia del lado izquierdo el reactor aerobio con una mayor capacidad que el reactor anóxico que se encuentra del lado derecho. Con ésta configuración el sistema se trabajó de derecha a izquierda alimentando inicialmente hacia el reactor anóxico y descargando el efluente clarificado del sedimentador secundario en la derecha.
- (d) Bombas de recirculación de lodos, la bomba que recircula desde el reactor aerobio así como la bomba que recircula desde el sedimentador secundario, ambas hacia el tanque anóxico.
- (e) Agitador mecánico empleado para la agitación del reactor anóxico, el cual es importante para que los microorganismos se mantengan en suspensión sin necesidad de aireación.
- (f) Sedimentador secundario donde es descargado el efluente del sistema. Dicho sedimentador es muy importante ya que sirve para sedimentar los lodos presentes y además para clarificar el efluente que es descargado al alcantarillado conforme a la normatividad ambiental.

## Diagrama del Sistema

El sistema que se empleó para la degradación de aminas reales es de acuerdo al descrito en la metodología en el apartado de criterios de diseño, el cual, es un sistema por lodos activados tipo Ludzack- Ettinger modificado para remoción de compuestos nitrogenados como se observa en la figura 29, donde se realiza el proceso de nitrificación-desnitrificación:

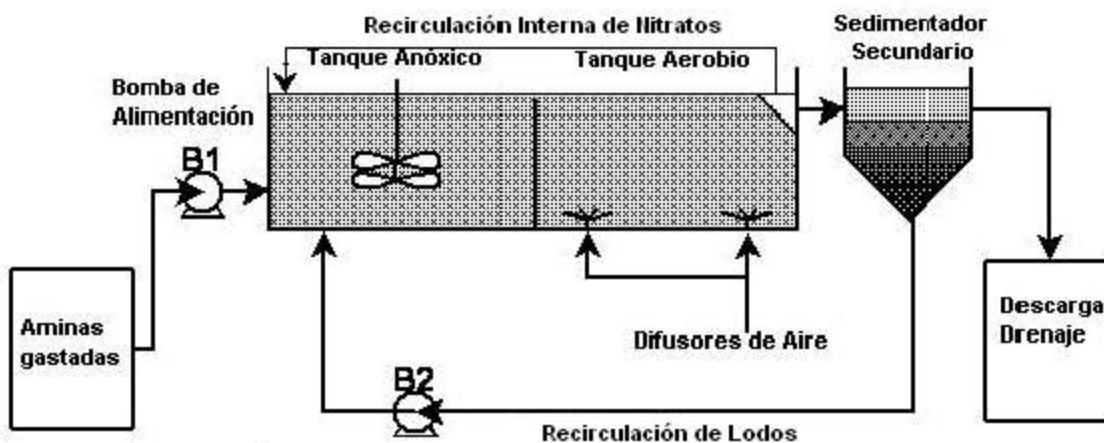


Figura 29. Sistema de Nitrificación-Desnitrificación

## **Funcionamiento del Sistema**

El reactor biológico fue construido en cristal para apreciar el comportamiento de los microorganismos visiblemente como características del lodo, aspecto, color, olor, etc. en el desarrollo de la aclimatación de los microorganismos a las aminas reales, así como a la degradación de las mismas una vez aclimatados. El reactor anóxico está provisto de un agitador mecánico marca Heidolf ZR 200, para mantener en suspensión los lodos y evitar la formación de zonas muertas en el mismo debido al asentamiento de los lodos. Además la agitación mecánica facilita que los microorganismos puedan asimilar mejor los contaminantes; dicho reactor consta de una entrada de alimentación, una recirculación interna desde el reactor aerobio, y una recirculación desde el sedimentador secundario; el efluente pasa a través de decantación por encima de una pared de cristal hacia el reactor aerobio.

El reactor aerobio está provisto de tres difusores circulares de burbuja fina en el fondo para facilitar el transporte de oxígeno hacia el reactor y para que sea empleado por los microorganismos y lleven a cabo sus procesos metabólicos; la aireación es suministrada por dos bombas con una capacidad de 5000 ml/min de aire con reóstato integrado para controlar la cantidad de oxígeno disuelto en el reactor y que éste se mantenga constante con valores superiores a 3 mg/L de oxígeno disuelto (OD).

Así mismo en la parte de la descarga del efluente hacia el sedimentador secundario, está provisto de la salida que conduce la recirculación interna hacia el reactor anóxico. Esto es con el fin de llevar la recirculación de nitratos generados en el reactor aerobio para que sean reducidos a su forma más sencilla y pueda llevarse a cabo el proceso de desnitrificación.

El sedimentador secundario es el destino final del efluente del reactor aerobio, el cual fue construido en cristal de 1.2 metros de altura con el fin de que los lodos que vienen en el efluente sean sedimentados y espesados en el fondo del mismo, y a su vez, dichos lodos sean recirculados al reactor anóxico para que el ciclo se inicie nuevamente. El efluente clarificado del sedimentador secundario es recolectado en un bidón de 50 litros para que éste sea descargado. Una vez que son adicionadas las aminas gastadas reales al reactor biológico por lodos activados tipo nitrificación-desnitrificación se realizaron las técnicas analíticas (Ver Anexos) mostradas en la siguiente tabla (tabla 27):

**Tabla 27. Técnicas analíticas**

<b>Técnica</b>	<b>Nombre</b>	<b>Método</b>
<b>NMX-AA-030-SCFI-2001</b>	Análisis de Agua — Determinación de la Demanda Química de Oxígeno en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas	Normas Mexicanas Vigentes SEMARNAT

**Tabla 27. Técnicas analíticas (Cont...)**

<b>NMX-AA-026-SCFI-2001</b>	Análisis de Agua- Determinación de Nitrógeno Total Kjeldahl en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas	Normas Mexicanas Vigentes SEMARNAT
<b>NMX-AA-034-SCFI-2001</b>	Análisis de Agua — Determinación de Sólidos y Sales Disueltas en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas	Normas Mexicanas Vigentes SEMARNAT
<b>Kit</b>	Determinación de Nitratos	Merck. Espectrómetro Spectroquant nova 60 (Ver Anexos). Kit Nitrat-Test.14773.0001. Method: photometric. 0.2-20 (mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> N) 0.9-88.5 (mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
<b>Kit</b>	Determinación de Nitritos	Merck. Espectrómetro Spectroquant nova 60. (Ver Anexos) Kit Nitrit-Test 1.14776.001. Method: photometric. 0.005-1.00 (mg/L NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - N) 0.016-3.28 (mg/L NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )
<b>Kit</b>	Determinación de Sulfuros	Merck. Espectrómetro Spectroquant nova 60 (Ver Anexos). Kit Sulfid-Test 1.14779.001 method: photometric. 0.020-1.50 (mg/L S <sup>2-</sup> )
<b>Equipo de Medición</b>	Determinación de Potencial REDOX	Potenciómetro Thermo Orion Modelo 525 A+ electrodo REDOX de platino modelo 96-78-00
<b>Equipo de Medición</b>	Determinación de Conductividad Eléctrica	Conductímetro Oaklon modelo PC510.
<b>Equipo de Medición</b>	Determinación de Oxígeno Disuelto	Oxímetro WTM modelo oxi-197-S electrodo OxiCal®-SL

Las técnicas analíticas se realizaron para evaluar los parámetros obtenidos y compararlos conforme a los parámetros de la norma técnica ecológica NTE-CCA-003/88 ya que dicha norma establece los límites máximos permisibles y el procedimiento para la determinación de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos de agua, provenientes de la industria de refinación de petróleo crudo, sus derivados y petroquímica básica.

## CAPITULO 6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de Aminas Gastadas Reales y Aclimatación de Microorganismos a Aminas Sintéticas

Se realizó la caracterización de las aminas gastadas reales (Macías-Ontiveros, 2007) provenientes de los procesos de endulzamiento de gas de una refinería, ya que no existen reportes en bibliografía acerca de estos parámetros. Se determinó la concentración de parámetros como la Demanda Química de Oxígeno (DQO), Sólidos Suspendidos Totales y Volátiles, Nitratos, Nitritos, Nitrógeno Amoniacal, Nitrógeno Orgánico, Nitrógeno Total Kjeldahl, y Sulfuros, para comprobar la presencia de estos parámetros en la muestra los cuales son mostrados en la tabla 28.

**Tabla 28. Caracterización de aminas gastadas reales**

PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES	Desviación estándar	Varianza
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	1263	(mg/L)	2.5	6.3
Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV)	1280	(mg/L)	1.5	2.3
Sólidos Totales (ST)	1734	(mg/L)	1.5	2.3
Sólidos Totales Volátiles (STV)	1543	(mg/L)	1.2	1.3
Sólidos Disueltos Totales (SDT)	471	(mg/L)	1.0	1.0
Sólidos Disueltos Volátiles (SDV)	263	(mg/L)	2.6	7.0
<b>Demanda Química de Oxígeno (DQO)</b>	144,500	<b>(mg O<sub>2</sub>/L)</b>	19.5	381
Sulfuros (S <sup>2-</sup> )	41	(g S <sup>2-</sup> /L)	0.3	0.1
Potencial REDOX (POR)	-337	(mV)	0.4	0.2
Conductividad Eléctrica (CE)	11.67	(mS/cm)	0.6	0.3
Oxígeno Disuelto (OD)	0.03	(mg O <sub>2</sub> /L)	0.0	0.0
pH	12	-----	0.0	0.0
Nitratos (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	4	(mg N-NO <sub>3</sub> /L)	0.1	0.0
Nitritos (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	0.04	(mg N-NO <sub>2</sub> /L)	0.0	0.0
Nitrógeno Amoniacal (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	470	(mg N-NH <sub>3</sub> /L)	0.6	0.3
Nitrógeno Orgánico (Norg)	30,428	(mg N-Org/L)	4.0	16.3
Nitrógeno Total Kjeldahl (NTK)	30,897	(mg N-NTK/L)	4.2	17.3
<b>Nitrógeno Total (NT)</b>	30,902	<b>(mg-N/L)</b>	4.2	17.7

Con estos resultados se puede observar la composición de la amina gastada real obteniendo valores de referencia (Macías-Ontiveros, 2007). Un valor muy importante para la aclimatación de microorganismos es el pH, ya que al ser una solución alcalina fue necesario neutralizar la amina gastada real con ácido fosfórico ( $H_3PO_4$  al 85 %) con el fin de que los microorganismos no se inhibieran al pH que contiene la amina real, además al ajustar el pH se favorecieron las condiciones necesarias para que las bacterias nitrificantes se reprodujeran ( el pH que necesitan para su reproducción es entre 7 y 8 de acuerdo a Metcalf & Eddy, 2003).

Otro punto importante a destacar es la cantidad de materia orgánica que contiene, medida como DQO, la cual indica valores superiores a 140,000 mg/L. Dicha cantidad de materia orgánica es muy alta para su biodegradación, incluso para microorganismos anaerobios utilizados en procesos donde la cantidad de materia orgánica llega a valores entre 20 y 50,000 mg/L, dicha cantidad de materia orgánica al ser tratada por procesos biológicos convencionales los microorganismos se inhiben y sufren una intoxicación. Para conocer las concentraciones donde sufren dicha inhibición, Marbán (2006) y Gutiérrez (2005) realizaron pruebas en *Batch* utilizando aminas sintéticas.

En cuanto a la cantidad de nitrógeno los valores obtenidos son superiores a 30,000 mg/L, teniendo especial interés en la cantidad de nitrógeno orgánico el cual es superior a 30,000 mg/L. Con dichos resultados, se pueden tomar parámetros de referencia para realizar las diluciones necesarias y llevar a cabo los procesos de transformación del nitrógeno orgánico a compuestos más simples, capaces de ser degradados por los microorganismos. Para llevar a cabo ese proceso se necesita realizar la nitrificación-desnitrificación y así llevar a cabo la eliminación de dichos compuestos.

### **Aclimatación de Microorganismos a Amina Sintética**

#### **Parámetros Analizados**

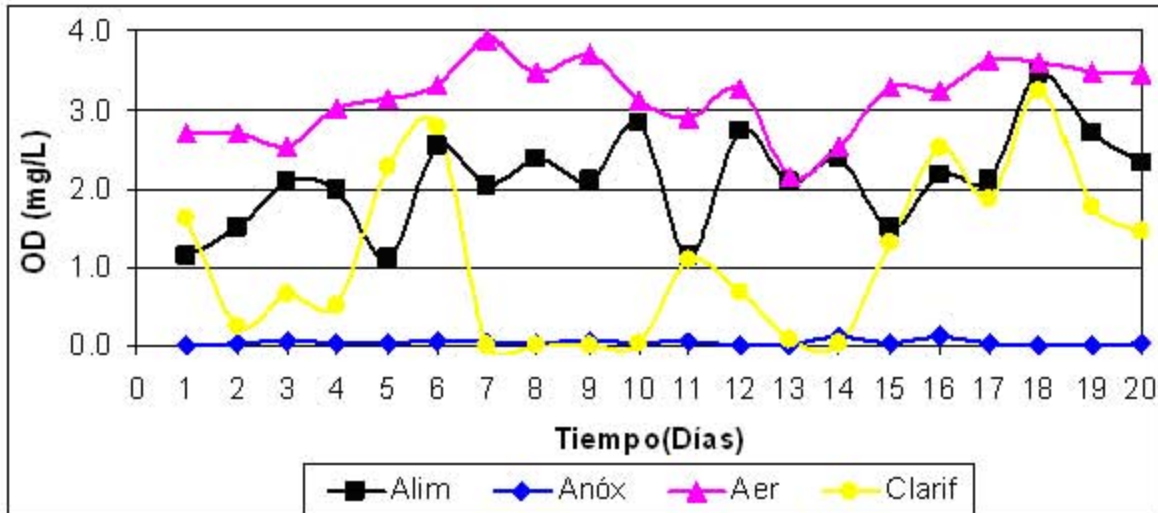
Se realizaron las siguientes mediciones: Oxígeno disuelto (OD), Potencial óxido-reducción (POR), Conductividad, pH. Todas ellas con el fin de evaluar el comportamiento que presentaron los microorganismos durante la etapa de aclimatación a la amina sintética.

#### **Oxígeno Disuelto**

Los niveles de oxígeno disuelto (OD) en aguas naturales, residuales y residuales tratadas dependen de las actividades químicas, físicas y bioquímicas (NMX-AA-012-SCFI-2001). Se puede observar en la figura 30, la concentración de OD en la alimentación, la cual se mantiene constante con valores de 2 mg/L debido a la presencia de los nutrientes y el agua con la que se preparó la amina sintética. La concentración de oxígeno disuelto en el reactor anóxico es constante manteniéndose en valores entre 0 y 0.05 mg/L.



Esto favorece a los microorganismos heterótrofos facultativos que se encuentran en ausencia de oxígeno para que puedan llevar a cabo la asimilación del oxígeno presente en los nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) y no exista competencia sobre el mismo, como es el caso cuando hay presencia de él.



**Figura 30. Medición de oxígeno disuelto**

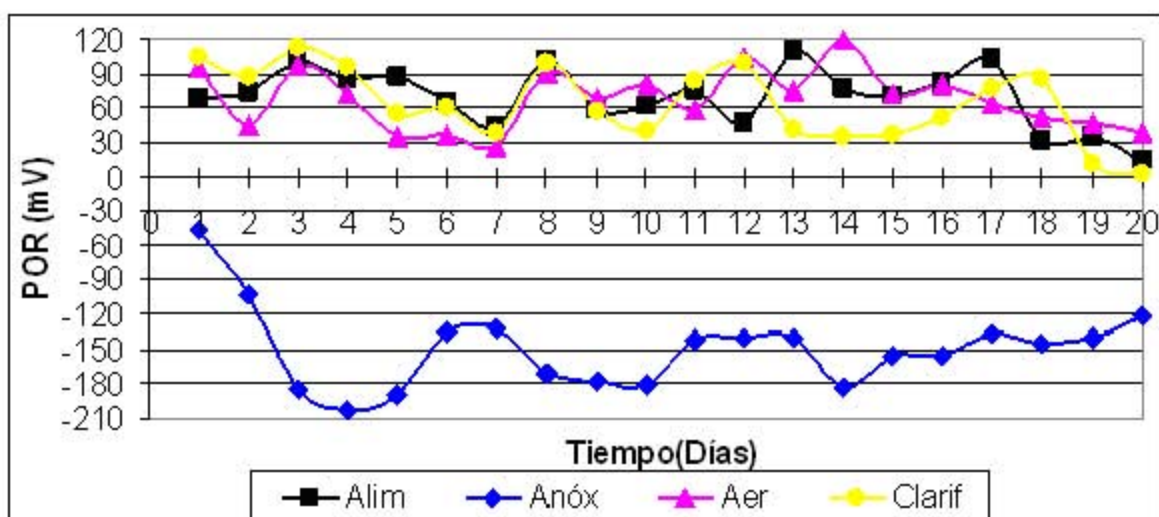
La cantidad de oxígeno en el reactor aerobio oscila alrededor de 3 mg/L lo cual es un indicador bueno ya que dicha concentración permite que los microorganismos presentes en el reactor se puedan desarrollar adecuadamente sin limitaciones en cuanto a la cantidad de oxígeno y que éste no funcione como reactivo limitante.

Así mismo dicha concentración de oxígeno disuelto permite el crecimiento de microorganismos autótrofos aerobios (nitrificantes) los cuales son indispensables en el proceso de nitrificación, para que sea transformado el nitrógeno orgánico y amoniacal que contienen las aminas gastadas a nitrito y luego a nitrato, y después sea recirculado el efluente, rico en nitratos, hacia el reactor anóxico y sean transformados los nitratos a óxidos de nitrógeno y posteriormente a nitrógeno gas.

Por último la cantidad de oxígeno disuelto en el sedimentador secundario presenta un aumento que va desde 0.2 hasta 1.5 mg/L esto a consecuencia de la aireación generada en el reactor aerobio, en donde los microorganismos realizaron la degradación de la amina sintética presentando la tendencia antes mencionada.

## Potencial Redox

El potencial redox es una propiedad fisicoquímica que presentan las soluciones acuosas donde se encuentran presentes solutos capaces de intercambiar electrones con un electrodo inerte (Martínez *et al.*, 2005; NMX-AA-012-SCFI-2001). El potencial redox es conocido por influir en el desarrollo bacteriano (Breznak & Costilow, 1994), está relacionado con el pH y con el contenido de oxígeno. Es análogo al pH ya que el pH mide la actividad de protones y el potencial redox mide la de los electrones (Martínez *et al.*, 2005). En la figura 31 se puede observar el comportamiento que presentan los microorganismos con respecto al potencial de óxido-reducción debido a los procesos metabólicos que están realizando. Con respecto al potencial redox mostrado en la alimentación de la amina sintética al sistema, se observa que se mantiene casi constante con valores entre 40 y 90 mV, lo cual indica que dicha alimentación posee propiedades aerobias o de oxidación.



**Figura 31. Medición del potencial REDOX**

En lo que respecta al reactor anóxico el potencial redox disminuye conforme pasan los días con valores que van desde -40 mV hasta -200 mV, y se mantiene constante durante el monitoreo. Esto indica que los microorganismos facultativos realizaron la reducción de los nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), recirculados desde el reactor aerobio, hasta llevarlo a nitrógeno gas ( $\text{N}_2$ ) y debido a la reducción realizada, los valores del potencial redox tienden a ser más negativos. Este proceso es muy importante ya que indica que en el reactor anóxico se está llevando a cabo el proceso de desnitrificación correspondiente. Por último, en el sedimentador secundario se pueden observar valores alrededor de 40 mV, esto indica que el efluente que sale del reactor aerobio y llega al sedimentador secundario es relacionado con los procesos de oxidación y se mantiene constante el valor al tener buena cantidad de oxígeno en el mismo evitando que el proceso de desnitrificación se lleva a cabo ahí mismo.

## Conductividad Eléctrica

La conductividad eléctrica es una expresión numérica de la capacidad de una solución para transportar una corriente eléctrica, éste método se basa en la propiedad que adquiere el agua de conducir la corriente eléctrica cuando tiene iones disueltos (NMX-AA-093-SCFI-2000).

Como se puede observar en la figura 32, la conductividad es debida a la presencia de sales inorgánicas presentes en el sistema donde se presentan tendencias similares con valores que van en aumento desde 3 hasta 4.5 mS/cm lo cual indica que conforme aumenta la concentración de materia orgánica de la amina sintética aumenta la cantidad de sales inorgánicas presentes en el sistema.

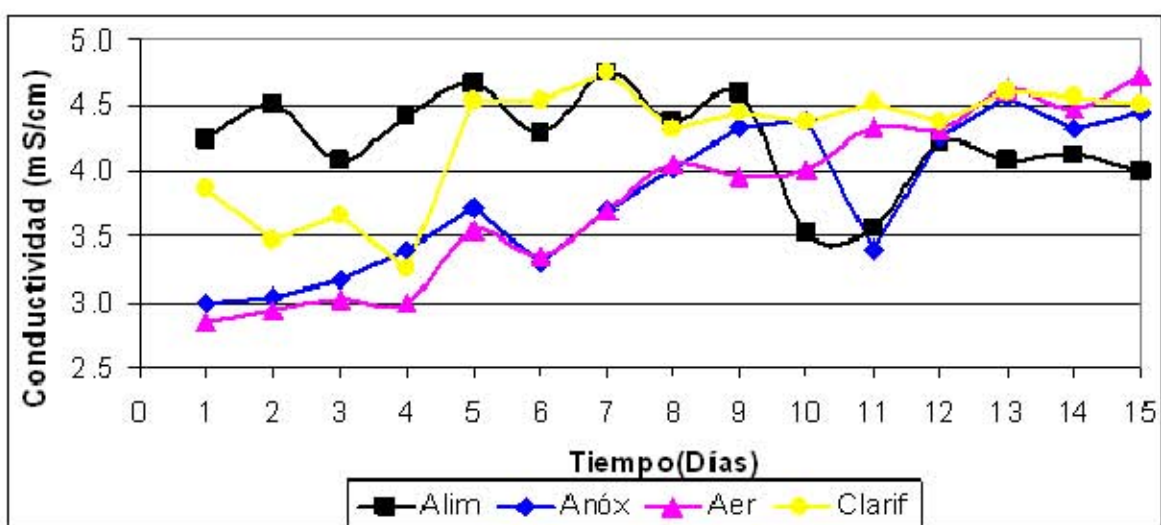


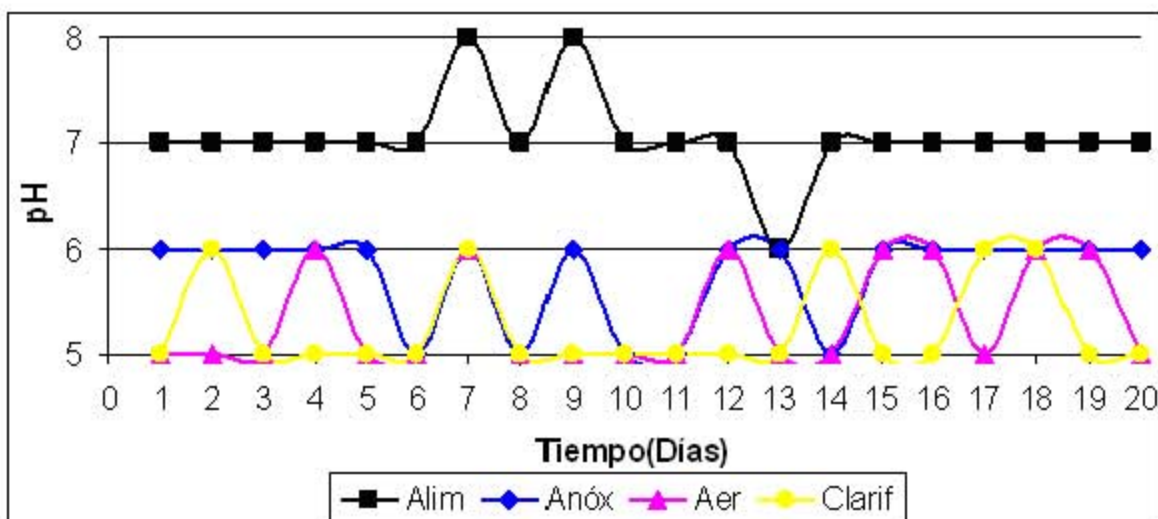
Figura 32. Medición de la conductividad

Se puede observar que la conductividad en el sedimentador secundario va en aumento con valores que van desde 3.5 mS/cm hasta valores de 4.3 mS/cm lo cual es indicador de que el efluente contiene sales disueltas que provienen del reactor. Con respecto a la conductividad en la alimentación los valores van en aumento desde 3 mS/cm hasta alcanzar valores de 4.3 mS/cm.

Esto se ve reflejado en cuanto a la concentración de materia orgánica, ya que al aumentar la concentración de la materia orgánica aumenta la conductividad eléctrica y por consiguiente aumenta la cantidad de sales disueltas en el sistema. La concentración de materia orgánica aumentó debido al periodo de aclimatación, esto es, se inició con una concentración de DQO aproximadamente de 300 mg/L aumentando gradualmente con valores de 100 mg/L hasta alcanzar una concentración de 1400 mg/L.

## pH

A una temperatura especificada, la determinación del pH proporciona un valor característico relacionado con el nivel de acidez intrínseca de la disolución examinada. Se puede considerar que el pH de una disolución es un número representativo de la actividad del ión hidronio (NMX-AA-008-SCFI-2000). En la figura 33 se puede observar que el pH de la amina sintética se trató de mantener constante a un valor de 7. Esto es para favorecer el crecimiento de los microorganismos en el sistema y para llevar a cabo el proceso de nitrificación-desnitrificación debido a que de acuerdo a la caracterización de la amina gastada real, se determinó que el pH es de 12 con lo cual, los microorganismos no podrían reproducirse debido al grado de alcalinidad alto que presentan dichas aminas. Es por ello que se trató de mantener un pH neutro. Los procesos de nitrificación y desnitrificación son eficientes en un cierto intervalo de temperatura y pH. La desnitrificación es más eficiente en pH neutro, mientras tanto la nitrificación puede ser óptima en un pH de 8 (Gutiérrez, 2005)

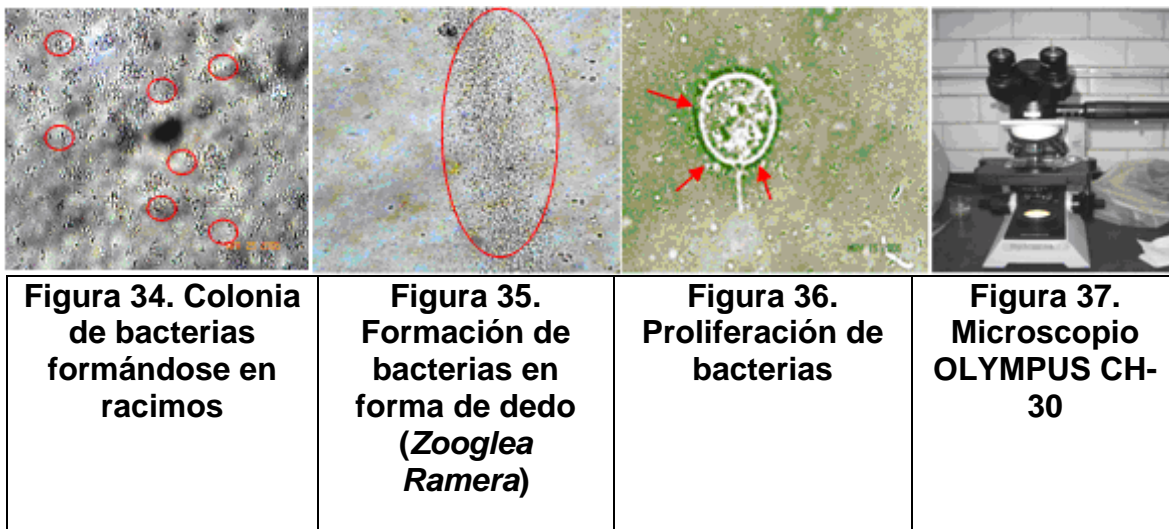


**Figura 33. Medición del pH**

Debido a las reacciones generadas por el proceso de nitrificación en el reactor aerobio se observa una disminución en los valores de pH, los cuales muestran valores entre 5 y 6 unidades de pH. Esto es indicador de que las bacterias están realizando el proceso antes mencionado y por consiguiente por cada mol de  $\text{NH}_4^+$  transformado las bacterias consumen 4.83 moles de  $\text{CaCO}_3$  (Metcalf y Eddy, 2003). Es por ello que dicha acción disminuye el valor de pH inicial con el que entra la alimentación básicamente 2 unidades que van desde 7 hasta 5. En el reactor anóxico se puede apreciar que los valores de pH se encuentran entre 5 y 6 mayoritariamente alrededor de 6. Esto es a consecuencia de que la desnitrificación es llevada a cabo en dicho reactor lo cual da como resultado la disminución de una unidad de pH con respecto a la alimentación.

## Análisis Microscópico

Se realizaron análisis microscópicos (figuras 34, 35 y 36) utilizando un microscopio binocular con adaptador para cámara fotográfica marca OLYMPUS modelo CH-30 (Figura 37) para conocer el tipo de microorganismos que se desarrollan durante la etapa de aclimatación obteniendo los siguientes resultados:



Con esta información se observa la presencia de bacterias, las cuales al no estar aclimatadas a la degradación de este tipo de contaminantes se agruparon en formaciones que les facilite captar los compuestos contaminantes adecuadamente, de esta manera se reprodujeron más fácilmente. En el proceso de lodos activados, la bacteria es el microorganismo de mayor importancia ya que es el responsable de la descomposición de la materia orgánica. Se ha reportado que el elemento fundamental del proceso de lodos activados es el crecimiento de la bacteria formadora de flóculo (*Zooglea*).

De acuerdo al análisis microscópico se observa que al inicio de la aclimatación, las bacterias se agrupan entre sí en forma de racimos para asimilar la amina sintética, y después de transcurrido el tiempo las bacterias se agruparon en forma vertical reproduciéndose constantemente llevando a cabo una formación conocida como forma de dedo típico de las colonias de bacterias *Zooglea Ramera*. Dichas bacterias pertenecen a la clase de microorganismos inferiores unicelulares, Por otra parte, se puede observar en la figura 34 la agrupación y reproducción en la cantidad de bacterias y conforme transcurre el tiempo (TRH) en la figura 35 se puede observar que las bacterias presentan una formación lineal. La figura 36 muestra que los microorganismos conforme transcurre el tiempo buscan la forma de obtener sustrato para sus procesos metabólicos con lo cual decrece su reproducción. Debido a esta situación las bacterias se adhieren a microorganismos muertos para adquirir su material celular como sustrato.

## AMINA SINTÉTICA

### Condiciones de Operación del Reactor Biológico

En la tabla 29 se establecen las condiciones de operación utilizadas para la primera fase experimental donde se utilizaron aminas sintéticas.

**Tabla 29. Condiciones de operación del trabajo experimental**

Parámetros	1-2 semanas	2-3 semanas	4-5 semanas	6-7 semanas
<b>Datos Bombas de Operación</b>				
Caudal de alimentación, mL/min	13	13	13	13
Caudal Rec. de Lodos, mL/min	7	7	7	7
Caudal Rec. Interna de Nitratos, mL/min	27	27	27	27
Flujo de aire, mL/min	5000	5000	5000	5000
Velocidad del mezclador, rpm	10	10	10	10
Porcentaje Rec. De Lodos, %	100	100	100	100
Porcentaje Rec. Int. Nitratos, %	200	200	200	200
<b>Datos del Licor Mezclado</b>				
Temperatura, °C	25	25	25	25
pH, rango	7	7	7	7
Oxígeno Disuelto, mg/L	3.5	3.5	3.5	3.5
Tiempo de Retención Celular (TRC) reactor anóxico, d	10	10	10	10
Tiempo de Retención Celular (TRC) reactor aerobio, d	10	10	10	10
Tiempo de Retención Hidráulica (TRH) reactor anóxico, h	3	3	3	3
Tiempo de Retención Hidráulica (TRH) reactor aerobio, h	12	12	12	12
SSV reactor anóxico, mg/L	1000	1000	1500	2000
SSV reactor aerobio, mg/L	1000	2000	2500	2000
F/M	0.1	0.1	0.1	0.1
Carga Orgánica mg DQO /mg SSV*d	0.9	0.9	0.9	0.9
Carga de Nitrógeno mg N-NT/mg SSV*d	0.8	0.8	0.8	0.8

Cabe resaltar que el TRC fue de 20 d y el TRH de 15 h, criterios de diseño establecidos por la literatura (Metcalf & Eddy, 2003). La concentración de SSV varió conforme pasaron las semanas llegando a obtener valores de 4000 mg/L. La carga orgánica y la carga de nitrógeno no variaron ya que la alimentación de materia orgánica y de nitrógeno fue constante. La relación F/M fue de 0.1 valor correspondiente al funcionamiento del sistema por lodos activados.

## Degradación de DQO

El primer paso para biodegradar sustancias tóxicas es la aclimatación de los microorganismos. Sin embargo se ha demostrado que la aclimatación no es permanente (Moreno-Andrade *et al.*, 2006). Después de iniciar la aclimatación, se realizaron análisis de DQO (figura 38) para evaluar el efecto que tienen los microorganismos sobre la amina sintética con DEA que se preparó. La línea marcada por triángulos en la parte superior de la gráfica representa la concentración de la amina gastada real empleada arriba de 750 mg/L. Marbán (2006) encontró que concentraciones de MEA, DEA Y DMEA superiores a 7000 mg/L en términos de DQO, puede causar efectos inhibitorios a la degradación de ésta. Con base en dichos resultados y otros trabajos realizados por Gutiérrez, (2005) se adicionó la amina sintética con concentraciones de 750 mg/L.

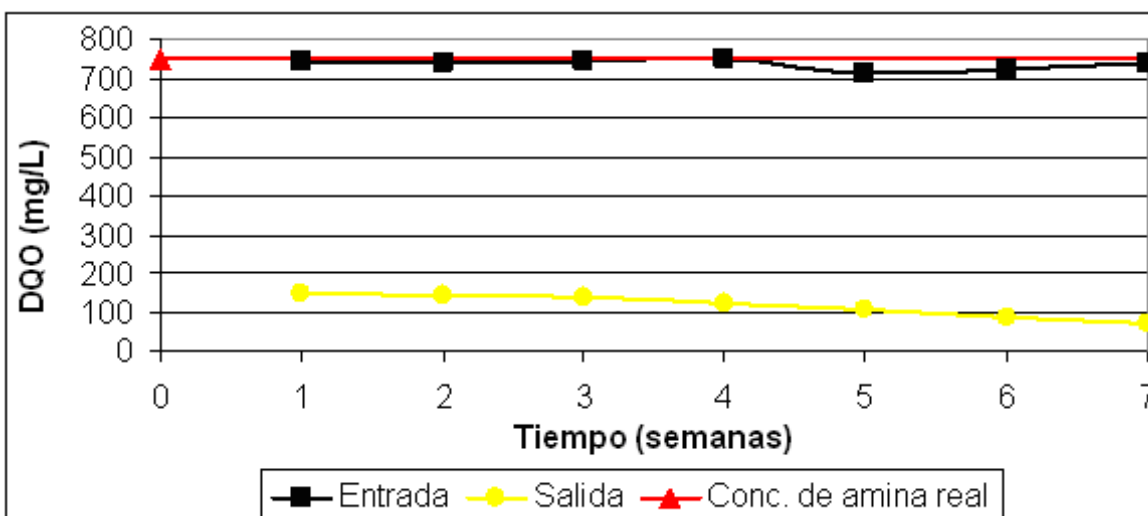


Figura 38. Degradación de amina sintética en términos de DQO

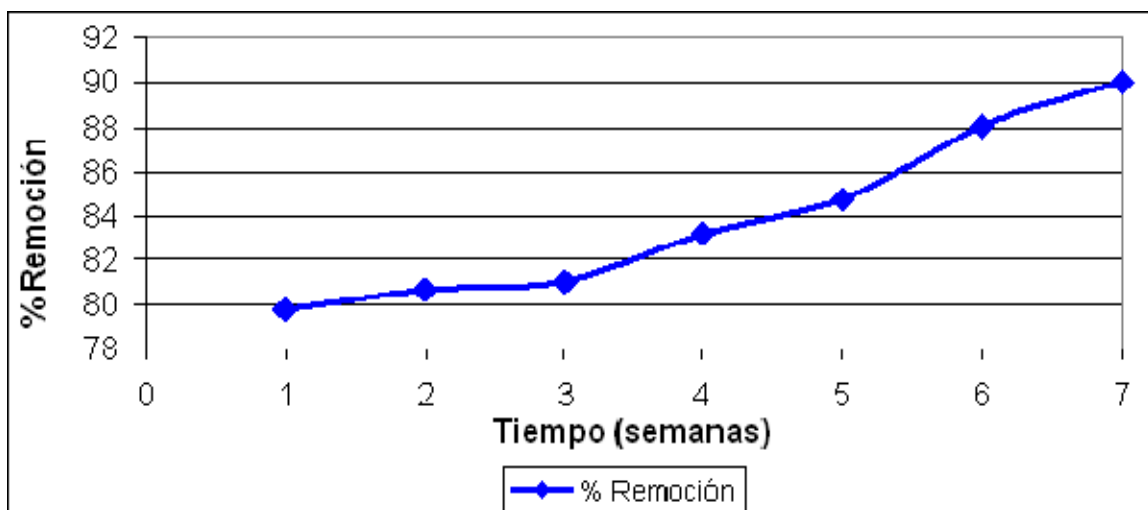


Figura 39. Porcentaje de remoción en términos de DQO

Durante el periodo de experimentación se adicionó la amina sintética al reactor biológico, representada por la línea marcada con cuadros en la figura 39, tratando de mantener constante la concentración de materia orgánica, medida como DQO, en valores alrededor de 750 mg/L. Trabajos anteriores (Gutiérrez, 2005) reportan eficiencias de remoción del 45 al 100% en un intervalo de concentración de dietanolamina de 7200 a 488 mg O<sub>2</sub>/L en términos de DQO.

De acuerdo a los resultados obtenidos en dichos trabajos, se decidió adicionar la amina sintética con las concentraciones antes mencionadas. Se puede apreciar el incremento de la eficiencia de remoción conforme pasan las semanas donde se obtuvieron eficiencias de remoción arriba del 80% mostrado en la figura 39, representado por la línea marcada por rombos.

### Desarrollo de Microorganismos

Las bacterias, hongos y algunos protozoos flagelados son microorganismos descomponedores. Los protozoos y metazoos (rotíferos y nematodos) son microorganismos consumidores (Vilaseca, 2001). A partir de la primera semana se realizó un análisis microscópico como se muestra en la figura 40, donde se observó el desarrollo de microorganismos superiores. Estudios realizados por Metcalf & Eddy (2003) demostraron que conforme transcurre el tiempo se van desarrollando microorganismos como son los protozoarios divididos en ciliados libres y fijos así como también se observó la presencia de rotíferos durante la etapa de aclimatación.



**Figura 40. Análisis microbiológico de la biomasa aclimatada**



Este tipo de microorganismos ayudan a la clarificación del efluente en un sistema biológico ya que se alimentan del material suspendido que se encuentra en el agua residual así de microorganismos patógenos del efluente que pueden ser dañinos al ambiente y la salud humana (Luna-Pabello, 2006).

El proceso de lodos activados consiste en una población microbiana densa mezclada en suspensión con el agua residual bajo condiciones aerobias, donde tasas altas de crecimiento y respiración microbiana se llevan a cabo purificando el agua a través de la metabolización de la materia orgánica presente a productos finales inorgánicos oxidados como  $\text{CO}_2$  o  $\text{NO}_3^-$  y la biosíntesis de nuevos microorganismos (Schleenstein, 2002). Es por ello el interés de conocer el desarrollo de los microorganismos presentes en el sistema a fin de observar el comportamiento de los mismos para llevar a cabo la degradación de la materia orgánica.

### **Degradación de Compuestos Nitrogenados Nitrógeno Orgánico y Amoniacal**

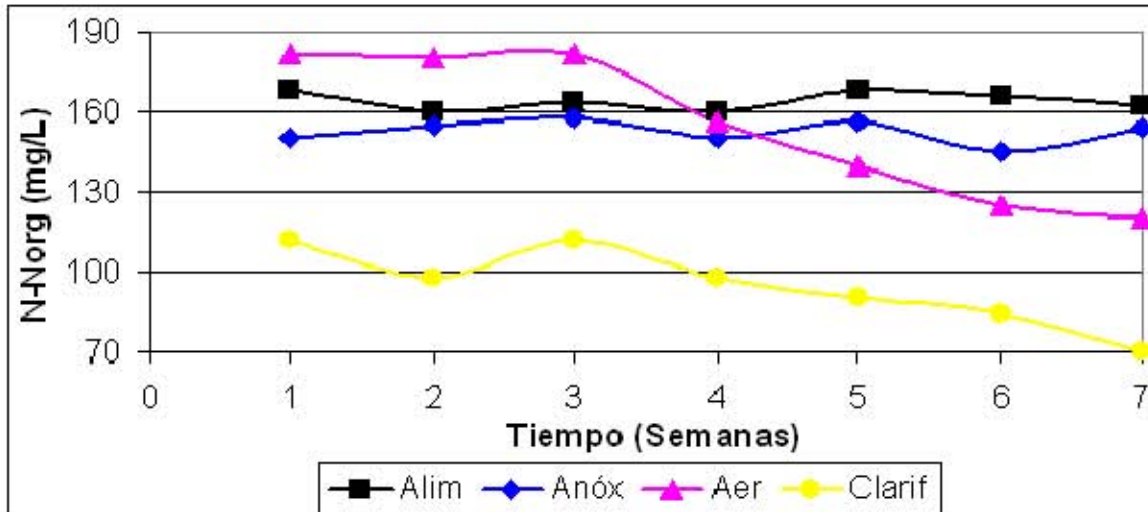
Como parte del proceso de nitrificación-desnitrificación el nitrógeno orgánico que contiene la amina sintética es transformado a nitrógeno amoniacal, reacciones conocidas como amonificación (o también conocidas como mineralización). En el método Kjeldahl los compuestos nitrogenados de la muestra se descomponen con ácido sulfúrico concentrado caliente, transformándose el nitrógeno de la mayoría de los grupos funcionales orgánicos en amonio (NMX-AA-026-SCFI-2001).

Es por ello que también se realizaron experimentos para evaluar las transformaciones que sufren dichos compuestos en los diferentes reactores y así conocer como se relacionan dichos compuestos en todo el proceso de nitrificación-desnitrificación.

### **Nitrógeno Orgánico (N-Norg)**

Las dos principales fuentes de contaminación nitrogenada son 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 (Dapena & Rozano, 1995). En el caso de las aminas gastadas la fuente de nitrógeno proviene de la dietanolamina.

En la figura 41 se puede observar que la concentración nitrógeno orgánico en la alimentación, representada por la línea marcada por cuadros, se mantiene casi constante durante el periodo de aclimatación con valores entre 160 y 170 mg/L.

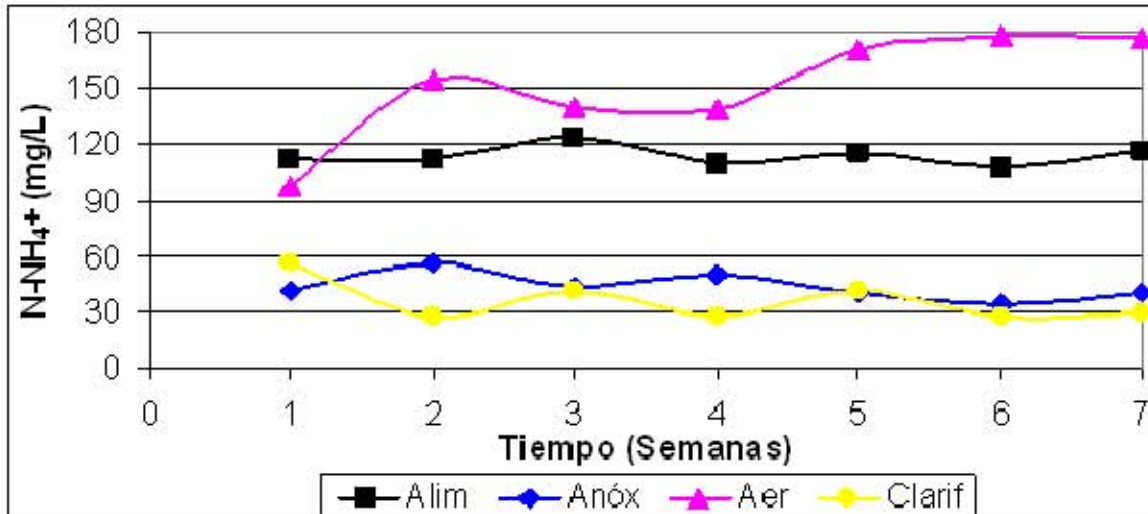


**Figura 41. Transformación de nitrógeno orgánico**

Esto se debió a que las cantidades de nutrientes con las que se preparó la amina sintética se mantuvieron constantes. En el reactor anóxico, representado por la línea marcada por rombos, se puede observar que la concentración de nitrógeno orgánico presenta una ligera disminución de 150 a 145 mg/L, esto fue gracias a que en el reactor anóxico existen microorganismos encargados de realizar el proceso de hidrólisis del nitrógeno orgánico a nitrógeno amoniacal, pero la transformación del nitrógeno orgánico es más significativa en el reactor aerobio por la presencia de oxígeno. Así mismo la cantidad de nitrógeno orgánico en el reactor aerobio, mostrada por la línea marcada por triángulos, se mantiene casi constante durante las primeras 3 semanas, esto es por la cantidad de nitrógeno orgánico que entra al reactor con valores de 150 mg/L, la cual es alta para que los microorganismos puedan transformarla o amonificarla rápidamente. Pero a partir de la semana 4, los microorganismos se adaptaron a la concentración del nitrógeno orgánico y comenzaron a realizar la transformación del mismo a nitrógeno amoniacal donde se puede observar una disminución.

### **Nitrógeno Amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)**

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). En la figura 42 se puede observar, que la concentración nitrógeno amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) en la alimentación, representada por la línea marcada por cuadros, se mantiene casi constante durante el periodo de aclimatación con valores entre los 110 y 120 mg/L debido a que se trató de mantener las condiciones para que los microorganismos se adaptaran a las diferentes formas de nitrógeno presentes en la amina sintética.



**Figura 42. Transformación de nitrógeno amoniacal**

En el reactor anóxico, representado por la línea marcada por rombos, se observa que la cantidad de nitrógeno amoniacal se mantiene constante con valores de 40 mg/L. Esto es debido a que el nitrógeno amoniacal no puede ser aprovechado por los microorganismos que se encuentran en dicho reactor y además porque el nitrógeno amoniacal que los microorganismos no pueden transformar a nitratos se recircula desde el reactor aerobio al reactor anóxico y por ello se mantiene dicha cantidad. Por el contrario en el reactor aerobio, representado por la línea marcada por triángulos, la cantidad de nitrógeno amoniacal va en aumento gradualmente desde valores que van de 65 hasta 150 mg/L. El aumento se puede explicar debido a que el nitrógeno orgánico que contiene la amina sintética durante las primeras semanas los microorganismos están hidrolizándolo conforme pasan las semanas, pero a partir de la 4 semana, los microorganismos comienzan a transformarlo (amonificar) realizando el proceso de nitrificación. La cantidad de nitrógeno amoniacal que se encuentra en el sedimentador secundario, representado por la línea marcada por círculos, es casi constante con valores de 30 mg/L esto es debido a que no todo el nitrógeno amoniacal fue transformado en el reactor aerobio y parte del mismo es descargado en el efluente.

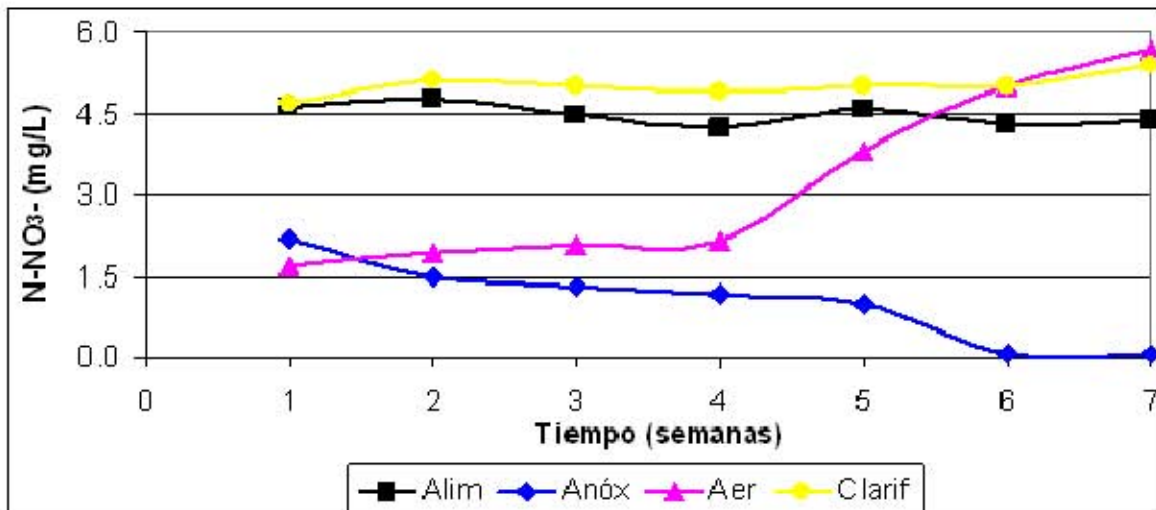
### Nitratos y Nitritos

Se realizó la cuantificación de nitrógeno en forma de nitritos y nitratos donde se realizó el proceso de nitrificación-desnitrificación en los reactores anóxico y aerobio. El nitrato se encuentra sólo en pequeñas cantidades en las aguas residuales domésticas, pero en el diluyente de las plantas de tratamiento biológico desnitrificante, el nitrato puede encontrarse en concentraciones de hasta 30 mg de  $N-NO_3^-/L$ . El nitrato es un nutriente esencial para muchos autótrofos fotosintéticos, y en algunos casos ha sido identificado como el determinante del crecimiento de estos (NMX-AA-079-SCFI-2001).

El nitrógeno de nitritos rara vez aparece en concentraciones mayores a 1 mg/L aún en efluentes de plantas de tratamiento municipales. Su concentración en aguas superficiales y subterráneas es normalmente más baja de 0,1 mg/L Debido a que el nitrógeno es un nutriente esencial para organismos fotosintéticos, es importante el monitoreo y control de descargas del mismo al ambiente (NMX-AA-099-SCFI-2006)

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

En la figura 43 se observa, que la tendencia fue un aumento en la cantidad de nitratos debido al proceso de nitrificación que se lleva a cabo en el reactor aerobio. La cantidad de nitratos en la alimentación, representada por la línea marcada por cuadros, se mantuvo casi constante en valores promedios de 4.5 mg/L, esto es debido a las concentraciones que se mantuvieron al realizar las diluciones correspondientes.



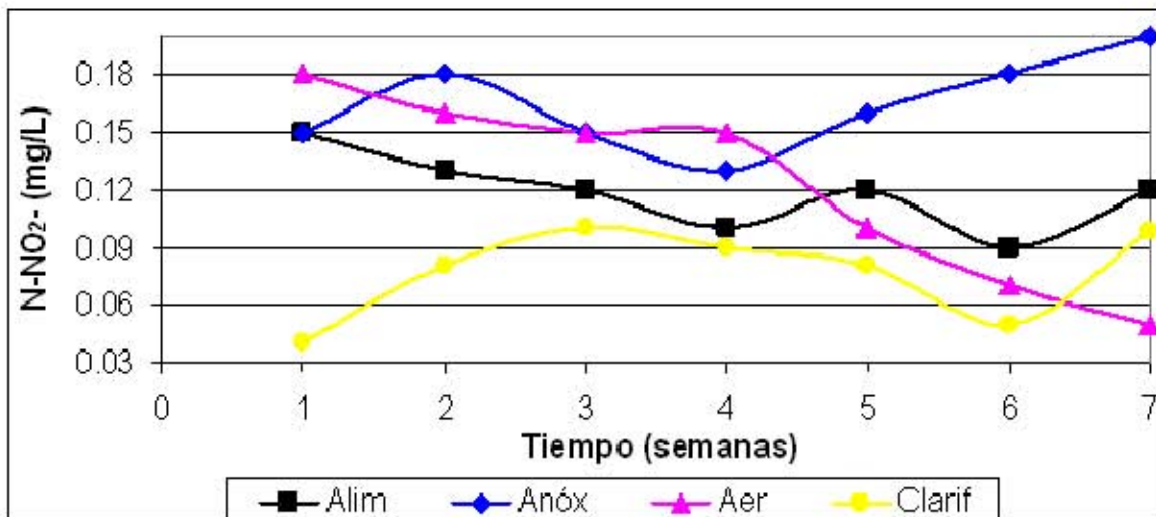
**Figura 43. Transformación de nitratos**

En el reactor anóxico, representado por la línea marcada por rombos, se puede observar que la concentración de nitratos de la semana 1 a la semana 2 disminuyó con valores de 2 mg/L a 1 mg/L y a partir de la semana 4 semana los valores disminuyeron hasta llegar a valores cercanos a 0.02 mg/L. Esta acción se realizó debido a la acción de los microorganismos que realizan la transformación de los compuestos nitrogenados que contiene la amina sintética y con lo cual, se llevó a cabo la reducción de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) a nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ) hasta nitrógeno gas ( $\text{N}_2$ ). En cuanto a la cantidad de nitratos en el reactor aerobio, se aprecia la oxidación del nitrógeno amoniacal que involucra el proceso de nitrificación. En la línea marcada por triángulos, se puede observar que a partir de la semana 1 la cantidad de nitratos empezó a aumentar con valores que van desde 1.5 mg/L hasta 2 mg/L pero a partir de la semana 4, se incremento la cantidad de con valores que van desde 2 mg/L hasta llegar a valores de 5.8 mg/L.

Esto se llevó a cabo porque los microorganismos transformaron el nitrógeno amoniacal que contiene la amina sintética a nitritos ( $\text{NO}_2$ ) y luego a nitratos ( $\text{NO}_3$ ). Por último, en el sedimentador secundarios se observa que la cantidad de nitratos desde la semana 1 se mantienen constantes en valores promedio entre 4.5 y 5 mg/L esto indica que el efluente del reactor aerobio que es descargado al sedimentador secundario contiene nitratos y son representados en dicho sistema.

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

Durante el proceso de nitrificación se lleva a cabo lo que se conoce como nitrificación parcial en donde el nitrógeno amoniacal es transformado a nitrito. En la figura 44 se puede observar que la cantidad de nitritos en la alimentación disminuye desde la semana 1, con valores que van de 0.15 mg/L hasta 0.12 mg/L.

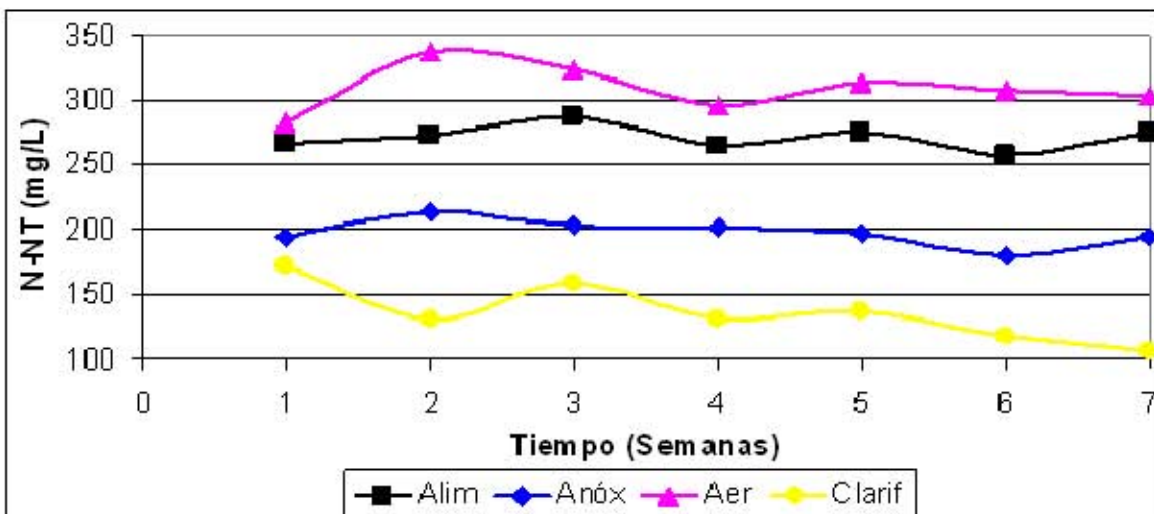


**Figura 44. Transformación de nitritos**

En reactor anóxico (representado por la línea marcada por rombos) presenta durante las primeras 3 semanas una disminución en la cantidad de nitritos con valores que van de 0.18 mg/L hasta 0.13 mg/L, debido a que durante la oxidación de nitrógeno amoniacal a nitratos en el reactor aerobio la cantidad de nitratos era mínima con valores constantes de 1.6 mg/L. A partir de la semana 4, la cantidad de nitritos comenzó a incrementarse, esto se debe a que la cantidad de nitratos en el reactor aerobio se incrementó llegando a valores de 6 mg/L. Como consecuencia de las reacciones de nitrificación-desnitrificación la cantidad de nitritos en el reactor aerobio, representado por la línea marcada por triángulos, disminuyó con valores que van desde 0.18 mg/L hasta 0.4 mg/L. Esto se llevó a cabo porque los microorganismos en dicho reactor al llevar a cabo la oxidación de nitrógeno amoniacal a nitritos, la reacción correspondiente es rápida por lo cual los nitritos se oxidan rápidamente para formar nitratos y no se logra cuantificar.

## Nitrógeno Total (N-NT)

El nitrógeno total Kjeldhal (NTK) es la suma del nitrógeno orgánico y amoniacal, y se determina para cuantificar las especies de nitrógeno presentes en los contaminantes que se necesitan para determinar el nitrógeno total. El nitrógeno total (NT) es igual a  $NT = N\text{-NTK} + N\text{-NO}_3^- + N\text{-NO}_2^-$ . Éste parámetro es el más importante que se tiene que tener en cuenta ya que dicho parámetro es considerando dentro de la normatividad ambiental (NOM-001-SEMARNAT-1996) como parámetro para cumplir los límites máximos permisibles para descargas de nitrógeno a cuerpos receptores tipo A, B, C (en el caso de las refinerías de PEMEX son cuerpos receptores tipo C). En la figura 45 se observa la cantidad de NT durante la etapa de aclimatación. Se puede observar que la cantidad de NT en la alimentación, representada por la línea marcada por cuadros, se mantiene casi constante entre 260 y 280 mg/L, esto es debido a la cantidad de nutrientes con los cuales se preparó la amina sintética, ya que se trató de mantener constante para que los microorganismos asimilaran cantidades de nitrógeno suficientes para que lleven a cabo el proceso de nitrificación-desnitrificación.



**Figura 45. Nitrógeno total amina sintética**

La cantidad de NT en el reactor anóxico, representado por la línea marcada por rombos, se mantiene baja y constante con valores de 200 mg/L ya que la cantidad de nitrógeno amoniacal y orgánico que se generó y degradó en el reactor aerobio es recirculada al reactor anóxico, y por la cantidad de NT que es recirculada desde el sedimentador secundario. En el reactor aerobio la cantidad de NT, representada por la línea marcada por triángulos, tiene un ligero aumento respecto a lo que entra al sistema. Esto es porque la cantidad de nitratos y nitrógeno amoniacal aumentan en el reactor aerobio debido a las reacciones generadas por los microorganismos para la obtención de energía y llevar a cabo sus procesos metabólicos. Se puede observar que la cantidad de NT del sedimentador secundario, representado por la línea marcada por círculos, tiene valores cercanos a 100 mg/L obteniendo eficiencias de remoción del 60% durante la etapa de

aclimatación, con lo cual se demuestra que el sistema de nitrificación-desnitrificación trabaja adecuadamente.

### Pruebas a Régimen Continuo Utilizando Aminas Gastadas Reales

Concluida la etapa de aclimatación con amina gastada sintética y habiendo obtenido resultados satisfactorios sobre la degradación de la misma y la transformación de los compuestos nitrogenados mediante el proceso de nitrificación-desnitrificación se llevó a cabo la sustitución de la amina sintética por la amina real, donde se realizaron los mismos análisis anteriormente mencionados.

### Aclimatación de Microorganismos a Amina Real

Se realizaron las siguientes mediciones: Oxígeno disuelto (OD), Potencial Oxido-Reducción (POR), Conductividad, pH. Dichas mediciones son las mismas que se realizaron para conocer el comportamiento que los microorganismos presentaron durante la aclimatación a amina sintética.

### Oxígeno Disuelto

Se llevó a cabo el monitoreo de éste parámetro durante la segunda etapa donde los microorganismos son aclimatados con amina real obteniéndose los resultados mostrados en la figura 46:

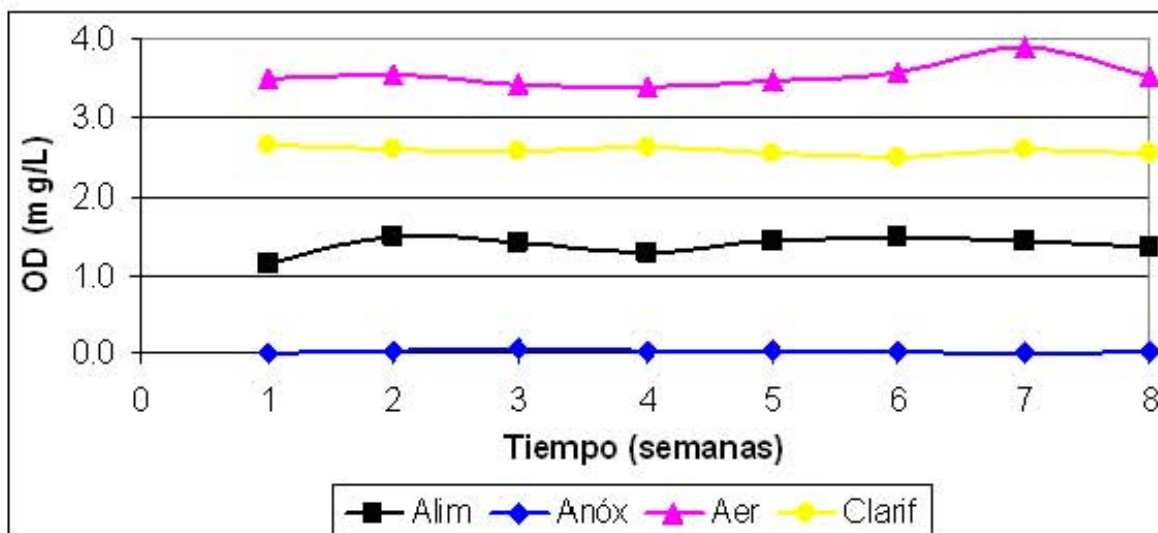


Figura 46. Determinación de oxígeno disuelto

La concentración de la alimentación, representada por la línea marcada por cuadros, se puede observar que se mantiene casi constante en valores de 1.1 y 1.4 mg/L. Esto es debido a que la amina real no contiene casi oxígeno disuelto y al ser preparada con los nutrientes necesarios, la cantidad de oxígeno presente aumentó poco manteniendo constante el valor durante las 8 semanas de

experimentación. Otro punto importante es la cantidad de oxígeno disuelto en el reactor anóxico, representado por la línea marcada por rombos, ya que los valores de oxígeno se mantienen cercanos a cero, lo cual favorece que los microorganismos lleven a cabo el proceso de desnitrificación. Esto se ve reflejado por en el funcionamiento del sistema ya que al haber aclimatado previamente los microorganismos, éstos no tuvieron problemas para adaptarse a las condiciones con amina real para llevar a cabo la degradación de la misma. También se puede observar la concentración de oxígeno en el reactor aerobio, representado por la línea marcada por triángulos, la cual oscila en valores entre 3.5 y 4 mg/L esto es debido a que la aireación en el reactor es suministrada por bombas de aire donde se estableció el suministro al máximo de su capacidad, es decir, se suministró aire al reactor con un caudal de 5000 mL/min de aire, con el objetivo de que los microorganismos al realizar la degradación de la amina real consuman oxígeno y no se vean afectados por falta de oxígeno en el sistema, además se mantuvo constante el suministro de aire al máximo para favorecer el desarrollo de microorganismos nitrificantes en el reactor. La concentración de oxígeno en el sedimentador secundario, representado por la línea marcada por círculos, se mantiene en valores cercanos a 3 mg/L esto como consecuencia de la aireación proporcionada al reactor aerobio.

### Potencial REDOX

Se llevó a cabo la determinación del potencial de óxido-reducción como se muestra en la figura 47, ya que tiene una íntima relación con las reacciones de nitrificación-desnitrificación así como con la cantidad de oxígeno presente en los medios donde se llevan a cabo dichas reacciones. En esta segunda etapa fue importante seguir el monitoreo de dicho parámetro ya que el interés es realizar la degradación de la amina real así como llevar a cabo la transformación de los compuestos nitrogenados presentes.

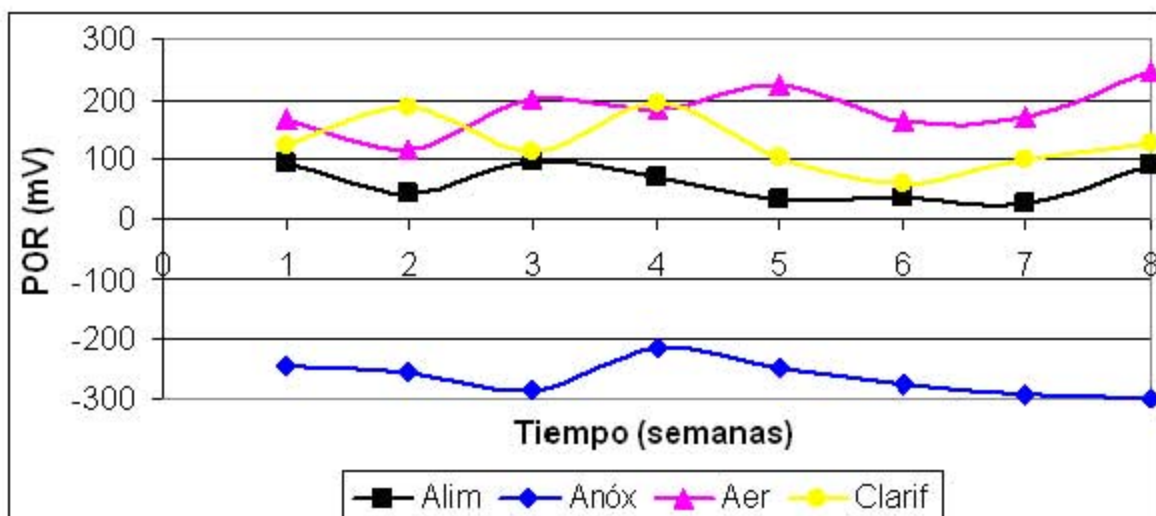


Figura 47. Determinación del potencial REDOX



Como se puede observar, el POR mostrado en la alimentación, representado por la línea marcada por cuadros, los valores son positivos manteniéndose en valores cercanos a 100 mV, esto es debido a que la amina real fue preparada con soluciones nutrientes y con agua de la llave la cual cuenta con oxígeno presente aumentando la cantidad de POR. En el reactor anóxico, mostrado por la línea marcada por rombos, se puede observar que durante la etapa de experimentación las reacciones generadas en el mismo fueron reacciones de reducción o negativas (esto es por la reducción de nitratos a nitritos) llegando a valores muy cercanos a los -300 mV.

Esto se llevó a cabo gracias a la previa aclimatación con amina sintética ya que al realizar el cambio de amina sintética a amina real los microorganismos no sufrieron un efecto inhibitorio y además se adaptaron rápidamente a las características propias de la amina real para realizar la transformación de los compuestos nitrogenados presentes. En el reactor aerobio, mostrado por la línea marcada por círculos, los valores de POR se presentaron desde 100 mV hasta llegar a valores cercanos a 200 mV. Esto es a causa de que las reacciones de nitrificación o de oxidación son positivas llevándose a cabo adecuadamente. Así mismo en el sedimentador secundario, representado por la línea marcada por círculos, se pueden apreciar valores positivos de POR con lo cual se comprueba que el efluente en el sedimentador esta aireado.

### Conductividad eléctrica

Otro factor importante a determinar fue la conductividad eléctrica mostrada en la figura 48, ya que con éste parámetro se puede apreciar el comportamiento que se presenta durante las reacciones de sistema y ver en que forma interactúan los componentes de la amina real.

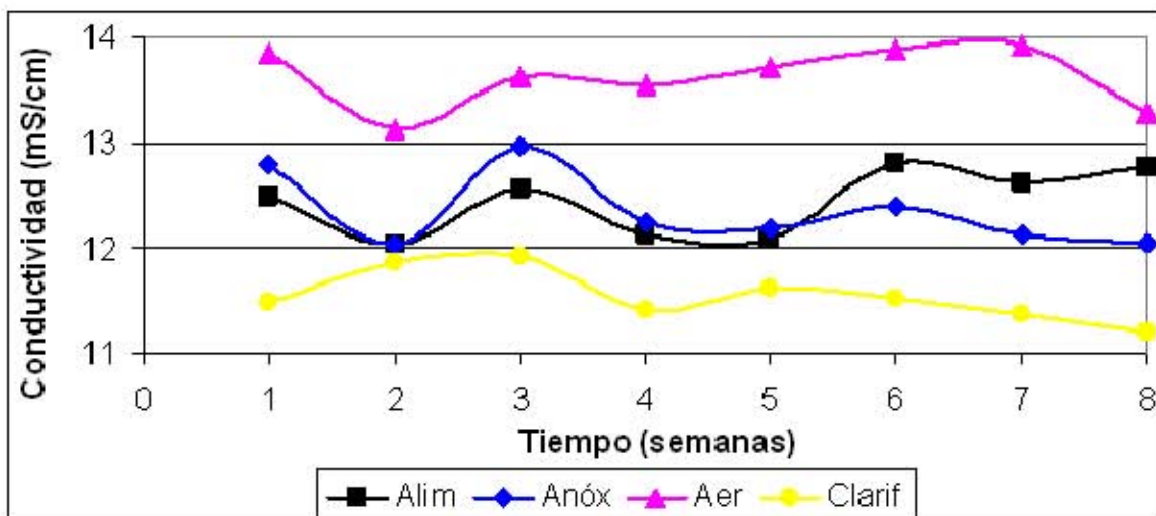


Figura 48. Determinación de la conductividad eléctrica

La conductividad de la alimentación, representada por la línea marcada por cuadros, oscila entre valores de 12 y 13 mS/cm, esto es debido a que la conductividad que contiene la amina real es de 12 mS/cm, y al preparar la alimentación con los nutrientes necesarios dicho valor se mantuvo constante. Con respecto a la conductividad en el reactor anóxico, representado por la línea marcada por rombos, se puede apreciar que los valores son similares a los de la alimentación esto es porque las reacciones que se generan en dicho reactor no provocan un aumento en la generación de sales disueltas en el sistema. Por ello los valores de conductividad no son altos, los cuales son cercanos a 12 mS/cm. Con respecto a la conductividad presente en el reactor aerobio, representado por la línea marcada por triángulos, se muestra que los valores se incrementan con respecto a la alimentación con valores que van desde 13 mS/cm hasta 14 mS/cm. Esto se produce debido a la degradación de la amina real en el reactor aerobio ya que los componentes de la misma sufren una transformación generando iones disueltos en el sistema, además debido a los iones que se generan por la transformación de los compuestos nitrogenados del proceso de nitrificación-desnitrificación. Por último la conductividad en el sedimentador secundario tiende a disminuir de valores que van de 12 mS/cm hasta 11 mS/cm, esto a causa de que el efluente es clarificado.

## pH

Con respecto a la determinación de pH, se realizó dicha medición, como se muestra en la figura 49, para determinar las unidades de pH presente en cada reactor. Cabe aclarar que debido al pH alto que tiene la amina real, se ajustó el pH a valores entre 7 y 8, que son los valores donde los microorganismos se desarrollan adecuadamente además de realizar el análisis experimental propuesto.

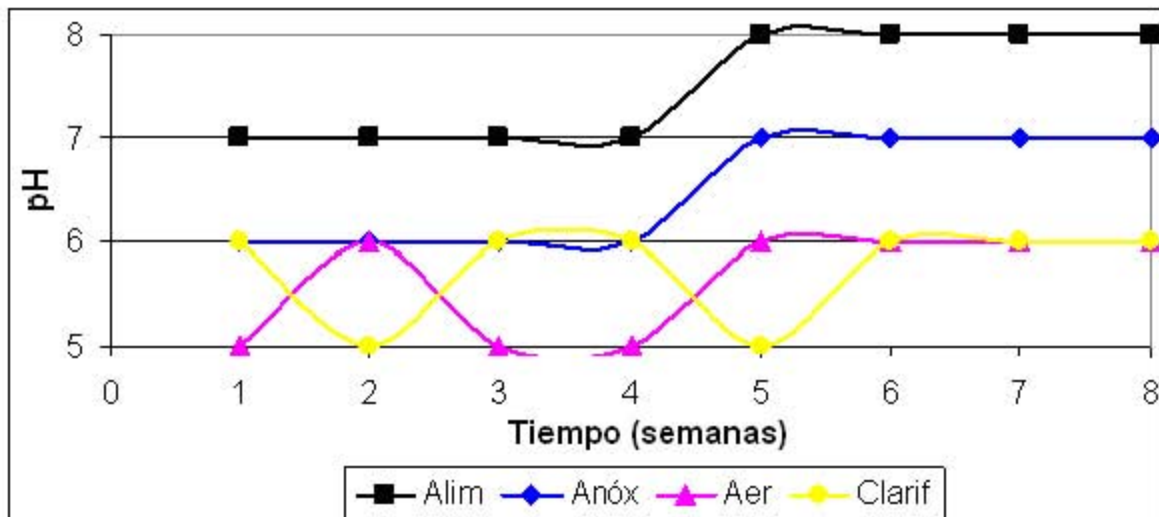


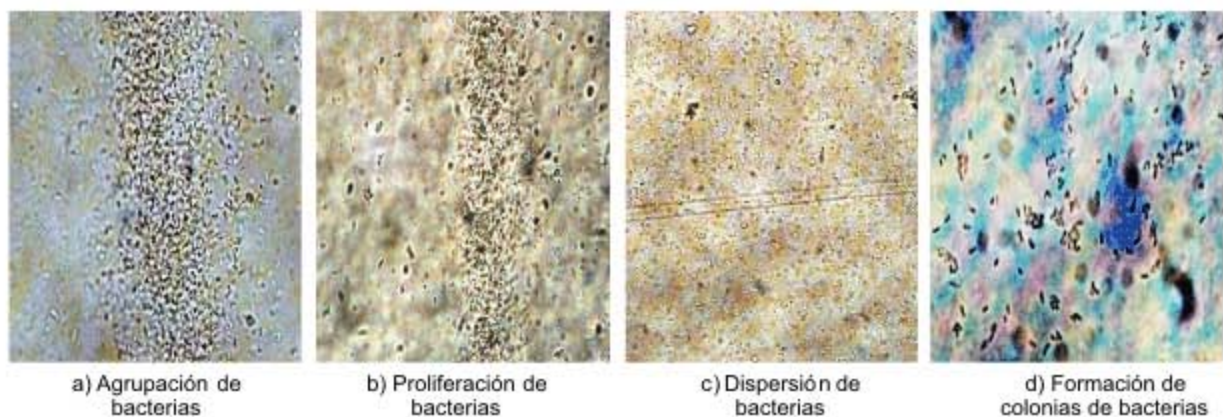
Figura 49. Determinación de pH

Como se mencionó anteriormente el pH de la alimentación, representado por la línea marcada por cuadros, se ajustó a un valor de 7 durante las primeras cuatro semanas y las últimas 4 semanas se ajustó a 8. Se pueden observar los valores de pH mostrados en el reactor anóxico, representado por la línea marcada por rombos, en donde el pH disminuye una unidad, de 7 a 6 y posteriormente de 8 a 7.

Esto es consecuencia de las reacciones generadas por el sistema para que los microorganismos transformaran los compuestos nitrogenados los cuales consumen alcalinidad. En el reactor aerobio sucedió de la misma forma que en reactor anóxico, el pH disminuyó una unidad, de 6 a 5 y luego de 7 a 6. Esto es porque se lleva a cabo un consumo de alcalinidad en la transformación de los compuestos nitrogenados presentes. Debido al consumo de alcalinidad presente en el sistema, los valores de pH presentados en el sedimentador secundario, representado por la línea marcada por círculos, se mantienen casi constantes de acuerdo a los valores que presenta el efluente del reactor aerobio. Esto es que se mantiene el pH a lo largo de la etapa de experimentación en valores de 6 para el efluente clarificado.

### **Análisis Microscópico Inicial**

La predominancia de algunas especies de microorganismos está determinada por las características del agua residual (influyente), de las condiciones ambientales, del diseño del proceso y del modo de operación de la planta (Macías-Ontiveros, 2005). Como se puede apreciar en la figura 50, al pasar a la segunda fase experimental, los microorganismos que se presentaron inicialmente fueron las bacterias nuevamente. En el proceso de lodos activados, la bacteria es el microorganismo de mayor importancia ya que es el responsable de la descomposición de la materia orgánica. Es por ello que al realizar la aclimatación de los microorganismos a la amina real se realizó un análisis microscópico para evaluar el comportamiento de las bacterias.



**Figura 50. Desarrollo de bacterias en el sistema nitrificación-desnitrificación**

## Descripción del Análisis Microscópico Inicial

(a) Las bacterias al entrar en contacto con la amina real, se agruparon en una formación que les pudiera permitir asimilar mejor la amina para incrementar su área superficial. De éste modo es llevada a cabo la aclimatación ya que después de entrar en contacto con la amina real y al asimilar los compuestos tóxicos que contiene, dichas bacterias se desarrollaron y proliferaron, con lo cual, la formación que realizaron al inicio de la aclimatación ya no fue posible que la mantuvieran.

(b) A pesar de tratar de mantener la formación inicial, el desarrollo de bacterias nuevas abarca más áreas, llegando a un punto en donde las bacterias se desarrollaron mayoritariamente en el sistema.

(c) Se puede observar que las bacterias se dispersaron al paso del tiempo debido a la adaptación que realizaron con la amina real.

(d) Las bacterias al dispersarse y haberse desarrollado en todo el sistema, formaron colonias de las diferentes especies de bacterias que existen en el proceso de lodos activados para dar lugar al crecimiento de bacterias nitrificantes y llevar a cabo el proceso de nitrificación.

## AMINA REAL

### Condiciones de Operación del Reactor Biológico

Durante la etapa de experimentación se mantuvieron condiciones de operación de los equipos instalados en el sistema y de las condiciones presentadas en cada una de las fases del reactor construido las cuales permitieron que se desarrollaran las tendencias de degradación de materia orgánica como de nitrógeno. Se puede observar en la tabla 30, los parámetros que se manejaron durante la etapa experimental con aminas reales; dichos parámetros se manejaron de acuerdo a las condiciones de operación planteadas en la metodología.

**Tabla 30. Condiciones de operación con aminas reales**

Parámetros	1-2 semanas	3-4 semanas	5-6 semanas	7-8 semanas
<b>Datos Bombas de Operación</b>				
Caudal de alimentación, mL/min	36	36	19	<b>13</b>
Caudal Rec. de Lodos, mL/min	19	19	11	<b>7</b>
Caudal Rec. Interna de Nitratos, mL/min	78	78	42	<b>27</b>
Flujo de aire, mL/min	2500	2500	5000	<b>5000</b>
Velocidad del mezclador, rpm	30	30	20	<b>10</b>
Porcentaje Rec. De Lodos, %	50	50	75	<b>100</b>
Porcentaje Rec. Int. Nitratos, %	100	100	150	<b>200</b>
<b>Datos del Licor Mezclado</b>				
Temperatura, °C	25	26	25	<b>25</b>
pH, rango	7	7	8	<b>8</b>

**Tabla 30. Condiciones de operación con aminas reales (Cont...)**

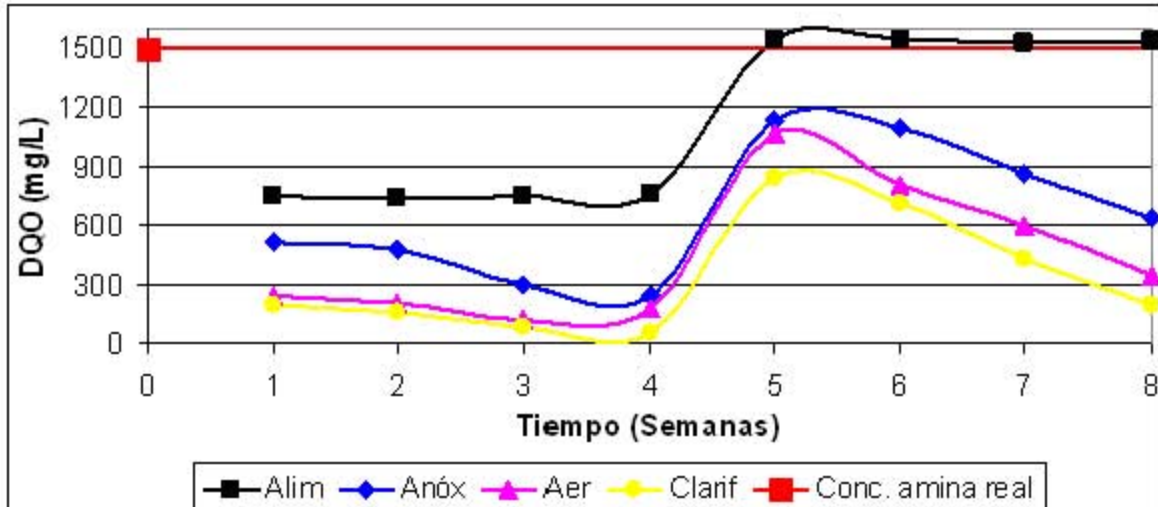
<b>Parámetros</b>	<b>1-2 semanas</b>	<b>3-4 semanas</b>	<b>5-6 semanas</b>	<b>7-8 semanas</b>
Oxígeno Disuelto, mg/L	3	3	3.5	<b>3.5</b>
Tiempo de Retención Celular (TRC) reactor anóxico, d	5	5	5	<b>10</b>
Tiempo de Retención Celular (TRC) reactor aerobio, d	5	5	10	<b>10</b>
Tiempo de Retención Hidráulica (TRH) reactor anóxico, h	1	1	2	<b>3</b>
Tiempo de Retención Hidráulica (TRH) reactor aerobio, h	4	4	8	<b>12</b>
Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV) reactor anóxico, mg/L	1000	1500	2000	<b>2000</b>
Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV) reactor aerobio, mg/L	2000	1500	2000	<b>2000</b>
F/M	0.1	0.1	0.2	<b>0.2</b>
Carga Orgánica mg DQO /mg SSV*d	1.9	1.9	3.9	<b>3.9</b>
Carga de Nitrógeno mg N-NT/mg SSV*d	0.2	0.2	0.3	<b>0.3</b>

Las condiciones de operación presentadas se dividieron en tres secciones que van en el siguiente orden: bajo (semana 1-4), medio (semanas 5-6) y alto (semanas 7-8). Esto es debido a que se evaluaron dichas secciones con el objetivo de determinar cual de las tres secciones presenta las mejores condiciones de operación y la que presenta las mejores condiciones de degradación de materia orgánica así como de compuestos nitrogenados.

De los resultados mostrados en la tabla 31, la sección de las condiciones de operación ALTA de las semana 7-8 fue la que permitió la degradación de contaminantes de una mejor forma, dicha sección se encuentra en la cuarta columna y marcada en negritas. En dichas condiciones cabe resaltar que el TRH de 15 h y la concentración de SSV en cada reactor de 2000 mg/L con un total de 4000 mg/L, fueron adecuados para que los microorganismos realizaran sus procesos metabólicos sin que se inhibieran por los contaminantes presentes en las aminas reales y con ello comprobar que las condiciones presentadas en éste trabajo son las mejores.

### **Degradación de DQO**

Se llevó a cabo el análisis de la degradación de materia orgánica en términos de DQO y se evaluaron los resultados que se muestran en la figura 52. La concentración máxima de amina real se representa por la línea marcada en la parte superior de la figura 51, con el objetivo de visualizar la cantidad máxima de amina real que se empleó durante la etapa experimental.



**Figura 51. Degradación de amina real en términos de DQO**

La concentración de amina real en la alimentación, representada por la línea marcada por cuadros, se puede observar que al inicio de la primera semana se encuentra en valores cercanos a 750 mg/L esto es debido a la metodología que se planteó en donde se incluye como una de las variables la concentración de amina real adicionada al sistema y se manejan dos niveles, alto y bajo, en donde el nivel alto corresponde a 1500 mg/L y el nivel bajo corresponde a 750 mg/L.

Es por ello que a partir de la primera semana y hasta la cuarta semana la concentración se mantiene constante sin modificarla, pero a partir de la cuarta semana la concentración se aumentó al doble con el fin de evaluar el comportamiento de los microorganismos a una concentración más alta y ver el efecto que se presenta, es importante resaltar que los microorganismos ya se encuentran aclimatados. Debido a que los microorganismos ya se encuentran aclimatados a la concentración de la amina sintética y como se inició la adición de amina real en concentraciones bajas, la concentración de amina real que se visualiza en el reactor anóxico, mostrado por la línea marcada por rombos, presenta resultados de degradación. Esto se lleva a cabo porque los microorganismos utilizan como fuente de carbono la amina real que entra el sistema y realizan los procesos de degradación correspondientes al transformarla en compuestos más simples capaces de ser degradados por los microorganismos.

De acuerdo a la hipótesis planteada en donde se planteó que los microorganismos pueden degradar aminas reales previamente aclimatándolos a amina sintética, se comprobó que fue válida dicha hipótesis ya que la concentración de amina real disminuye con valores que van desde 750 mg/L hasta 54 mg/L durante las primeras cuatro semanas. Esto se llevó a cabo porque trabajos realizados por Marbán (2006) y Gutiérrez (2005) demuestran que los microorganismos se adaptan mejor a concentraciones de aminas inferiores a 1000 mg/L.

A partir de la quinta semana la concentración de la amina real aumentó al doble, es decir, de 750 mg/L se aumentó hasta 1500 mg/L. Debido a esta situación los microorganismos presentaron problemas para degradar la amina ya que ésta fue más concentrada y no pudieron degradarla como se esperaba. Durante las siguientes semanas los resultados muestran problemas en la degradación por la alta concentración. Sólo hasta la etapa final de experimentación los microorganismos llevaron a cabo la degradación correspondiente con valores que demostraron una disminución con valores que van desde 1500 mg/L hasta 197 mg/L.

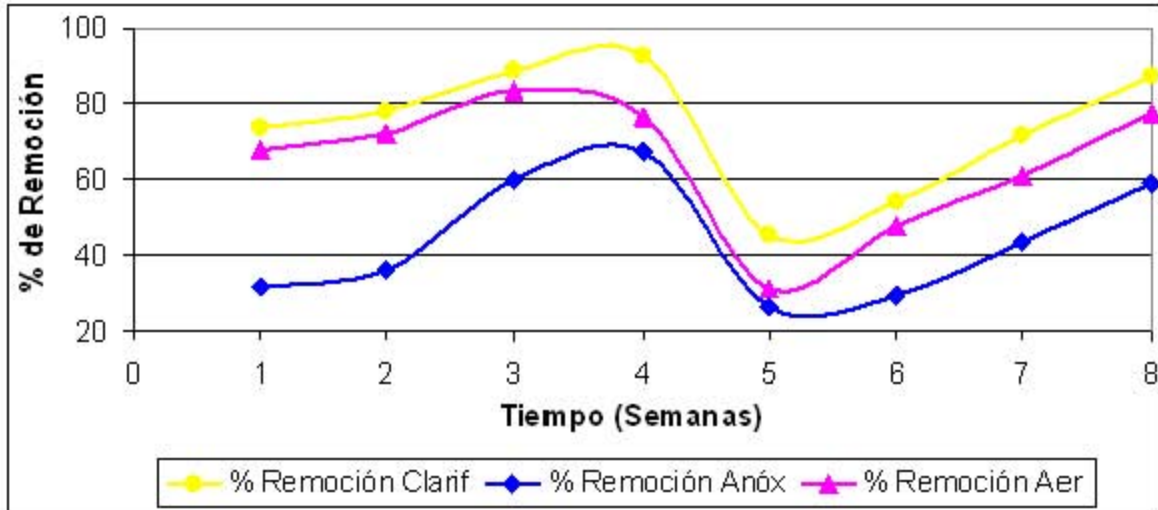
En lo que respecta al reactor aerobio, representado por la línea marcada por triángulos, se puede comprobar que los resultados corresponden a la degradación que realizan los microorganismos sobre la amina real. La transformación realizada en el reactor anóxico favorece la degradación de amina real en el reactor aerobio porque la concentración de amina real disminuye con respecto a la concentración presentada inicialmente en la alimentación ya que la concentración en el efluente que sale del reactor anóxico y que entra al reactor aerobio durante las primeras cuatro semanas se encuentra con valores que van desde 500 mg/L hasta 244 mg/L.

A partir de la quinta semana donde la concentración de la amina real aumentó a 1500 mg/L, los microorganismos al agruparse para asimilar la amina real, se encuentran en un periodo de estabilización por lo que la degradación se puede apreciar con el transcurso de las siguientes semanas, donde se logran valores que van desde los 1500 mg/L hasta llegar a valores cercanos 632 mg/L.

Por último uno de los valores más importante para los objetivos de éste trabajo experimental fue determinar la concentración de amina real que queda en el efluente después de pasar por el tratamiento biológico, la cual se puede apreciar en el sedimentador secundario, representado por la línea marcada por círculos, en el cual se puede apreciar una disminución. Durante las primeras cuatro semanas se puede observar que la concentración de amina real presenta degradación donde se encuentran disminuciones con valores que van desde 240 mg/L hasta 176 mg/L.

A partir de la quinta semana donde se aumentó la concentración de amina real a 1500 mg/L, los valores presentados en el efluente disminuyen de 845 a 197 mg/L, con lo cual se demuestra que el sistema de nitrificación construido realizó la degradación de la materia orgánica adecuadamente.

Con los resultados mostrados, en la figura 52 se puede observar el porcentaje de remoción en cada reactor y el efluente final, mostrando eficiencias de remoción en el reactor anóxico de 59%, en el reactor aerobio de 78 % y en el efluente final de 87%, con el fin de observar la degradación de la materia orgánica en términos de porcentaje de remoción y ver la eficiencia del reactor biológico.



**Figura 52. Porcentaje de remoción en términos de DQO**

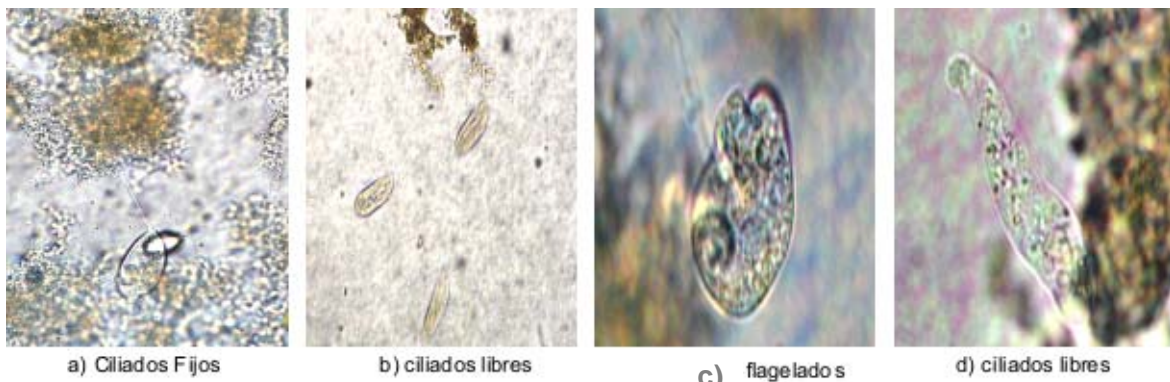
Durante las primeras cuatro semanas donde se manejaron concentraciones de DQO bajas, el porcentaje de remoción fue en aumento desde 30 % hasta llegar a valores arriba del 90% en la cuarta semana. Esto fue debido a que los microorganismos pudieron asimilar la amina real sin problemas. A partir de la quinta semana en la que se aumentó la concentración de la amina real de 750 a 1500 mg/L se refleja una disminución drástica en el porcentaje de remoción llegando a valores cercanos a 30%. Esto es porque a pesar de que los microorganismos intentaban adaptarse a la concentración de la amina real no lograron degradarla y por ello no se observaron buenos porcentajes de remoción. A partir de la sexta semana se empieza a apreciar un aumento en el porcentaje de remoción llegando al final de la experimentación a valores cercanos al 90% de remoción. Con éstos resultados se demuestra que la aclimatación previa de los microorganismos a amina sintética para degradar amina real fue adecuada logrando eficiencias de remoción similares.

### **Análisis microscópico Final**

Los protozoarios tienen gran importancia ecológica, por ejemplo, los flagelados autótrofos son importantes como productores de materia orgánica en ambientes acuáticos mientras que los flagelados heterótrofos, ciliados y sarcodinos actúan como depredadores al alimentarse de otros microorganismos, además de participar en la degradación de la materia orgánica (Luna-Pabello, 2006). Se realizaron análisis microscópicos de los microorganismos que se encontraban presentes en el sistema conforme al transcurso de la experimentación con el fin de observar su comportamiento y desarrollo de acuerdo a los porcentajes de remoción que se presentaban. Dichos análisis microscópicos se realizaron con el microscopio OLYMPUS CH-30 con un objetivo de 40x para conocer a detalle la forma de las especies que ayudan a la clarificación del efluente y a la degradación de la amina real.



En la figura 53, se puede observar el crecimiento de varias especies de microorganismos superiores a las bacterias, los cuales proporcionan una idea del funcionamiento y adaptación del sistema a las aminas reales.



**Figura 53. Análisis microscópico Final**

En la primera parte de la aclimatación con amina real, se muestra el crecimiento de protozoarios conocidos como ciliados. Los ciliados son los mayores microorganismos en términos de números de especies con más de 7000. Se caracterizan por los cilios que aparecen sobre la superficie de la célula que les sirven de locomoción. Se clasifican de acuerdo con su morfología, particularmente por su modo de locomoción, muchos protozoarios requieren de un huésped para poder vivir y completar su ciclo de vida. Debido a su gran tamaño, los protozoarios se identifican fácilmente por observación en microscopio normal (IMTA, 2005). Para tener una idea más clara de los microorganismos presentes, se realiza una descripción de cada inciso presentado en la figura 53.

### **Descripción del Análisis Microscópico Final**

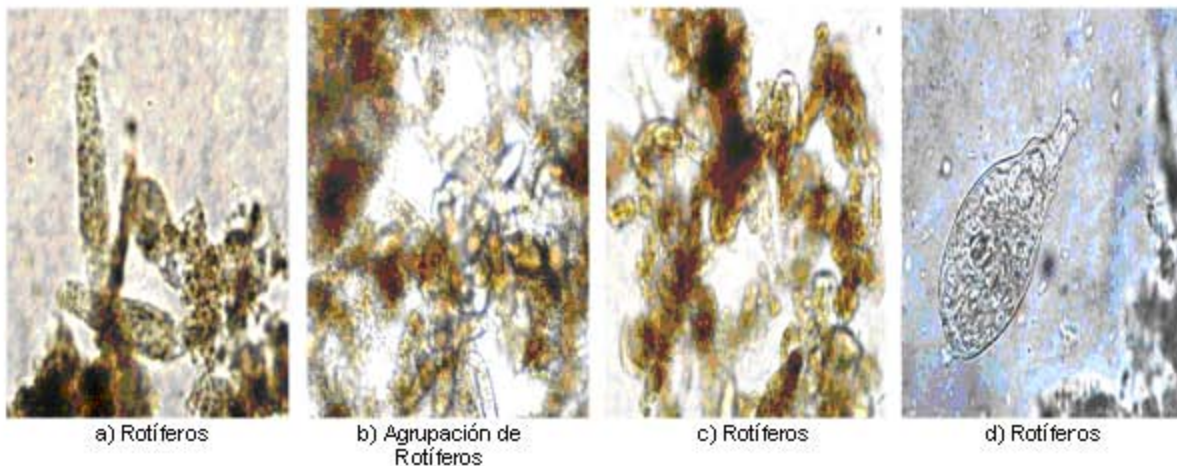
**(a)** Ciliados fijos conocidos como *Vorticella microstoma*. Dichos microorganismos son importantes ya que se encuentran en fases transitorias de la estabilización de sistemas de lodos activados y se caracterizan por desarrollarse en aguas intensamente contaminadas con materia orgánica. Otro punto importante de este tipo de microorganismo es que su presencia ayuda a la clarificación del efluente y quede libre de sólidos en suspensión, encontrándose presentes en los flóculos de los lodos activados (Luna-Pabello, 2006).

**(b)** Ciliados libres llamados científicamente *Arcella hemisphaérica*. Dichos microorganismos pertenecen a la familia de los protozoarios los cuales son muy importantes en el sistema de lodos activados, comúnmente éste tipo de protozoarios se desarrolla masivamente en medios donde se producen procesos de nitrificación. Con las mejores condiciones de operación propuestas para el sistema de nitrificación-desnitrificación se pudieron desarrollar éste tipo de microorganismos adecuadamente (Luna-Pabello, 2006).

(c) Protozoos Flagelados de la especie *Peranema sp.* Los cuales son protozoos caracterizados por la presencia de flagelos en algún estadio de su ciclo vital. Se desplazan mediante sus “flagelos” los cuales les ayudan a tener movilidad. Éste tipo de microorganismos se desarrollan cuando se encuentran aguas altamente contaminadas y el crecimiento de bacterias es alto debido a que se alimentan principalmente de bacterias y pequeños ciliados libres. No es recomendable su presencia en el sistema debido a que pueden alimentarse de las bacterias nitrificantes y éstas a su vez disminuir su población (Luna-Pabello, 2006).

(d) Ciliados libres conocidos como *Spirostomum sp.* Dicho protozoo ciliado perteneciente al grupo de los Spirotrichidos, con forma y estructura celular muy particular. Muchas de las especies incluidas en este género, habitan aguas intensamente contaminadas. Debido a que se mantuvieron en el sistema concentraciones altas de materia orgánica, fue posible el desarrollo de éste tipo de microorganismo que a su vez son de gran utilidad al alimentarse de sólidos suspendidos, como materia orgánica y bacterias patógenas, ya que ayudan a mantener la ecología microbiana presente en el sistema (Luna-Pabello, 2006).

En la figura 54 se observan otros microorganismos presentes en el sistema llamados rotíferos. De una forma general el número de biomasa en el proceso de lodos activados es constituida aproximadamente por 95% de bacterias y 5 % de otros organismos, como son protozoarios, rotíferos e invertebrados (Valente, 2004). Los rotíferos son organismos pluricelulares, visibles a través de microscopía normal. Presentan un órgano rotatorio, con cilios, de movimiento giratorio, creando fuertes corrientes de agua que le ayudan a captar su alimento, realizan importantes funciones benéficas en la estabilización de desechos orgánicos, estimulan la actividad y la descomposición de la microflora, ayudan a la penetración de oxígeno y la recirculación de nutrientes minerales; pocas veces se encuentran en gran número en procesos de tratamiento de aguas. Solamente en sistemas de aireación extendida son la forma animal predominante (IMTA, 2005).



**Figura 54. Desarrollo de microorganismos superiores**

## Descripción del Desarrollo de Microorganismos Superiores

(a) Presencia de microorganismos llamados superiores por su estructura celular la cual esta conformada de varias células. La presencia de este tipo de microorganismos indica que los sistemas se mantienen con TRH altos (mayor de 15 h) con respecto al TRH para la reproducción de las bacterias (5-10 h).

(b) Familia de rotíferos conocida como *Cephalodella sp.* Éste tipo de microorganismo tiene un caparazón formado por 4 ó 5 placas separadas por hendiduras longitudinales. Los dedos son más largos que el pié blando. El órgano rotatorio se encuentra en posición oblicua. Su presencia en los sistemas de lodos activados son indicativos de estabilidad en el reactor ya que ayudan a la clarificación del efluente.

(c) Rotíferos conocidos como *Philodina sp.* (Luna-Pabello, 2006). Dichos rotíferos se caracterizan por presentar dos manchas oculares detrás del palpo dorsal, sobre el cerebro. Uno de los principales beneficios que aportan este tipo de microorganismos es que se alimentan de bacterias y ciliados flagelados lo que ayudan a la eliminación de microorganismos patógenos en el sistema.

(d) Desarrollo de otra especie de rotíferos llamados *Testudinella sp.*: Éste tipo de especie presenta un caparazón transparente y aplanado. Su aparato masticador trabaja moliendo y masticando el alimento filtrado.

Debido a las características presentadas en el sistema y al desarrollo de microorganismos en las diferentes etapas del proceso. Bento *et al* (2005), presentan en la tabla 31 las condiciones del proceso de acuerdo a la presencia de diferentes tipos de microorganismos en cada etapa.

**Tabla 31. Microorganismos indicadores de las condiciones de degradación**

Microorganismos	Características del Proceso
Predominancia de flagelados y amibas	Lodo joven, característica del inicio de operación ,edad del lodo baja
Predominancia de flagelados	Deficiencia de aireación, sobrecarga orgánica
Predominancia de ciliados fijos y libres	Buenas condiciones de depuración
Predominancia de <i>Arcella</i> ( amiba )	Buena depuración
Predominancia de <i>Aspidisca costata</i>	nitrificación
Predominancia de <i>Trachelophyllum</i>	Edad del lodo alta
Predominancia de <i>Vorticella microstoma</i> (ciliado fijo) y baja concentración de ciliados libres	Efluente de alta calidad
Predominancia de anélidos del género <i>Aelosoma</i>	Exceso de oxígeno disuelto
Predominancia de filamentosos	Abultamiento de lodo

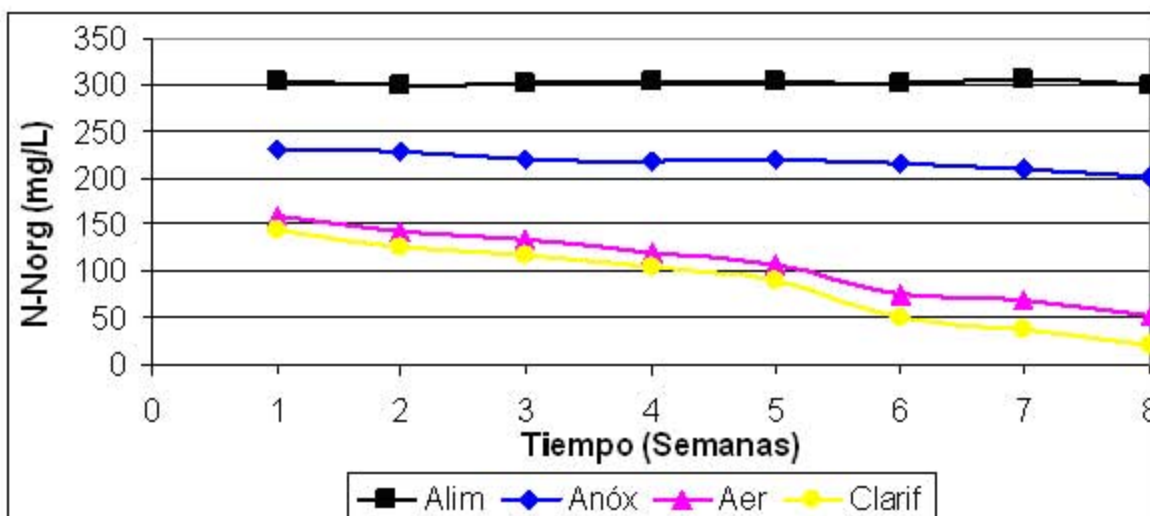
## Degradación de Compuestos Nitrogenados

En ésta segunda parte de la experimentación es de especial interés la transformación del nitrógeno que contiene la amina real para evaluar si el sistema de nitrificación-desnitrificación funciona adecuadamente y si se cumplen los objetivos y metas del trabajo propuesto al realizar la degradación de amina real y consecutivamente la transformación del nitrógeno que contiene.

### Nitrógeno Orgánico (N-Norg)

En la figura 55 se muestra la determinación de nitrógeno orgánico que contiene la amina real. Ésta determinación fue muy importante debido a que los valores que son reportados en la caracterización de la amina real indican concentraciones muy altas de nitrógeno orgánico por lo que fue necesario realizar diluciones para preparar la solución de amina real y mantener concentraciones de nitrógeno orgánico que permitan a los microorganismos realizar la transformación de dichos compuestos a compuestos mas simples para que puedan asimilarlo.

Se puede observar la concentración de nitrógeno orgánico en la alimentación, representado por la línea marcada por cuadros, donde se mantuvieron concentraciones de 300 mg/L con el objetivo de que los microorganismos se adapten a dichas concentraciones y ver el efecto que se presenta sobre ellos.



**Figura 55. Transformación de nitrógeno orgánico de amina real**

En el reactor anóxico, representado por la línea marcada por rombos, se observa que la cantidad de nitrógeno orgánico presente se ve afectada por la hidrólisis que realizan los microorganismos presentes en el sistema, aunque no realizan la transformación de nitrógeno orgánico a amoniacal como por parte del proceso de nitrificación por ausencia de oxígeno, pero sí tienen un efecto sobre el nitrógeno presente. Se puede observar que los valores oscilan entre 250 y 200 mg/L.

Para la realización de dicho proceso son necesarias condiciones donde exista oxígeno disuelto para que los microorganismos no tengan problemas en adquirir el oxígeno del ambiente donde se encuentran y así lleven a cabo las transformaciones correspondientes. En el reactor aerobio, representado por la línea marcada por triángulos, existe el caso contrario a lo que ocurre en el reactor anóxico. Se puede apreciar que durante las primeras dos semanas los microorganismos entran en un periodo de adaptación donde se presentaron valores alrededor de 200 mg/L, pero a partir de la tercera semana se obtuvieron disminuciones con valores que van desde 150 mg/L hasta 50 mg/L. Esto se llevó a cabo gracias a que los microorganismos, al ser aclimatados previamente a una solución de amina sintética que contenía nitrógeno orgánico, no presentaron problemas para adaptarse en un periodo corto de tiempo y así llevar a cabo la transformación del nitrógeno orgánico a nitrógeno amoniacal.

Con éstos resultados se puede demostrar que el sistema de nitrificación-desnitrificación construido funcionó adecuadamente. En cuanto a la cantidad de nitrógeno orgánico en el sedimentador secundario, representado por la línea marcada por círculos, se pueden apreciar disminuciones con valores que van desde 150 mg/L hasta 87 mg/L. Esto es gracias a las transformaciones realizadas en reactor aerobio con lo cual el efluente que sale del mismo, contiene nitrógeno orgánico que no es transformado y que es descargado en el sedimentador secundario.

### Nitrógeno Amoniacal ( $N-NH_4^+$ )

En la figura 56 se pueden apreciar los valores obtenidos en lo que respecta al nitrógeno amoniacal, los cuales muestran el comportamiento de éste parámetro durante la etapa de experimentación.

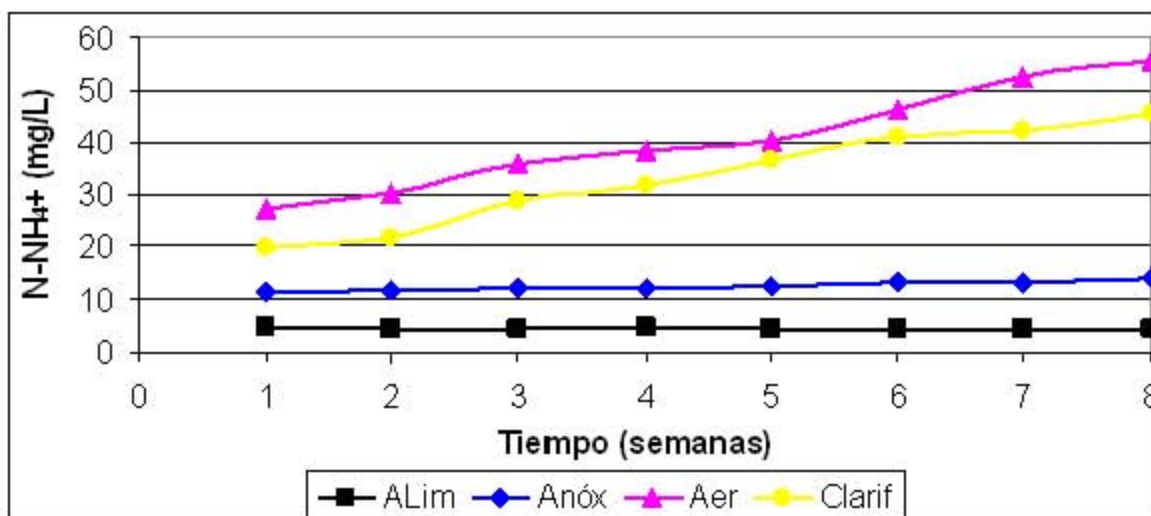


Figura 56. Transformación de nitrógeno amoniacal de amina real

La concentración de nitrógeno amoniacal en la alimentación, representado por la línea marcada por cuadros, se puede observar que se mantuvo constante con valores de 5 mg/L, esto con el fin de que los microorganismos presentes en el sistema se pudieran adaptar al cambio realizado de amina sintética a amina real y no presentaran problemas en llevar a cabo las transformaciones correspondientes. La concentración de nitrógeno amoniacal en el reactor anóxico, representado por la línea marcada por rombos, presentó un incremento con valores que van desde 11 hasta 14 mg/L. Dicho incremento fue gracias a la hidrólisis que realizaron los microorganismos del nitrógeno orgánico el cual fue cuantificado en dicho reactor.

En cuanto a la cantidad de nitrógeno amoniacal en el reactor aerobio, representado por la línea marcada por triángulos, se presenta un incremento mayor llegando a superar los valores que se encuentran en la alimentación con valores que van desde 27 mg/L hasta 56 mg/L. Esto se produce debido a que los microorganismos en el reactor aerobio se encuentran en condiciones donde existe oxígeno disuelto y son capaces de reproducirse, dichos microorganismos son los llamados nitrificantes los cuales encontraron las condiciones necesarias para llevar a cabo las transformaciones de los compuestos nitrogenados, razón por la cual, el nitrógeno orgánico presentó una disminución y como consecuencia se presentó un aumento del nitrógeno amoniacal

Gracias a la aclimatación previa a amina sintética, los microorganismos no tardaron mucho en adaptarse a la amina real. Es por ello que se presenta un aumento en cuanto a la cantidad de nitrógeno amoniacal que además dicha especie de nitrógeno es transformada a nitratos por el proceso de nitrificación.

La concentración de nitrógeno amoniacal en el sedimentador secundario, representada por la línea marcada por círculos, presenta disminuciones debido a que dicha cantidad de nitrógeno amoniacal es la cantidad remanente que queda después de realizar la transformación del nitrógeno amoniacal a nitratos en el reactor aerobio. Es por ello que se pueden apreciar concentraciones que van desde 20 mg/L hasta 45 mg/L. Dichas concentraciones disminuyen con respecto a las concentraciones presentadas en el reactor aerobio.

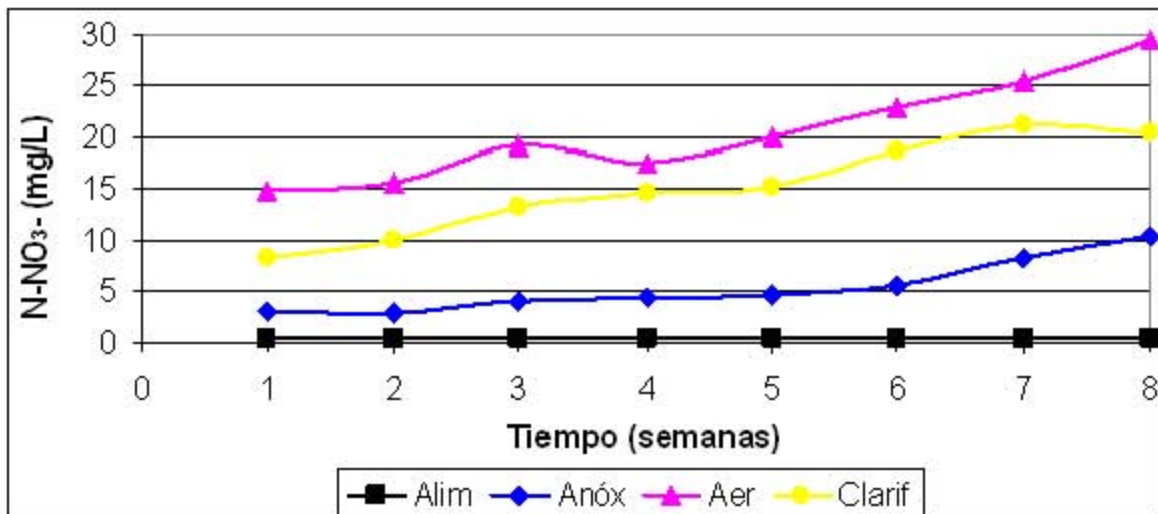
Además una parte principal del funcionamiento del sedimentador secundario es la clarificación del efluente que va a ser descargado, se sabe que las concentraciones de dichas especies son mínimas o se encuentran en valores bajos cuando el sistema de tratamiento biológico para remoción de nutrientes funciona adecuadamente y se encuentra en las mejores condiciones de operación.

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

Éste parámetro es muy importante en el reactor porque permite evaluar el proceso de nitrificación. En la figura 57 se puede observar la concentración de nitratos en la alimentación, representada por la línea marcada por cuadros, la cual se mantuvo constante con valores de 0.4 mg/L, valor que se determinó de acuerdo a los valores presentados en la caracterización de la amina real y las diluciones realizadas para las soluciones de amina real.

En el reactor anóxico, representada por la línea marcada por rombos, se puede apreciar que desde el inicio de la experimentación se presentó un aumento con valores que van desde 3 mg/L hasta 10 mg/L. Dicha tendencia se presentó debido a la cantidad de nitratos que son recirculados desde el reactor aerobio, los cuales funcionan como donadores de electrones para que los microorganismos al entrar en contacto con ellos, obtengan el oxígeno presente y realicen las transformaciones correspondientes vinculadas a sus actividades metabólicas, realizando el proceso de desnitrificación.

A pesar de que la reacción para transformar nitratos a nitritos es rápida, la cantidad de nitratos se puede apreciar por la alta concentración que existe de ellos en el sistema.



**Figura 57. Transformación de nitratos**

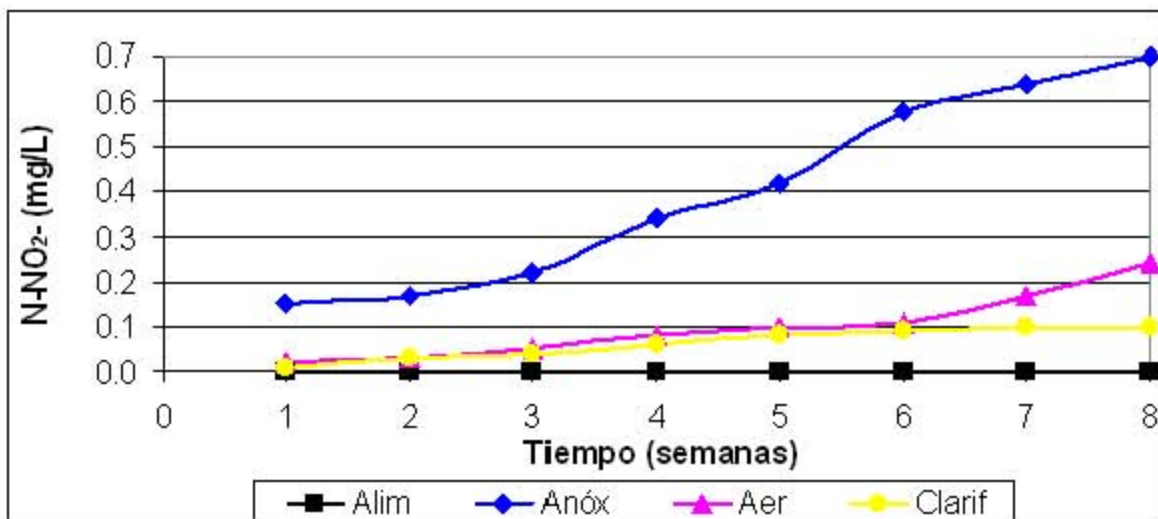
En cuanto a la cantidad de nitratos en el reactor aerobio, representado por la línea marcada por triángulos, se puede apreciar el caso contrario a lo que ocurre en el reactor anóxico ya que existe un aumento significativo con valores que van desde 14 mg/L hasta alcanzar valores de 30 mg/L, valores que son más altos que los de la alimentación al sistema. La tendencia mostrada se llevó a cabo gracias a la acción de los microorganismos presentes en el reactor aerobio al realizar las reacciones necesarias involucradas en el proceso de nitrificación.

Dichas reacciones favorecen el incremento de nitratos en condiciones aerobias, al ser transformado el nitrógeno amoniacal a nitratos por acción de las bacterias nitrificantes. Aunque la cantidad de nitratos en la alimentación es mínima, los microorganismos llevaron a cabo el proceso de nitrificación aumentando su cantidad gracias a la transformación del nitrógeno orgánico.

Por último en cuanto a la cantidad de nitratos en el sedimentador secundario, representado por la línea marcado por círculos, se pueden apreciar concentraciones menores a las del reactor aerobio con valores que van desde 8 hasta 20 mg/L. Dicha disminución con respecto al reactor aerobio es favorecida por la función que tiene el sedimentador secundario como clarificador.

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

En la figura 58 se muestra la determinación de las especies de nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ) para realizar el análisis completo de los compuestos nitrogenados, debido a que éste tipo de especie de nitrógeno presente es importante ya que permite evaluar el comportamiento del sistema de nitrificación-desnitrificación y conocer las características que se presentan en el reactor anóxico y aerobio.



**Figura 58. Transformación de nitritos**

Con respecto a la alimentación, representada por la línea marcada por cuadros, se puede apreciar que la concentración se mantuvo casi constante con valores que oscilan alrededor de 0 mg/L. Estos valores se presentaron porque se trató de mantener constante la alimentación con respecto a los valores de la caracterización, la cual, demostró que las aminas gastadas contienen cantidades muy pequeñas de nitritos y al realizar las diluciones correspondientes a las soluciones de amina real, casi no se aprecian dichos valores.



En el reactor anóxico, representado por la línea marcada por rombos, se pueden apreciar aumentos, donde desde la primera semana se presentan incrementos con valores que van de 0.15 hasta 0.70 mg/L. Dicho incremento se presentó de una forma significativa, comparándola con la cantidad de nitritos en la alimentación que es casi nula, gracias a la acción de los microorganismos presentes en dicho reactor, los cuales al encontrarse en ausencia de oxígeno y con concentraciones de nitratos adecuadas, realizaron las reacciones correspondientes al proceso de desnitrificación transformando dichos nitratos a nitritos para luego transformar dichos nitritos en nitrógeno gas (N<sub>2</sub>). Todo ello con el objetivo de que los microorganismos obtengan el oxígeno presente en los nitratos para realizar sus funciones metabólicas. Se presenta el incremento de los nitritos, pero así mismo se lleva a cabo la reducción de las especies de nitrógeno hasta la especie más simple.

En el reactor aerobio, representado por la línea marcada por triángulos, el comportamiento es diferente al presentado en el reactor anóxico, donde se puede apreciar que la concentración de nitritos presenta un incremento con valores que van desde 0.02 hasta 0.2 mg/L, debido a que las reacciones de nitrificación se llevan a cabo en dos pasos: primero la transformación de nitrógeno amoniacal a nitritos, y después los nitritos son transformados a nitratos. A veces las reacciones de nitrificación suelen llevarse a cabo de manera parcial, esto es, transformando el nitrógeno amoniacal a nitritos solamente. Es por ello que se ve reflejado el aumento en el reactor aerobio.

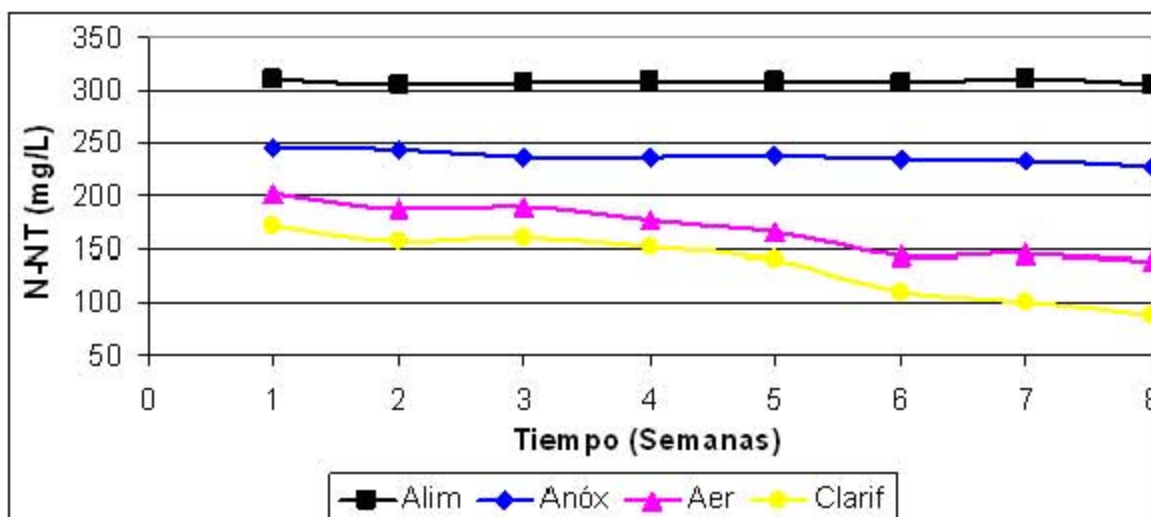
Con respecto a la cantidad de nitritos en el sedimentador secundario, representado por la línea marcada por círculos, se presenta una disminución con valores que de 0.10 mg/L. Esto se llevó a cabo como consecuencia de que los nitritos que vienen en el efluente que sale del reactor aerobio para ser descargado en el sedimentador secundario, es menor con respecto al reactor aerobio.

### **Nitrógeno Total (N-NT)**

Como parte de los objetivos del presente trabajo, se determinó la cantidad de nitrógeno total presente en el efluente del sedimentador secundario. Recordando los conceptos antes mencionados, el nitrógeno total (NT) es igual a:  
 $NT = N\text{-NTK} + N\text{-NO}_3^- + N\text{-NO}_2^-$ ; donde el nitrógeno total Kjeldhal (NTK) es la suma del nitrógeno orgánico y amoniacal.

En la figura 59 se observa la cantidad de NT. En cuanto a la cantidad de nitrógeno que contiene la alimentación, representada por la línea marcada por cuadros, se puede observar que los valores se mantuvieron constantes con valores de 300 mg/L, con la finalidad de que los microorganismos se adapten a las concentraciones similares de compuestos nitrogenados que contiene la amina real.

Esto se llevó a cabo también para evaluar la capacidad y funcionamiento que tiene el sistema de nitrificación-desnitrificación que se construyó. Además fue importante mantener concentraciones similares a las de la amina real para que los microorganismos nitrificantes y con capacidades desnitrificantes lleven a cabo sus procesos metabólicos y realicen las transformaciones de los compuestos nitrogenados hasta llevarlos a compuestos simples que en éste caso es transformar el nitrógeno orgánico de las aminas reales hasta nitrógeno gas para que sea liberado a la atmósfera.

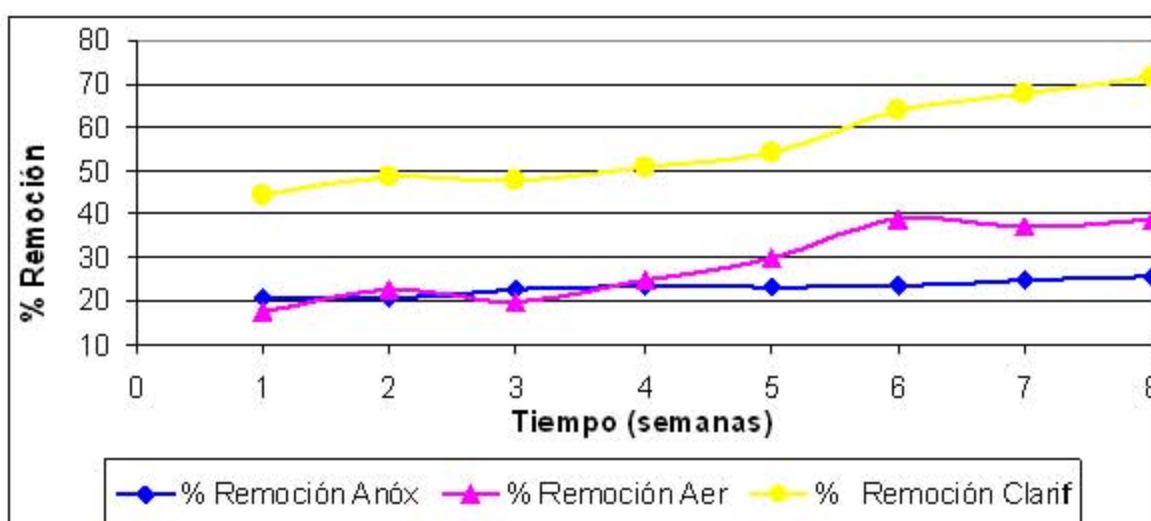


**Figura 59. Transformación de nitrógeno total de amina real**

En el reactor anóxico, representado por la línea marcada por rombos, se puede apreciar disminuciones que van de 245 mg/L hasta 226 mg/L. Esto fue debido a que los microorganismos presentes en el reactor anóxico realizan la hidrólisis del nitrógeno orgánico a amoniacal pero como necesitan estar en condiciones aerobias (en presencia de oxígeno molecular) la transformación del nitrógeno orgánico se ve reflejada en una cantidad mínima en dicho reactor. Es por ello que se observa una tendencia constante con disminuciones desde el inicio hasta el final de la etapa de experimentación.

En el reactor aerobio, representado por la línea marcada por triángulos, se puede apreciar la transformación del NT más representativa. Se observa la tendencia de transformación con valores que van desde 200 mg/L hasta 138 mg/L. Esto fue como consecuencia del proceso que realizan los microorganismos nitrificantes en condiciones aerobias para transformar los compuestos nitrogenados presentes en el reactor. Dichas reacciones permiten que las especies de nitrógeno que son difíciles de degradar puedan ser transformadas a compuestos más simples para que los microorganismos puedan degradarlos y así transformarlos posteriormente. Con ello se puede comprobar que se llevaron a cabo las reacciones de nitrificación-desnitrificación en el sistema.

Con respecto a la cantidad de NT en el sedimentador secundario, representado por la línea marcada por círculos, se puede apreciar la misma tendencia que se presentó en el reactor aerobio, debido a que el NT que proviene del efluente del reactor aerobio es descargado en el sedimentador secundario presentando una tendencia casi similar. Sin embargo en dicho sedimentador por sus características se pueden apreciar todavía disminuciones donde se observa la degradación con valores que van de 179 mg/L hasta 87 mg/L. Dicha tendencia se llevó a cabo gracias a que el proceso de nitrificación-desnitrificación funcionó adecuadamente y permitió que se transformaran los compuestos nitrogenados a compuestos más simples. Por último en la figura 60 se presenta la cuantificación en porcentaje de la remoción que se llevó a cabo desde el inicio hasta el final de la etapa de experimentación mostrada.



**Figura 60. Porcentaje de remoción de NT de amina real**

Cabe aclarar que el porcentaje de remoción en cada reactor se ve reflejado con valores de remoción del reactor anóxico y aerobio de 28% y 55% respectivamente. El más importante es el porcentaje de remoción de efluente en el sedimentador secundario o clarificador, el cual alcanza valores arriba del 70%.

Con ello se comprueba que el sistema de nitrificación-desnitrificación funcionó adecuadamente al demostrar la transformación de los compuestos nitrogenados presentes en las aminas gastadas reales. Con éstos resultados se puede plantear un pretratamiento de las aminas gastadas antes de incluirlas a un proceso biológico.

## Cargas de Nitrógeno

En la figura 61 se pueden apreciar las diferentes cargas de nitrógeno en cada reactor con el objetivo de comparar y evaluar de manera más global las transformaciones de nitrógeno en cada reactor.

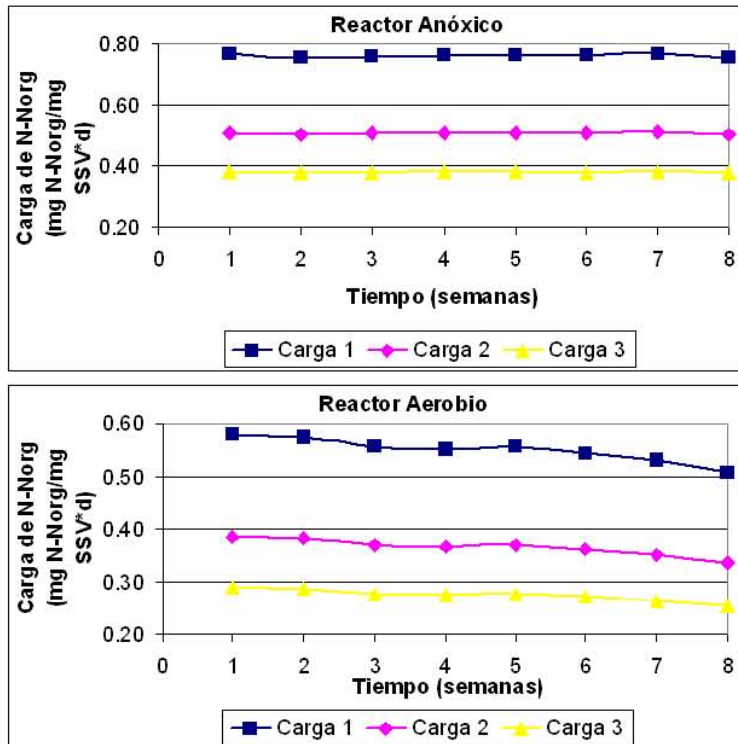
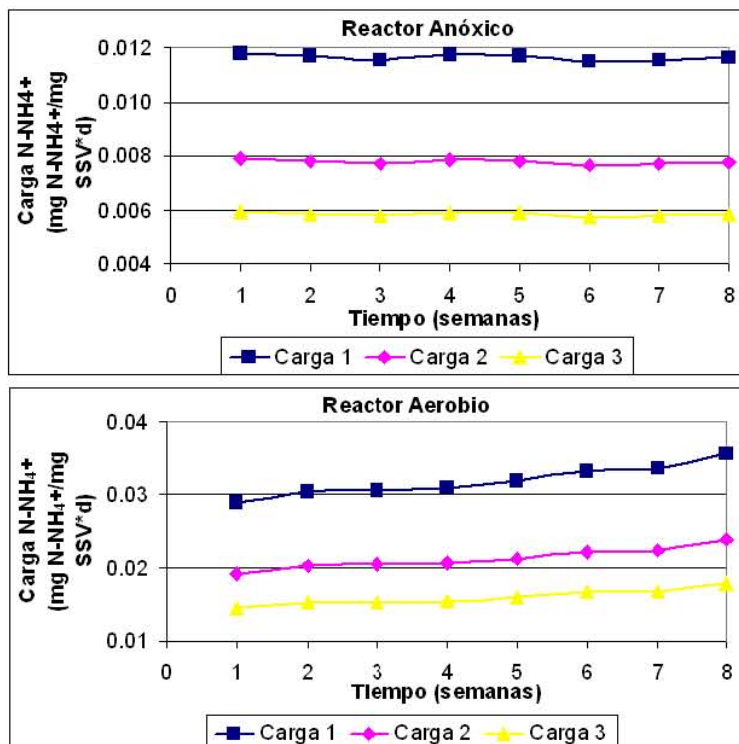


Figura 61. Cargas de especies de nitrógeno orgánico por cada reactor

Dichas cargas de nitrógeno se realizaron debido a las variaciones en la concentración de SSV de cada reactor conforme transcurrían las semanas. La Carga 1, representada por la línea marcada por cuadros, representa la carga de nitrógeno con una concentración de SSV de 1000 mg/L en el reactor anóxico y 1500 mg/L en el reactor aerobio. La carga 2 corresponde a la concentración de SSV de 1500 mg/L en el reactor anóxico y 1500 mg/L en el reactor aerobio. La carga 3 corresponde a la concentración de SSV de 2000 mg/L en el reactor anóxico y de 2000 mg/L en el reactor aerobio. Las condiciones de operación y las concentraciones mencionadas forman parte de la tabla 30. El nitrógeno orgánico en el reactor anóxico no tiene muchas variaciones con valores de 0.7, para la carga 1, 0.5 y 0.4 para la carga 2 y 3 respectivamente, lo cual afirma lo presentado en las gráficas de degradación de nitrógeno orgánico de amina real donde se lleva a cabo la hidrólisis del mismo como parte de las funciones metabólicas que realizan los microorganismos. En el reactor aerobio se presenta una disminución de la carga de nitrógeno de 0.1, correspondiente a la transformación del nitrógeno orgánico en amoniacal como parte del proceso de nitrificación.

Así mismo se evaluó la carga de nitrógeno en forma de nitrógeno amoniacal presente en cada reactor del sistema de nitrificación-desnitrificación y de ésta forma evaluar el comportamiento que sufren los compuestos nitrogenados en el sistema.



**Figura 62. Cargas de especies de nitrógeno amoniacal por cada reactor**

En la figura 62, se pueden apreciar las cargas de nitrógeno amoniacal en el reactor anóxico y aerobio. En cuanto al reactor anóxico se pueden apreciar cargas de 0.012, 0.008 y 0.006. Valores que indican la presencia de nitrógeno amoniacal en dicho reactor, gracias a la hidrólisis realizada por los microorganismos. Con respecto a la carga de nitrógeno en el reactor aerobio, se pueden apreciar incrementos de cargas, con valores de 0.036, 0.024 y 0.018 lo cual indica que el nitrógeno amoniacal es transformado en el reactor aerobio gracias a las reacciones de nitrificación presentes en el sistema. Con la comparación de los resultados antes mencionados se puede evaluar que el sistema de nitrificación-desnitrificación construido trabajó adecuadamente y cumplió con los objetivos.

## Características del Influyente y Efluente del Reactor Biológico

Como resumen final en la tabla 32 se presentan las características de las aminas gastadas reales alimentadas al reactor y del efluente de dicho reactor después del tratamiento biológico para evaluar la degradación que realizaron los microorganismos sobre dichas aminas.

**Tabla 32. Características del influente y efluente del reactor biológico**

	Influente	Efluente	% Remoción
<b>PARÁMETRO</b>			
Nitratos ( $\text{NO}_3^-$ )	0.40 mg N- $\text{NO}_3/\text{L}$	20 mg N- $\text{NO}_3/\text{L}$	
Nitritos ( $\text{NO}_2^-$ )	0.0004 mg N- $\text{NO}_2/\text{L}$	0.11 mg N- $\text{NO}_2/\text{L}$	
Nitrógeno Amoniacal ( $\text{NH}_3$ )	5 mg N- $\text{NH}_3/\text{L}$	45 mg N- $\text{NH}_3/\text{L}$	
Nitrógeno Orgánico (Norg)	300 mg N- $\text{Org}/\text{L}$	21 mg N- $\text{Org}/\text{L}$	93
Nitrógeno Total Kjeldahl (NTK)	305 mg N- $\text{NTK}/\text{L}$	67 mg N- $\text{NTK}/\text{L}$	91.39
<b>Nitrógeno Total (NT)</b>	<b>305 mg-N/L</b>	<b>87 mg-N/L</b>	<b>78</b>
<b>Demanda Química de Oxígeno (DQO)</b>	<b>1143 mg/L</b>	<b>197 mg/L</b>	<b>71</b>
Sulfuros ( $\text{S}^{2-}$ )	4.1 mg $\text{S}^{2-}/\text{L}$	0.8 mg $\text{S}^{2-}/\text{L}$	
Potencial REDOX	72.18 mV	109.17 mV	
Conductividad	8.5 mS/cm	8.25 mS/cm	
Oxígeno Disuelto (OD)	1.49 mg $\text{O}_2/\text{L}$	2.55 mg $\text{O}_2/\text{L}$	
pH	7.5	7	

Es interesante observar la degradación de materia orgánica y la transformación de compuestos nitrogenados que realizaron los microorganismos. De los objetivos planteados en el trabajo se pretendió transformar dichos compuestos donde de la tabla anterior se aprecia que el NT de la amina gastada es de 300 mg/L, del cual, la cantidad de NT en el efluente es de 87 mg/L obteniendo porcentajes de remoción cercanos al 80%. La degradación de materia orgánica fue similar a la degradación del NT donde se alcanzaron eficiencias de remoción cercanas al 90%. Con los resultados presentados en la tabla anterior se pueden comprobar los resultados del trabajo experimental y se puede demostrar que las aminas gastadas pueden ser degradadas biológicamente por un sistema de lodos activados tipo nitrificación-desnitrificación a pesar de su toxicidad.

## **CAPITULO 7 CONCLUSIONES**

Se realizó la caracterización de las aminas gastadas reales provenientes de refinerías, las cuales contienen concentraciones de materia orgánica, cuantificada como DQO, superiores a 140,000 mg/L. Así mismo la concentración de NT es superior a 30,000 mg/L y El pH es de 11, comprobando que son muy tóxicas y corrosivas. Se construyó un reactor biológico experimental para remoción de materia orgánica y nitrógeno, conocido como sistema de nitrificación-desnitrificación.

Se realizaron pruebas de degradación de materia orgánica como DQO utilizando amina sintética obteniendo disminuciones de 750 a 74 mg/L obteniendo eficiencias de remoción del 90%. Así mismo se realizó la degradación de nitrógeno como NT, obteniendo disminuciones de 280 a 105 mg/L logrando eficiencias de remoción del 60%. Con éstos resultados se pudo comprobar que se llevo a cabo de manera adecuada la adaptación de los microorganismos a la amina sintética.

Empleando aminas reales, se utilizaron concentraciones de DQO de 750 y 1500 mg/L obteniendo disminuciones de 1500 a 196 mg/L, alcanzando eficiencias de remoción del 87%. La degradación de nitrógeno presentó disminuciones de 300 a 87 mg/L, alcanzando eficiencias de remoción del 70%.

Las mejores condiciones de operación del sistema de nitrificación-desnitrificación fueron las siguientes: caudal del influente, 13 mL/min; Recirculación de Lodos, 100%; Recirculación Interna de nitratos, 200%; 3.5 mg/L, OD, 3.5 mg/L; pH, 7; TRC ,20d<sup>-1</sup>; TRH, 15 h; F/M, 0.2 y SSV en el sistema de 4000 mg/L.

Con éstos resultados se pudieron evaluar los objetivos del trabajo comprobando que los parámetros obtenidos son similares a los realizados por la literatura existente para degradación de compuestos nitrogenados permitiendo demostrar que el sistema de nitrificación-desnitrificación empleado para la degradación de las aminas reales cumplió con el objetivo particular y los objetivos particulares del trabajo desarrollado.

Con todos los resultados anteriores se pudo demostrar que el tratamiento biológico es adecuado para degradar aminas gastadas a pesar de su toxicidad , permitiendo la posibilidad de plantear un pretratamiento a las aminas gastadas para obtener eficiencias de remoción de materia orgánica y nitrógeno mayores lo que puede impulsar en un futuro para llevar a la práctica este tipo de tecnología e incentivar a la industria petrolera para que haga uso de ello a bajo costo y de manera eficiente considerándolo como una alternativa viable y promisoría.

## BIBLIOGRAFÍA

1. **Abedinzadegan**, A. M., & **Meisen**, A., (1999). A Novel Process for Diethanolamine Recovery from Partially Degraded Solutions. 1. Process Description and Phase Equilibria of the DEA-BHEP-THEED-Hexadecane System. *Ind. Eng. Chem. Res.* (38): 3096-3104
2. **Abedinzadegan**, A. M., & **Meisen**, A., (1998). Amine Degradation: Problems, Review of Research Achievements, Recovery Techniques. *Ind. Eng. Chem. Res.* (38).
3. **Abedinzadegan**, A. M., Golear, M. M., & Meisen A., (2001). Improve contaminant control in amine systems. *Gas processing.* (80) 10: 102C-102I.
4. **Agüera**, J. A., (2005). Depuración Biológica en el Sector del Refino. Seminario: Operación de Depuradoras Biológicas Industriales. CEPSA. Barcelona, España. Noviembre.
5. **Álcantar**, G. F. S., & **Nakasawa**, U. A. L., (2007). Pruebas Biológicas por Lotes para la Degradación de Aminas Gastadas Provenientes de Refinerías. Tesis Mancomunada de Licenciatura. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. México, D. F.
6. **Arnold**, K. & **Stewart**, M., (1989). Surface Production Operations. Volume 2: Design of Gas-Handling Systems and Facilities. Gulf Publishing Company Editions. Houston, Texas, E.U. pp 141-180.
7. **Baker**, S. C., Ferguson, S. J., Ludwig, B., Page, M. D., Richter, O.M., & van Spanning, R.J. (1998) Molecular genetics of the genus *Paracoccus*: metabolically versatile bacteria with Bioenergetic Flexibility. *Microbiology and Molecular Biology Reviews.* (62): 1046-1078.
8. **Barajas-López**, M. G., (2002). Eliminación Biológica de Nutrientes en un Reactor Biológico Secuencial: Caracterización y Estimulación de las Fuentes de carbono del Agua Residual Urbana. Tesis Doctoral. Programa de doctorado de Ingeniería Civil. Departament d'Enginyeria Hidràulica, Marítima i Ambiental. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, España. Abril.
9. **Behera**, Sh. K., Rene, E. R., & Murthy, D. V. S., (2007). Performance of Upflow Anoxic Bioreactor for Wastewater Treatment. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* (4) 2: 247-252.



10. **Beller**, H. R., P. S. G. Chain, T. E. Letain, A. Chakicherla, F. W. Larimer, P. M. Richardson, M. Coleman, A. P. Wood, & D. P. Kelly., (2006). The genome sequence of the obligately chemolithoautotrophic, facultatively anaerobic bacterium *Thiobacillus denitrificans*. *J. Bacteriol.*(188):1473-1488.
11. **Bento**, A. P., Sezerino, P. H., & Philippi, L. S., (2005). Microfauna Characterization in Activated Sludge Wastewater Treatment Plant: an Instrument of Assessment and Control of Process. *Eng. Sanit. Ambient.*, Oct./Dec. (10) 4: 329-338.
12. **Betlach**, M., & **Tiedje**, J., (1981). Kinetic Explanation for Accumulation of Nitrite, Nitric Oxide and Nitrous Oxide during Bacterial Denitrification. *Appl. Environmental Microbiology*, (42):1074-1084.
13. **Bord**, N., Cretier, G., Rocca, J.L., Bailly, C., & Souchez, J.P., (2004). Determination of diethanolamine or N-methyldiethanolamine in high ammonium concentration matrices by capillary electrophoresis with indirect UV detection: application to the analysis of refinery process waters. *Anal Bioanal Chem.* (380): 325–332.
14. **Breznak**, J. A, & **Costilow**, R. H (1994) Physico-chemical factors in growth. En: Gerhardt P, Nurray RG, Wood WA, Krieg NR (Eds.), *Methods for general and molecular bacteriology* ASM Press, Washington, DC, p. 137-155.
15. **Brock**, T. D., (2004). *Biología de los Microorganismos*. 10 Edición. Editorial Pearson Educación S. A. Madrid España. 359-360 pp.
16. **Campos**, J. L., Garrido, J. M., Mosquera-Corral, A., y Méndez, R., (2007). Stability of a Nitrifying Activated Sludge Reactor. *Biochemical Engineering Journal*, (35): 87–92.
17. **Carrera-Muyo**, J., (2001). Eliminación Biológica de Nitrógeno en un Efluente con Alta Carga. Estudio de los Parámetros del Proceso y Diseño de una Depuradora Industrial. Departament D'enginyeria Quimica. Universidad Autónoma de Barcelona. Barcelona, España. Febrero.
18. **Cervantes**, F., Monroy, O., & J. Gómez., (1998). Accumulation of Intermediates in a Denitrifying Process at Different Copper and High Nitrate Concentrations. *Biotechnol. Lett.* (20): 959-961.
19. **Cervantes-Carrillo**, F., Pérez, J., & Gómez, J., (2000). Avance en la Eliminación Biológica del Nitrógeno de las Aguas Residuales. *Revista Latinoamericana de Microbiología.* (42): 73-82.

20. **Chávez**, G. E. I., Macías, O. R. I., & Durán, M. A., (2006). Tratamiento de una Solución Sintética Mediante el uso de Celdas Electroquímicas. En memorias del IV minisimposium Internacional sobre Remoción de Contaminantes de Aguas, Atmósfera y suelos. Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental (PIQAYQA). Universidad Nacional Autónoma de México. 8-11 de Noviembre.
21. **Chávez**, P. E., (1980). Análisis de los Procesos de Endulzamiento de Gas Natural. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. México, D. F.
22. **Daims**, H., Maixner, F., Lücker, S., Stoecker, K., Hace, K., y Wagner, M., (2006). Ecophysiology & Niche Differentiation of Nitrospiralike Bacteria, the key Nitrite Oxidizers in Wastewater Treatment Plants. *Water Science and Technology*, (54) 1: 21–27.
23. **Daneshvar** N., Zaafarani M. M. T., Abedinzadegan, A. M., & Aber S., (2004) Carbon Dioxide Equilibrium Absorption in the Multi-component Systems of  $\text{CO}_2 + \text{TIPA} + \text{MEA} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2 + \text{TIPA} + \text{PZ} + \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2 + \text{TIPA} + \text{H}_2\text{O}$  at Low  $\text{CO}_2$  Partial Pressures: Experimental Solubility Data, Corrosion Study and Modeling with Artificial Neural Network”, *Separation and Purification Technology*. (37): 135–147.
24. **Dapena**, J. L., & **Rozano**, E., (1995). Tratamiento Biológico de las Aguas Residuales. España: Pridesa.
25. **Dawodu** O.F., & **Meisen** A., (1996). Degradation of Aqueous Diethanolamine Solutions by Carbon Disulfide. *Fuel & Energy*. (37) 5:391.
26. **De Simone**, C. M. A., (1995). Tratamiento Aeróbico por medio de Lodos Activados. Ensayos Piloto empleando un Biosimulador. Colombia.
27. **Del Rosal**, D. R., (2006). Tecnologías de Refinación para el siglo XXI En memorias del Seminario: Las Limitaciones Técnico-Económicas de las Opciones Energéticas para el Siglo XXI en el Sector Energético Mexicano. Instituto de Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México, (UNAM). México, D. F. Noviembre.
28. **Del Rosal**, D. R., (2005). Trabajo de Ingreso a la Academia de Ingeniería. México, D.F. Mayo.
29. **Di Marzio** W. D., (2004). Microbiología de lodos activados: una herramienta retrospectiva y predictiva de la depuración de efluentes, *Agua Latinoamérica*, (4) 5: 6-11.

30. **Eckenfelder**, W.W. & **Ford**, D. L. (1989). Water Pollution Control Experimental Procedures for Process Design. Jenkins Publishing. Co. E.U.A.
31. **Eichhorn**, P., Ferguson, L., Perez, S., & Aga, D.S., (2005). Application of Ion Trap-MS with H/D Exchange and QqTOF-MS in the Identification of Microbial Degradates of Trimethoprim in Nitrifying Activated Sludge. *Analytical Chemistry*, (77) 13: 4176-4184.
32. **Fernández**, N., Gómez, R., Amils, R., Sierra, A., R., Field, J. A. & Sanz, J. L., (2006). Microbiological and Structural Aspects of Granular Sludge from Autotrophic Denitrifying Reactors *Water Science and Technology*, (54) 2:11–17.
33. **Fernández-Alba**, A., Letón-García, P., Rosal-García, R., Dorado-Valiño, M., Villar-Fernández, S., & Sanz-García, J.M., (2005). Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales. Informe de vigilancia tecnológica Universidad de Alcalá del Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía (CITME). Madrid, España.
34. **Fürhacker**, A., Pressl, M.A., & Allabashi, R., (2003). Aerobic Biodegradability of Methyldiethanolamine (MDEA) used in Natural Gas Sweetening Plants in Batch Tests and Continuous Flow Experiments. *Chemosphere* (52):1743–1748.
35. **Geets**, J., Cooman, M., Wittebolle, L., Heylen, K., Vanparys, B., De Vos, P., Verstraete, W., & Boon, N., (2007). Real-time PCR Assay for the Simultaneous Quantification of Nitrifying and Denitrifying Bacteria in Activated Sludge. *Applied Microbiology Biotechnology* (75):211–221.
36. **Gray**, N.F. (1990). *Activated Sludge: Theory and Practice*. Oxford University Press. New York, E.U.A.
37. **Gutiérrez**, N., 2005. *Depuración Fisicoquímica y Gaseosa de Soluciones Acuáticas de Alcanolaminas*. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Facultad de Química. UNAM, Mexico, D.F.
38. **Ha**, J. H. & **Ong**, S. K., (2007). Nitrification and Denitrification in Partially Aerated Biological Aerated Filter (BAF) with Dual Size Sand Media. *Water Science and Technology*. (55)1–2: 9–17.
39. **Hawthorne**, S., Kubátová, A., Gallagher, J., Sorensen, J., & Miller, D., (2005). Persistence and Biodegradation of Monoethanolamine and 2-Propanolamine at an Abandoned Industrial Site. *Environ. Sci. Technol*, (39): 3639-3645.

40. **Henry** A. Blanco S.; Eudoro E. López L.; María E. Rincones C.; & Pereyra, E., (2001). Uso de un Modelo Físico a Escala Laboratorio para el Diseño de Sistemas de Lodos Activados. Publicaciones Digitales. Revista de la Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela, (16) 1: 5.
41. **Hooper**, A., Vannelli, T., Bergmann, D., & Arciero, D., (1997). Enzymology of the Oxidation of Ammonia to Nitrite by Bacteria. *Antonie van Leeuwenhoek* (71):59-67.
42. **Huang**, J.S., Tsai, C.C., Chou H.H., & Ting, W.H., (2006). Simulation modeling for Nitrogen Removal and Experimental Estimation of Mass Fractions of Microbial Groups in Single Sludge System. *Chemosphere* (62): 61-70.
43. **IILSEN**, Instituto De Investigaciones Legislativas Del Senado De La República, (2003). Evolución y Perspectivas del Gas Natural en México. Agosto.
44. **Jeison**, D., Ciudad, G., Rubilar, O., Muñoz, P., Ruiz, G., Chamy, R., & Vergara, C., (2005). Partial Nitrification of High Ammonia Concentration wastewater as a part of a Shortcut Biological Nitrogen Removal Process. *Process Biochemistry* (40): 1715-1719.
45. **Jiménez**, B. E., (2002). La Contaminación Ambiental en México. Segunda edición. México: Limusa, 925 p.
46. **Khakdaman** H, Zoghi A., & Abedinzadegan, A. M., (2005). Predict Amine blend Performance using Process Simulators. *Petroleum Technology Quarterly*, (Q4): 113-117.
47. **Keenan**, J., Steiner, R., & Fungarol A., (1984). Landfill Leachate Treatment. *J. Water Pollution Control Federation*, (50): 27-33.
48. **Kindaichi**, T., Ito, T., & Okabe, S., (2004) Ecophysiological Interaction between Nitrifying Bacteria and Heterotrophic Bacteria in Autotrophic Nitrifying Biofilms as Determined by Microautoradiography-Fluorescence In Situ Hybridization. *Applied and Environmental Microbiology*. 1641–1650.
49. **Kohl**, A.L. & **Riesenfeld**, F.C., (1985). Gas Purification. Four Edition. Gulf Publishing Company Editions. Houston, Texas, E.U. 29-109 pp.
50. **Kowalchuk**, G.A., & **Stephen**, J. R., (2001). Ammonia-Oxidizing Bacteria: A Model for Molecular Microbial Ecology. *Annu. Rev. Microbiol.*, (55):485–529.

51. **Kroneck**, P. M. M., Beuerle J., & Schumacher, R. W., (1992). Metal-dependent Conversion of Inorganic Nitrogen and Sulfur Compounds. In: H. Siegel and A. Siegel (Ed.). *Metal ions in Biological Systems*, (28): 455-505.
52. **Kumar**, S., (1987). *Gas Production engineering. Contributions in Petroleum Geology and Engineering*. Gulf Publishing Company Editions. Houston, Texas, E.U. 255-273 pp.
53. **Lee**, B. J., Wentzel, M. C., & Ekama, G. A. (2006). Measurement and Modelling of Ordinary Heterotrophic Organism Active Biomass Concentrations in Anoxic/Aerobic Activated Sludge Mixed Liquor. *Water Science and Technology*, (54)1: 1–10.
54. **Lemaire**, R., Meyer, R., Taske, A., Crocetti, G. R., Keller, J., & Yuan, Z., (2006). Identifying Causes for N<sub>2</sub>O Accumulation in a Lab-Scale Sequencing Batch Reactor Performing Simultaneous Nitrification, Denitrification and Phosphorus Removal. *Journal of Biotechnology*, (122): 62–72.
55. **Liu**, Y., (2003). Chemically Reduced Excess Sludge Production in the Activated Sludge Process. *Chemosphere* (50): 1–7.
56. **Loaiza**, N. J., Bernal P. J., & Carlín, M. F., (2007). Oxidación del Nitrógeno Amoniacal con Baja Edad de Lodo y Bajo Índice Energético. *Ingenierías*, Julio-Septiembre, (X) 36:56-63.
57. **Luna-Pabello**, V. M., (2006). *Atlas de Ciliados y otros Microorganismos frecuentes en Sistemas de Tratamiento Aerobio de Aguas Residuales*. Laboratorio de Microbiología Experimental. Departamento de Biología. Facultad de Química. Primera Edición. Editorial: Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F.
58. **Lunsford**, M.K., (2006). *Optimization of Amine Sweetening Units*. Technical Papers. Bryan Research and Engineering, Inc.
59. **Macías-Ontiveros**, R. I., Chávez-Guerrero, I., & Durán-moreno, A., (2007). Biotratamiento de Aminas Gastadas del Proceso de Endulzamiento de Gas en Refinerías. . En memorias del VI Congreso Internacional y XII Nacional de Ciencias Ambientales. Academia Nacional de Ciencias Ambientales (ANCA). Chihuahua, Chihuahua, México. 6-8 Junio. 803-807 pp.

60. **Macías-Ontiveros**, R. I., (2006). Tratamiento de Efluentes Líquidos de la Industria Petrolera: Caso de las Aminas Gastadas. Seminarios Académicos. Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental (PIQAYQA). Universidad Nacional Autónoma de México. 8 de Diciembre.
61. **Macías-Ontiveros**, R. I., & **Durán-Moreno**, A. (2006). Nitrificación y Desnitrificación de Aminas Gastadas Reales provenientes de los Procesos de Endulzamiento de Gas Natural. En memorias del IV Minisimposim Internacional sobre Remoción de Contaminantes de Aguas, Atmósfera y suelos. Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental (PIQAYQA). Universidad Nacional Autónoma de México. 8-11 de Noviembre. 121-127 pp.
62. **Macías-Ontiveros**, R. I., (2006). Tratamiento de Aguas Residuales de la Industria Petrolera por Procesos Biológicos no Convencionales. En memorias de la XLVI Convención Nacional del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos. Monterrey Nuevo León, 25-27 de Octubre.
63. **Macías-Ontiveros**, R. I., (2005). Tratamiento de Aguas Residuales Mediante el Proceso de Lodos Activados. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería Química. Universidad Veracruzana. Xalapa, Veracruz. Junio.
64. **Madox**, R.N., (1982). Gas Conditioning and Processing. Vol 4: Gas and Liquid Sweeting. 3 editions. Edited by J.M. Campbell, Campbell Petroleum Series. Norman, Oklahoma, E.U. 370 pp.
65. **Manzanilla**, S. F., (2005). Desarrollo Industrial Química, Petroquímica y Refinación. Academia de Ingeniería. II Congreso Nacional Mesa Redonda: Palacio de Minería, México, D.F. Noviembre 9-11.
66. **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. Universidad Nacional Autónoma de México. México, D. F.
67. **Martínez**, R. A., Guerrero, S.A., & Miglietta, H. F., (2005). Efecto del potencial rédox sobre los parámetros del cultivo de Trypanosoma cruzi desarrollado del cultivo de Trypanosoma cruzi desarrollado. Revista Argentina de Microbiología, (37): 165-168.
68. **Méndez**, L., Miyashiro, V., Rojas, R., Cotrado, M., & Carrasco, N., (2004). Tratamiento de Aguas Residuales mediante Lodos Activados a Escala de Laboratorio. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú. Revista del Instituto de Investigación FIGMMG, (7) 14: 74-83.

69. **Metcalf & Eddy.**, (2003). Wastewater engineering: treatment and reuse. Four edición. Editorial Mc Graw Hill. México, D. F.
70. **Metcalf & Eddy.**, (1996). Ingeniería de Aguas Residuales: Tratamiento, Vertido y Reutilización. 3 Edición. Editorial Mc Graw Hill. México, D. F.
71. **Monroy, O.**, (2007). Eliminación biológica de azufre de efluentes industriales. Universidad Autónoma Metropolitana–Iztapalapa en memorias del VI Simposio de Contaminación Atmosférica. 17 de Abril.
72. **Moreno-Andrade, I., Pérez, J., López-Vidal, Y., & Buitrón, G.**, (2006). Actividad y Viabilidad de Pseudomonas Aeruginosa durante la Degradación de 4-Clorofenol. En memorias del XV Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales (FEMISCA). 24 al 26 de mayo. EXPO Guadalajara.
73. **Mrklas, O., Chu, A., Lunn, S., y Bentley, L.**, (2004). Biodegradation of Monoethanolamine, Ethylene Glycol y Triethylene Glycol in Laboratory Bioreactors. Water, Air and Soil Pollution, (159): 249-263.
74. **Ndegwa, A. W., Wong, R.C.K., Chu, A., Bentley, L.R., & Lunn. S.R.D.**, (2004). Degradation of Monoethanolamine in Soil. J. Environ. Eng. Sci. (3): 137–145.
75. **NMX-AA-099-SCFI-2006.** Análisis De Agua. Determinación de Nitrógeno de Nitritos en Aguas Naturales y Residuales. Métodos De Prueba. (Cancela a la NMX-AA-099-1987).
76. **NMX-AA-079-SCFI-2001.** Análisis de Aguas. Determinación de Nitratos en Aguas Naturales, Potables, Residuales y Residuales Tratadas. Método De Prueba (Cancela a la NMX-AA-079-1986).
77. **NOM-001-SECRE-2003.** Norma Oficial Mexicana. Calidad del gas natural (cancela y sustituye a la NOM-001-SECRE-1997, Calidad del gas natural).
78. **NOM-001-SEMARNAT-1996.** Norma Oficial Mexicana, Que Establece Los Límites Máximos Permisibles De Contaminantes En Las Descargas De Aguas Residuales En Aguas Y Bienes Nacionales.
79. **NOM-052-SEMARNAT-2005.** Norma Oficial Mexicana que Establece Las Características, El Procedimiento De Identificación, Clasificación Y Los Listados De Los Residuos Peligrosos.

80. **NTE-CCA-003/88**, Norma Técnica Ecológica. Que establece los límites máximos permisibles y el procedimiento para la determinación de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos de agua, provenientes de la industria de refinación de petróleo crudo, sus derivados y petroquímica básica.
81. **Nugroho**, R., Takanashi, H., Hirata, M. y Hano, T. (2002). Denitrification of Industrial Wastewater with Sulfur & Limestone Packed Column. *Water Science Technology*, (46) 11–12: 99–104.
82. **OCPCAC**, Organización de Consultores en Protección Civil, A. C, (2005). Gas Natural. En memorias del Seminario de Atención a Emergencias Químicas realizado en la FES Iztacala en colaboración con la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA). Universidad Auto México, D.F. Noviembre.
83. **OIT**, Organización Internacional de Trabajo, (2001). Aminas Alifáticas Propiedades de las Aminas Alifáticas. Guía de productos Químicos Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales, Tercera Edición, España.
84. **Olguín-Lora P.**, & Razo-Flores E. (2004). Anaerobic biodegradation of phenol in sul-fide-rich media. *Journal of Chemical technology and Biotechnology*, (79): 554–561.
85. **Olguín-Lora P.**, Puig-Grajales I., & Razo-Flores E. (2003). Inhibition of the acetoclastic methanogenic activity by phenol and alkyl phenols. *Environmental Technoogy*, (24): 999-1006.
86. **PEMEX**, Petróleos Mexicanos, (2007). Las reservas de Hidrocarburos en México. Exploración y Producción. Evaluación al 1 de Enero. Reserva de Hidrocarburos. Publicaciones Anuales.
87. **Pérez -Cañestro**, J. O., (2001). Aplicación de Nitrosomonas y Nitrobacter en Forma de Biopelícula para la Nitrificación Biológica en Reactores de Lecho Fijo. Tesis de Licenciatura. Departament D'enginyeria Quimica. Universidad Autònoma de Barcelona. Barcelona, España. Septiembre.
88. **Plósz**, B. G., (2007). Optimization of the Activated Sludge Anoxic Reactor Configuration as a means to Control Nutrient Removal kinetically. *Water Research*, (41): 1763 – 1773.
89. **Perales**, L. J. F., (2002). Desulfuración de Gas de Síntesis a Alta Temperatura y Presión por Absorción en Óxidos Regenerables. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Universidad Politècnica de Catalunya. Catalunya, España. Abril.



90. **Ramalho, R. S.** (1993). Tratamiento de Aguas Residuales. Editorial Reverté, S.A. Barcelona, España.
91. **Reyes-Ávila, J. S., Razo-Flores, E. & Gómez, J.** (2004). Simultaneous Biological Removal of Nitrogen, Carbon and Sulfur by Denitrification. *Water Research*, (38) 14–15: 3313–3321.
92. **Reyes-Luz, M. I.**, (2006). Remoción de Fósforo en un sistema de Humedales Artificiales a Escala Laboratorio. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. México, D. F.
93. **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*. (193): 129-138.
94. **Rojey, A., Jaffret, C., Cornot-Gandolphe, S., Durand, B., Jullians, S., Valais, M.**, (1997). *Natural Gas: Production processing transport*. Technip-paris Editions. France.
95. **Roldán, R. R., Manríquez, A. V., & Cruz, G. L** (2006). Control de la Corrosión y de la Espumación en Plantas de Endulzamiento con Aminas. En memorias de la XLVI Convención Nacional del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos. Monterrey Nuevo León, 25-27 de Octubre.
96. **Ronzano, E. & Dapena, J. L.** (1995) Tratamiento Biológico de las Aguas Residuales. Editorial Díaz de Santos. Madrid, España..
97. **Ros, M. & Zupancic, G.D.**, (2002). Thermophilic Aerobic Digestion of Waste Activated Sludge. *Acta Chim. Slov.*, (49). Publishing. Slovenia, Rusia.
98. **Ruíz, G., Jeison, D., Rubilar, O., Ciudad, G., & Chamy, R.**, (2005). Nitrification-Denitrification via Nitrite Accumulation for Nitrogen Removal from Wastewaters. *Bioresourser Technology*.
99. **Sartori, G., & Savage, D.W.**, (1983). *I & E.C. Fundamentals*. (22): 239.
100. **Schleenstein, G.**, (2002). Puesta en Marcha y Operación de una Planta Anaerobia-Aerobia a Escala de Laboratorio para el Tratamiento de RILes de la Industria Cervecera Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería, Ciencias y Administración. Universidad de la Frontera, Temuco, Chile. Abril.

101. **SENER**, Secretaría de Energía, (2006) Prospectiva del Mercado de Gas Natural 2006-2015. Dirección General de Planeación Energética. Publicación Anual. México, D.F.
102. **Serrano**, R. A. & **Zavala**, C. M., (2004). Operación de una Planta Piloto de Endulzamiento de Gas Natural. Tesis de Licenciatura. Universidad las Américas. Cholula, Puebla, México. Mayo.
103. **Sierra-Álvarez**, R., Guerrero, F., Rowlette, P., Freeman, S. & Field, J. A. (2005). Comparison of Chemo-, Hetero- and Mixotrophic Denitrification in Laboratory-Scale UASBs. *Water. Science Technology*, (52) 1–2: 337–342.
104. **Smith**, R.C. & **Oerther**, D.B., (2006) Microbial Community Development in a Laboratory-Scale Nitrifying Activated Sludge System with Input from a Side-Stream Bioreactor Treating Digester Supernatant. *Water Science and Technology*, (54) 1: 209–216.
105. **Sorokin**, D. Y. & **Kuenen**, J. G., (2005). Chemolithotrophic Haloalkaliphiles from Soda Lakes. Minireview. *FEMS Microbiology Ecology*, (52): 287-295.
106. **Speranza**, G., Morelli, C. F., Cairoli, P., Muller, B., & Schink, B., (2006). Mechanism of Anaerobic Degradation of Triethanolamine by a Homoacetogenic Bacteria. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, (349): 480–484.
107. **Stare**, A., Vrecko, D., Hvala, N., & Strmcnik, S., (2007). Comparison of Control Strategies for nitrogen removal in an Activated Sludge Process in Terms of Operating Costs: A simulation Study. *Water Research*, (41): 2004 – 2014.
108. **Talleca**, G., Garnier, J., Billen, G., & Gousailles, M., (2006). Nitrous oxide emissions from secondary activated sludge in nitrifying conditions of urban Wastewater Treatment Plants: Effect of Oxygenation Level. *Water Research*, (40): 2972 – 2980.
109. **Treybal**. R. E., (1980). Operaciones con Transferencia de Masa. Ed. Mc. Graw Hill, Europe.
110. **Torres**, R. R., y **Castro**, A. J. J., (2002). Análisis y Simulación de Procesos de Refinación del Petróleo. Primera Edición. Editorial Instituto Politécnico Nacional. México, D. F.

111. **Valente**, A. Â, A., (2004). Identificação de Bactérias Filamentosas em Processos de Lamas Activadas através da Técnica de Hibridização in-situ de Fluorescência (FISH). Tese Mestrado em Tecnologia do Ambiente. Departamento de Engenharia Biológica. Escola de Engenharia. Universidade do Minho.
112. **Vilaseca**, M. M., (2001). Observación Microscópica de Fangos Activados en los Tratamientos de Depuración Biológica. Trabajo de Divulgación. Laboratorio de Control de Contaminación Ambiental del INTEXTER. Universidad Politécnica de Catalunya (U. P. C.), Boletín INTEXTER, (19): 67-72.
113. **Wang**, H. Y. & **Qun**, J. H. (2003). Combined Bioelectrochemical and Sulfur Autotrophic Denitrification for Drinking Water Treatment. Water Research, (37): 3767–3775.
114. **WEF**, (1998). Biological and Chemical Systems for Nutrient Removal. Water Environment Federation. Alexandria, VA. pp 69-73.
115. **West**, R.J., & **Gonsior**, S.J., (1996). Biodegradation of Triethanolamine. Environmental Toxicology and Chemistry, (15) 4: 472–480.
116. **Zeng**, W., Peng Y., & Wang, S., (2007). Process evaluation of an alternating aerobic-anoxic process applied in a sequencing batch reactor for nitrogen removal. Front. Environ. Sci. Engin. (1) 1: 28–32.
117. **Zubair** A., Byung-Ran L., Jinwoo, C., & Kyu-Hong A., (2007). Effects of the Internal Recycling Rate on Biological Nutrient Removal and Microbial Community Structure in a Sequential Anoxic/Anaerobic Membrane Bioreactor. Bioprocess Biosyst Eng. (30):61–69.

### BIBLIOGRAFIA ELECTRÓNICA

1. **Domenech**, X., Jardim, W.F. & Litter, M.I. (2001). Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes. Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED). Libro Electrónico. Buenos Aires, Argentina. <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/06cap01.pdf>
2. **IDESA.**, (2002). Hoja de Seguridad de Materiales. Departamento de Seguridad e Higiene. Mayo. Industrias Derivadas del Etileno S. A. de C. V. <http://www.grupoidesa.com/Hojas/msds-mea.pdf>
3. **IMP.**, (2007). Gas. Acerca del Petróleo. Apuntes Electrónicos. Instituto Mexicano de Petróleo. Tomado de la página Web 17 de Marzo. <http://www.imp.mx/petroleo/gas.html>.<http://www.imp.mx/petroleo/refinacion.html>

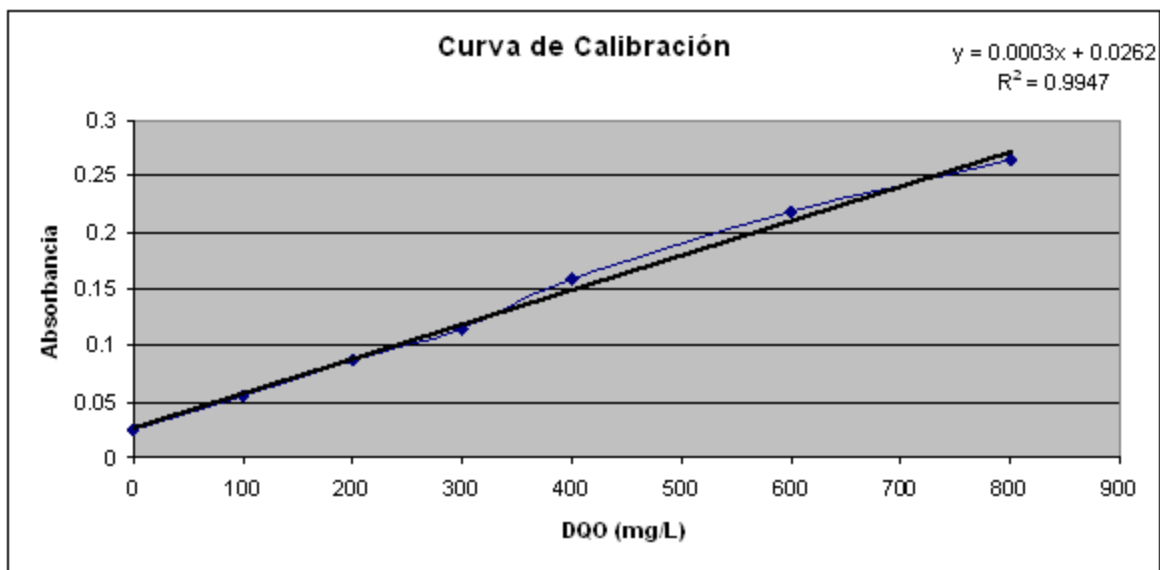
4. **IMP.**, (2006). Acerca del Petróleo. Sector Petrolero Industrial. Apuntes Electrónicos. <http://www.imp.mx/petroleo/sector.htm>
5. **Morales**, G., Tirado, F., Cabrera, D., y Mercado, F. L., (2002). Simulación de Proceso de Acondicionamiento de Gas. Producciones Científicas, Sección: Ciencias de la Ingeniería, Agronomía y Tecnología. Congreso Regional de Ciencia y Tecnología. Secretaría de Ciencia y Tecnología. Universidad de Catamarca, Argentina. <http://www.editorial.unca.edu.ar/NOA2002/Simulacion%20Procesos%20Acondicionamiento.pdf>
6. **PEMEX**, Petróleos Mexicanos, (2006). Procesos industriales en los complejos procesadores de gas. Tomado del portal de Internet PEMEX gas: <http://www.gas.pemex.com/NR/rdonlyres/05E98E6D-E390-4A3D-AAC7-5E170558FA20/0/PROCESOSINDUSTRIALESnoviembre06.pdf>
7. **PEMEX**. Petróleos Mexicanos, (2006). Apuntes Electrónicos. Calendario de Publicación. Indicadores Petroleros. Estadísticas Operativas. Relación con Inversionistas. Diciembre. <http://www.pemex.com/files/dcpe/pcrudo2.pdf>
8. **PEMEX**. Petróleos Mexicanos, (2005). Boletín Electrónico. Sala de Prensa. Petróleos Mexicanos. 11 de Marzo. <http://www.pemex.com/index.cfm?action=content&sectionID=8&catID=40&subcatID=2974>
9. **PEMEX**, Petróleos Mexicanos, (2001). Investigación y Desarrollo. Seguridad Salud y Medio Ambiente. Desarrollo Tecnológico. Publicación Electrónica. p 28. [http://www.pemex.com/files/pdf/investigacion\\_desarrollo\\_01\\_amb.pdf](http://www.pemex.com/files/pdf/investigacion_desarrollo_01_amb.pdf)
10. **REDLIEDS.**, (2003). Optimización del Proceso de Endulzamiento de Gas Natural en las Plataformas Marinas de la Zonda de Campeche. Red Latinoamericana sobre Industrias Extractivas y de Desarrollo Sostenible. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú. Monografía Electrónica. <http://biblioteca.unmsm.edu.pe/redlieds/Proyecto/PublicacionesElectro/monografias/OPTIMIZACION%20DEL%20%20PROCESO%20DE%20ENDULZAMIENTO%20DEL%20GAS%20NATURAL.pdf>
11. **SENER**, Secretaría de Energía., (2007). Sistema de Información Energética. Glosario de términos. Tomado del portal de Internet en octubre. [http://sie\\_se.energia.gob.mx/GlosarioDeTerminos/DICCIO\\_SSIE.pdf](http://sie_se.energia.gob.mx/GlosarioDeTerminos/DICCIO_SSIE.pdf)

## ANEXOS

### Curva de Calibración de DQO

Matraz	Concentración	mL de $C_8H_5KO_4$
1	0	0
2	40	1
3	50	1.25
4	60	1.5
5	70	1.75
6	80	2
7	90	2.25
8	100	2.5
9	150	3.75
10	200	5
11	250	6.25
12	300	7.5
13	350	8.75
14	400	10
15	450	11.25
16	500	12.5
17	550	13.75
18	600	15
19	650	16.25
20	700	17.5
21	750	18.75
22	800	20
25	850	21.25
24	900	22.5
25	950	23.75
26	1000	25

### Curva de Calibración para DQO



## Curvas de Calibración de Bombas Utilizadas en el Reactor Biológico

### Bomba Ecoline VC-MS/CA 8-6 para alimentación

Fórmula =  $y = 0.0743x + 0.0018$

Donde:

y= posición de bomba

m=0.0743

b=0.0018

Posición	Tiempo (min)	Volumen (ml)	Flujo (ml/min)	Flujo (L/hr)	Flujo (L/d)
1	1	1.1	1.1	0.066	1.584
2	1	2.2	2.2	0.132	3.168
3	1	3.5	3.5	0.21	5.04
4	1	4.8	4.8	0.288	6.912
5	1	5.9	5.9	0.354	8.496
6	1	7	7	0.42	10.08
7	1	7.8	7.8	0.468	11.232
8	1	9.2	9.2	0.552	13.248
9	1	11	11	0.66	15.84
10	1	12	12	0.72	17.28
11	1	13	13	0.78	18.72
12	1	14	14	0.84	20.16
13	1	15	15	0.9	21.6
14	1	16	16	0.96	23.04
15	1	17	17	1.02	24.48
16	1			1.1906	28.5744
17	1			1.2649	30.3576
18	1			1.3392	32.1408
19	1			1.4135	33.924
20	1			1.4878	35.7072
21	1			1.5621	37.4904
22	1			1.6364	39.2736
23	1			1.7107	41.0568
24	1			1.785	42.84
25	1			1.8593	44.6232
26	1			1.9336	46.4064
27	1			2.0079	48.1896
28	1			2.0822	49.9728
29	1			2.1565	51.756
30	1			2.2308	53.5392
31	1			2.3051	55.3224
32	1			2.3794	57.1056
33	1			2.4537	58.8888
34	1			2.528	60.672
35	1			2.6023	62.4552
36	1			2.6766	64.2384

## Bomba Cole Parmer modelo 7553-80 para Recirculación de Lodos

Fórmula =  $y = 0.0142x + 0.0083$

Donde:

y= posición de bomba

m=0.0142

b=0.0083

Posición	Tiempo (min)	Volumen (ml)	Flujo (ml/min)	Flujo (L/hr)	Flujo (L/d)
2	2	1.1	0.55	0.033	0.792
3	2	1.6	0.8	0.048	1.152
4	1	1.1	1.1	0.066	1.584
5	1	1.3	1.3	0.078	1.872
6	1	1.5	1.5	0.09	2.16
7	1	1.8	1.8	0.108	2.592
8	1	2	2	0.12	2.88
9	1	2.3	2.3	0.138	3.312
10	1	2.6	2.6	0.156	3.744
11	1	2.9	2.9	0.174	4.176
12	1	3.1	3.1	0.186	4.464
13	1	3.3	3.3	0.198	4.752
14	1	3.5	3.5	0.21	5.04
15	1	3.7	3.7	0.222	5.328
16	1	3.9	3.9	0.234	5.616
17	1	4.1	4.1	0.246	5.904
18	1	4.3	4.3	0.258	6.192
19	1	4.6	4.6	0.276	6.624
20	1	4.9	4.9	0.294	7.056
21	1			0.3065	7.356
22	1			0.3207	7.6968
23	1			0.3349	8.0376
24	1			0.3491	8.3784
25	1			0.3633	8.7192
26	1			0.3775	9.06
27	1			0.3917	9.4008
28	1			0.4059	9.7416
29	1			0.4201	10.0824
30	1			0.4343	10.4232
31	1			0.4485	10.764
32	1			0.4627	11.1048
33	1			0.4769	11.4456
34	1			0.4911	11.7864
35	1			0.5053	12.1272

## Bomba Ecoline VC-MS/CA 8-6 para Recirculación Interna

Fórmula =  $y = 0.0743x + 0.0018$

Donde:

y= posición de bomba

m=0.0743

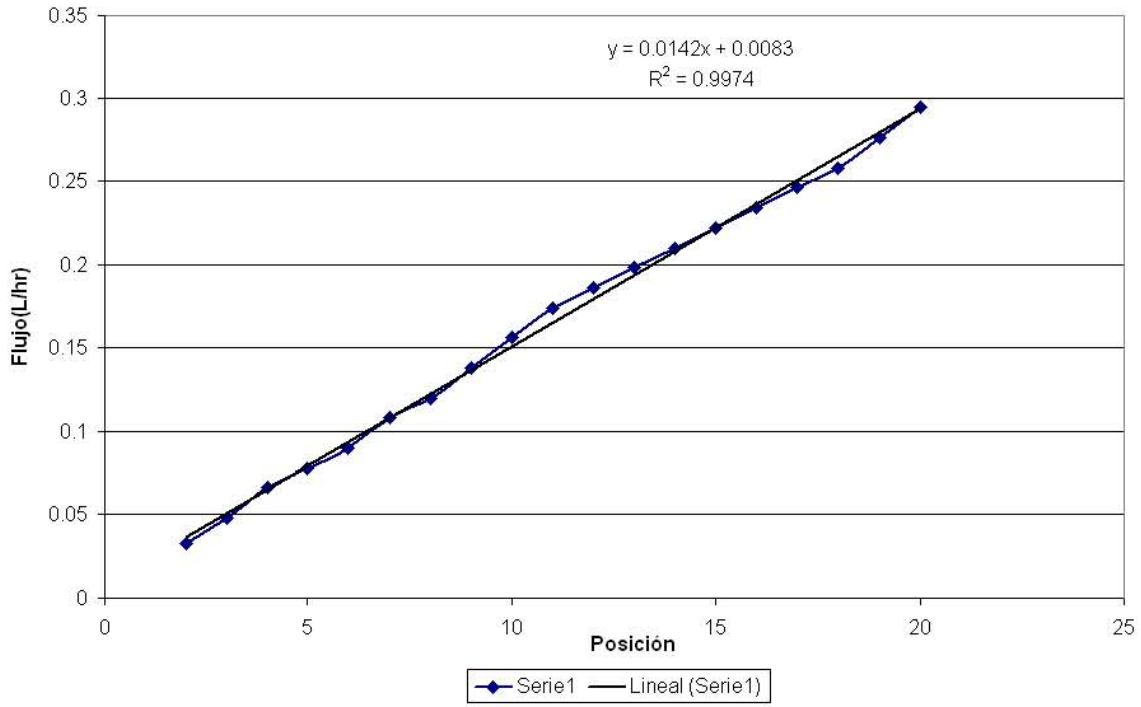
b=0.0018

Posición	Tiempo (min)	Volumen (ml)	Flujo (ml/min)	Flujo (L/hr)	Flujo (L/d)
1	1	1.1	1.1	0.066	1.584
2	1	2.3	2.3	0.138	3.312
3	1	3.6	3.6	0.216	5.184
4	1	5.1	5.1	0.306	7.344
5	1	6	6	0.36	8.64
6	1	7.5	7.5	0.45	10.8
7	1	8.5	8.5	0.51	12.24
8	1	9.9	9.9	0.594	14.256
9	1	12	12	0.72	17.28
10	1	13	13	0.78	18.72
11	1	14	14	0.84	20.16
12	1	15	15	0.9	21.6
13	1	16	16	0.96	23.04
14	1	17	17	1.02	24.48
15	1	18	18	1.08	25.92
16	1			1.1906	28.5744
17	1			1.2649	30.3576
18	1			1.3392	32.1408
19	1			1.4135	33.924
20	1			1.4878	35.7072
21	1			1.5621	37.4904
22	1			1.6364	39.2736
23	1			1.7107	41.0568
24	1			1.785	42.84
25	1			1.8593	44.6232
26	1			1.9336	46.4064
27	1			2.0079	48.1896
28	1			2.0822	49.9728
29	1			2.1565	51.756
30	1			2.2308	53.5392
31	1			2.3051	55.3224
32	1			2.3794	57.1056
33	1			2.4537	58.8888
34	1			2.528	60.672
35	1			2.6023	62.4552
36	1			2.6766	64.2384

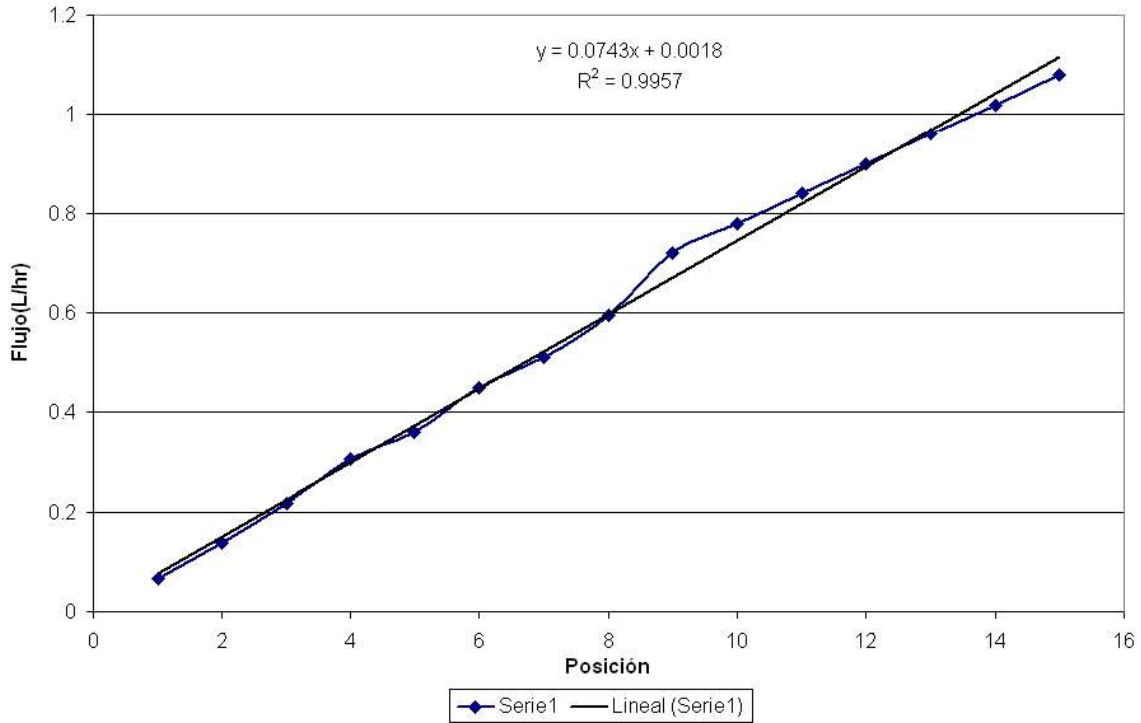


# Gráficas de la Curva de Calibración para la bomba Ecoline modelo VC-MS/CA 8-6 y Cole Parmer modelo 7553-80

Bomba Ecoline VC-MS/CA 8-6

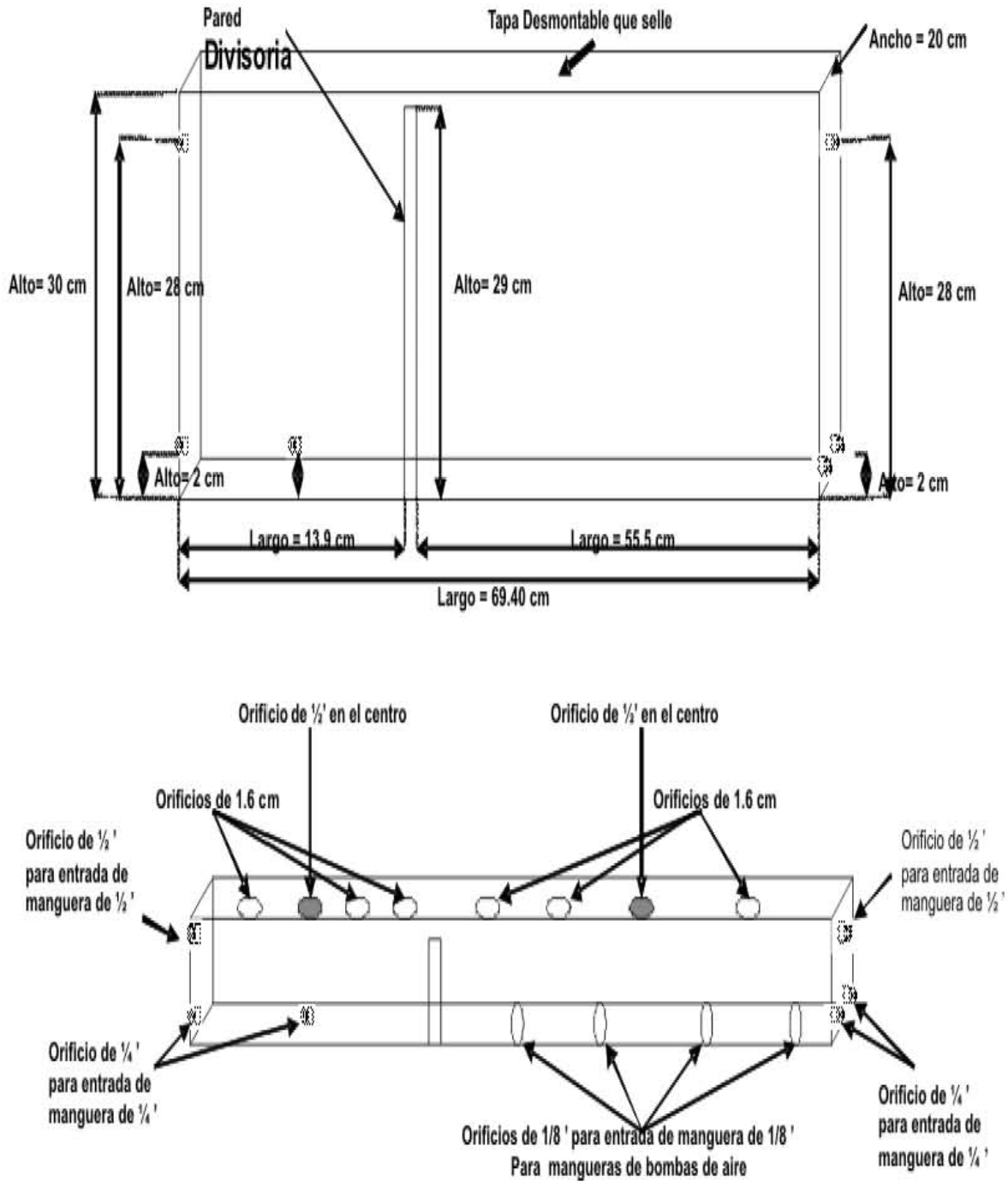


Bomba Cole Parmer modelo número 7553-80



## Construcción del Reactor biológico por Lodos Activados tipo Nitrificación-Desnitrificación

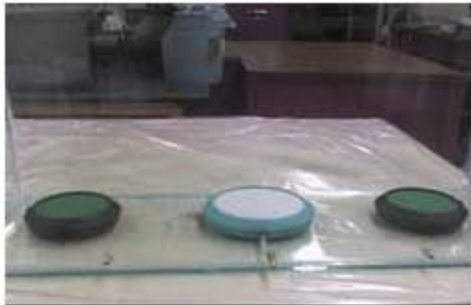
a) Dimensiones del reactor y diseño del mismo con sus características reales de acuerdo a como fue construido



**b) Reactor biológico de cristal por lodos activados tipo nitrificación-desnitrificación**



**c) Sistema de aireación utilizando difusores de burbuja fina**



**d) Conexiones de cobre y plástico del reactor biológico**



**e) Funcionamiento del reactor experimental**



## Especificaciones técnicas de las bombas utilizadas en el reactor

### Bombas Ecoline

#### Características:

0.003 - 5400 ml/min
Velocidad variable
1, 4 u 8 Canales
2, 3, 6 o 12 Rodillos
Bombas de un único canal para tubo standard de 1.6 mm de pared
Bombas de multicanal para tubos de tres topes
Diferencia de presión máxima 1.5 bar.
Muy reproducible
Interfaz analógico Potenciómetro de 2 dígitos ajustable en pasos de 1%

#### Modelo:

Modelo	Referencia	Caudal (ml/min canal)	Canales	Rodillos	Velocidad (rpm)
Ecoline VC-MS/CA8-6 *	ISM1089	0.005 - 150	8	6	3.5 - 350

\* El motor para éstos modelos, puede pedirse por separado (Sin cabezal): ISM1077

#### Caudales y Tubos:

Modelo		Ecoline VC-MS/CA8-6	
Canales		8	
Rodillos		6	
Velocidad (rpm)		3.5	350
Tygon ST R-3603 / R-3607 Ref.	Di. Tubo (mm)	ml/min (por canal)	
		min.	max.
SC0065	1.52	0.53	53
SC0068	1.85	0.73	73
SC0071	2.54	1.2	120
SC0224	3.17	1.5	150

## Bomba Cole Parmer

### Características:

<b>Tasa Máxima de Flujo</b>		580 mL/min
<b>Tasa mínima de flujo</b>		0.06 mL/min
<b>rpm</b>		1 to 100
<b>Velocidad de control</b>		±2%
<b>N. de cabezales de bomba aceptados</b>		4
<b>Tipo de cabezales de bomba aceptados</b>		L/S <sup>®</sup> Standard, Easy-Load <sup>®</sup> , Easy-Load <sup>®</sup> II, Quick Load, High-Performance, Cartridge, Multichannel, PTFE-Tubing, PTFE-Diaphragm
<b>Motor Reversible</b>		Sí
<b>Motor</b>	hp	1/10
	watts	75
<b>IP rating</b>	Drive	IP21
	Controller	IP23
<b>Dimensiones</b>	Drive	7-7/8"L x 3-13/16"W x 4-5/8"H (20 x 9.7 x 11.7 cm)
	Controlador	4-15/16"L x 7-1/16"W x 4-1/16"H (12.5 x 17.9 x 10.3 cm)
<b>Fuente de Poder</b>		90 to 130 VAC
	Amps	1.5

## Bomba para Suministro de Aire OPTIMA



### A-807 Optima Air Pump - 110 V

#### Especificaciones

- 1 outlet
- 5000 cc/minute
- 4.0 P.S.I.
- 4.5 Watts/hour
- Recommended Aquarium +30 gal
- 1 extra diaphragm

The OPTIMA air pump is a reliable source of delivering air for air operated items such as air stones, air curtains, air-actuated ornaments or for adding movement thus oxygen to any aquarium. The OPTIMA air pump combines high performance output with quiet operation. The single outlet with Rheostat control air pump is ideal for aquariums 30 u.s. gal. (115 L) plus.

## Conductímetro para medición de pH/mV/ORP/BOD/Temp Orion 525Aplus



<b>Orion 525Aplus Specifications</b>		
<b>pH Range</b>	-2.000 - 19.990	Large measurement range
Resolution	0.1/0.01/0.001	
Relative Accuracy	± 0.002	pH reading you can trust
Slope	80 to 120%	
Auto-Buffer-Recognition	1.68, 4.01, 7.00, 10.01, 12.46	
Calibration Points	3	Improved accuracy
<b>Temperature</b>	Range	-5 to 105 °C
	Resolution	0.1 °C
	Relative Accuracy	± 0.1 °C
<b>Millivolt</b>	Range	± 1600mV
	Resolution	0.1 mV
	Accuracy	± 0.2 mV or 0.05% of reading, whichever is greater
<b>Relative Millivolt</b>	Range	1999.9
	Resolution	0.1 mV
	Accuracy	± 0.2 mV or 0.05% of reading, whichever is greater
<b>Display</b>	Custom LCD	Easy to view
<b>Inputs</b>	Two BNC, two pin tip ref, ATC, power, RS232	
<b>Outputs</b>	RS232, Recorder, Karl Fischer	
<b>24 Hour Clock</b>	Yes	
<b>Power Requirements</b>	AC Line, 110V, 220V, 240V	
<b>Agency Approvals</b>	CE, CSA, UL	World wide operation
<b>Environmental Requirements</b>	5 °C to 45 °C and < 85% RH non-condensing	

## Conductímetro OAKLON



### Specifications

<b>Measures</b>	pH, mV, Conductivity, TDS, °C, °F
<b>ConductivityRange</b>	0 to 19.99 $\mu$ S 0 to 199.9 $\mu$ S 0 to 1999 $\mu$ S 0 to 19.99 mS 0 to 199.9 mS
<b>ConductivityResolution</b>	0.01 $\mu$ S, 0.1 $\mu$ S, 1 $\mu$ S, 0.01 mS, 0.1 mS
<b>ConductivityAccuracy</b>	$\pm$ 1% full scale
<b>ConductivityCalibration</b>	one point per range (up to 5)
<b>TDSRange</b>	0 to 9.99 ppm 10.0 to 99.9 ppm 100 to 999 ppm 1.00 to 9.99 ppt 10.0 to 199.9 ppt
<b>TDSResolution</b>	0.01 ppm, 0.1 ppm, 1 ppm, 0.01 ppt, 0.1 ppt
<b>TDSAccuracy</b>	$\pm$ 1% full scale
<b>TDSCalibration</b>	one point per range (up to 5)
<b>pHRange</b>	-2.00 to 16.00 pH
<b>pHResolution</b>	0.01 pH
<b>pHAccuracy</b>	$\pm$ 0.01 pH
<b>pHCalibration</b>	up to 5 points: select USA (1.68, 4.01, 7.00, 10.00, 12.45) and NIST (1.68, 4.01, 6.86, 9.18, 12.45)
<b>mVRange</b>	- 600 to +600 mV
<b>mVResolution</b>	0.1 mV from $\pm$ 199.9 mV; 1 mV beyond
<b>mVAccuracy</b>	$\pm$ 0.2 mV from $\pm$ 199.9 mV; $\pm$ 2 mV beyond
<b>TemperatureRange</b>	0 to 100%deg;C / 32 to 212°F
<b>TemperatureResolution</b>	0.1°C or °F
<b>TemperatureAccuracy</b>	$\pm$ 0.5°C or °F
<b>TemperatureCalibration</b>	offset up to $\pm$ 5°C or °F
<b>Dimensions</b>	9" x 7" x 2.4" (23 x 18 x 6 cm)
<b>Shipping weight</b>	1.25 lb (0.6 kg)



## Oxímetro Oxi 197i



## ProfiLine Oxi 197i

El oxímetro de la serie **ProfiLine Oxi 197i** de WTW es a prueba de chorros de agua (IP 66) y también sumergible (IP 67). Este sencillo medidor cumple con las normas GLP, cuenta con una memoria de hasta 800 registros, un reloj de tiempo real y salida para registrador. Control externo mediante PC gracias al software MultiLab® pilot. Viene de serie con cinturón de transporte y base de soporte y transporte. En combinación con la armadura **TA 197 Oxi** el Oxi 197i es apropiado para mediciones en profundidades de hasta 100 m. Nuevo: ahora con la potente batería recargable de NiMH. **La armadura TA 197 Oxi** para mediciones de oxígeno en profundidades cuenta con sensor de temperatura integrado con hasta 100 m de cable y enchufe impermeable (IP 67), blindaje resistente a la presión con cubierta protectora desmontable, ideal para pequeñas perforaciones (de 5 cm de diámetro). **Agitador a baterías BR 325** para mediciones de perfiles y profundidades.

Datos técnicos

Modelo	ProfiLine Oxi 197i
<b>Rangos de medición/ Resolución</b>	Conc. O <sub>2</sub> : 0,00 ... 19,99 mg/l (19,9 mg/l*), 0,0 ... 90,0 mg/l (90 mg/l*) Saturación de O <sub>2</sub> : 0,0 ... 199,9 % (199 %*), 0 ... 600 % * si se utiliza el sensor de oxígeno DurOx®
<b>Precisión (± 1 dígito)</b>	Conc. O <sub>2</sub> : ±0,5 % del valor de medición Saturación de O <sub>2</sub> : ±0,5 % del valor de medición Temperatura: ±0,1 K
<b>Compensación de la presión del aire</b>	automática con sensor de presión integrado (500 ... 1100 hPa)
<b>Compensación de temp.</b>	<2 % a 0 ... +40 °C
<b>Corrección de la salinidad</b>	automática desde 0,0 ... 70,0, que puede ajustarse por pantalla
<b>Calibración</b>	OxiCal®-Calibración rápida en OxiCal®-SL o OxiCal®-D

## Fotómetro Spectroquant Nova 60 y termorreactor TR300



### Especificaciones Técnicas del Fotómetro Spectroquant Nova 60

	<b>Spectroquant® Photometer NOVA 60</b>	
	12 Filters in Array-Technique with reference beam: 340, 410, 445, 500, 525, 550, 565, 605, 620, 665, 690, 820 nm 2 nm, half band width 10 nm photometric reproducibility 0.001 A at 1.000 A photometric resolution 0.001 A types of determination: absorbance and concentration measuring range of absorbance -0.300 A to 3.200 A tungsten halogen lamp, preset cell compartment for: 10, 20, 50 mm cuvettes and 16 mm cells no warm-up time, measuring time 2 sec, real time clock in the photometer	
1.	AutoSelect function (Bar-code)	
09751.	Method-Update-Software for method updating	
0001	3 quality control modes (AQA)	
	simultaneous multiwavelength measurement to correct turbidity automatic cell recognition RS 232 C serial interface for printer and computer stores up to 1000 results, 10 free programmable methods power supply 110 - 130 V~, 60 Hz, 210 - 250 V~, 50 Hz	
	ambient temperature:	storage: - 25 °C to + 65 °C+5 operation: °C to 40 °C
	allowable relative humidity:	annual mean 75% 30 days/year 95% other days 85%
	dimensions:	140 x 270 x 260 mm (H x D x B)
	weight:	2.3 kg
	2 years warranty	

<http://www.merck.de/servlet/PB/menu/1169800/index.html>

### Especificaciones técnicas del termorreactor TR 300

<b>Cubetas</b>	Cubetas redondas y cubetas cuadradas
<b>Compensación del cero</b>	Automática
<b>Fuente de luz</b>	Lámpara de Tungsteno halógena
<b>Medición</b>	Concentración y absorbancia
<b>Rango</b>	-0.300 E a 3.200 E

[http://www.utm.csic.es/clasica/bae/equipamiento/laboratorio/fotometro\\_merck.htm](http://www.utm.csic.es/clasica/bae/equipamiento/laboratorio/fotometro_merck.htm)

## MÉTODOS ANALÍTICOS

### Sólidos Suspendidos Totales (SST)

Para cuantificar los SST se empleó 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.

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.

### Procedimiento

- En un crisol colocar un papel filtro marca Whatman de 25 mm. de diámetro. Para manipular el papel filtro se recomienda la utilización de unas pinzas. El crisol se coloca dentro de una estufa (Precision Scientific modelo 16EG), a una temperatura de 103 -105° C por una hora.
- Al término de este periodo, se introduce el crisol a un desecador por un lapso de una hora. Concluido este periodo se determina el peso del crisol (verificando que este sea constante) y el valor registrado corresponde al peso uno (W1).
- Se coloca el crisol 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 es el volumen de la muestra (V).
- Realizada la filtración se coloca el crisol nuevamente dentro de la estufa a 103-105°C durante una hora; se deja enfriar en el desecador por una hora más y se determina el peso del crisol en una balanza analítica (Chyo JL – 180) registrando el valor como peso dos (W2).
- El valor de los SST se determina por la siguiente ecuación:

$$\text{SST} = (W1 - W2) * 1000 / V$$

## **Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV)**

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

### **Procedimiento**

- Colocar el crisol utilizado para la determinación de SST 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 una hora.
- Se determina el peso del papel filtro en una balanza analítica (Chyo JL – 180) y se registra como W3.
- El valor de los SSV se determina por la siguiente ecuación:

$$\text{SST} = (W2 - W3) * 1000 / V$$

## **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 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.

### **Procedimiento**

- Precalear 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.

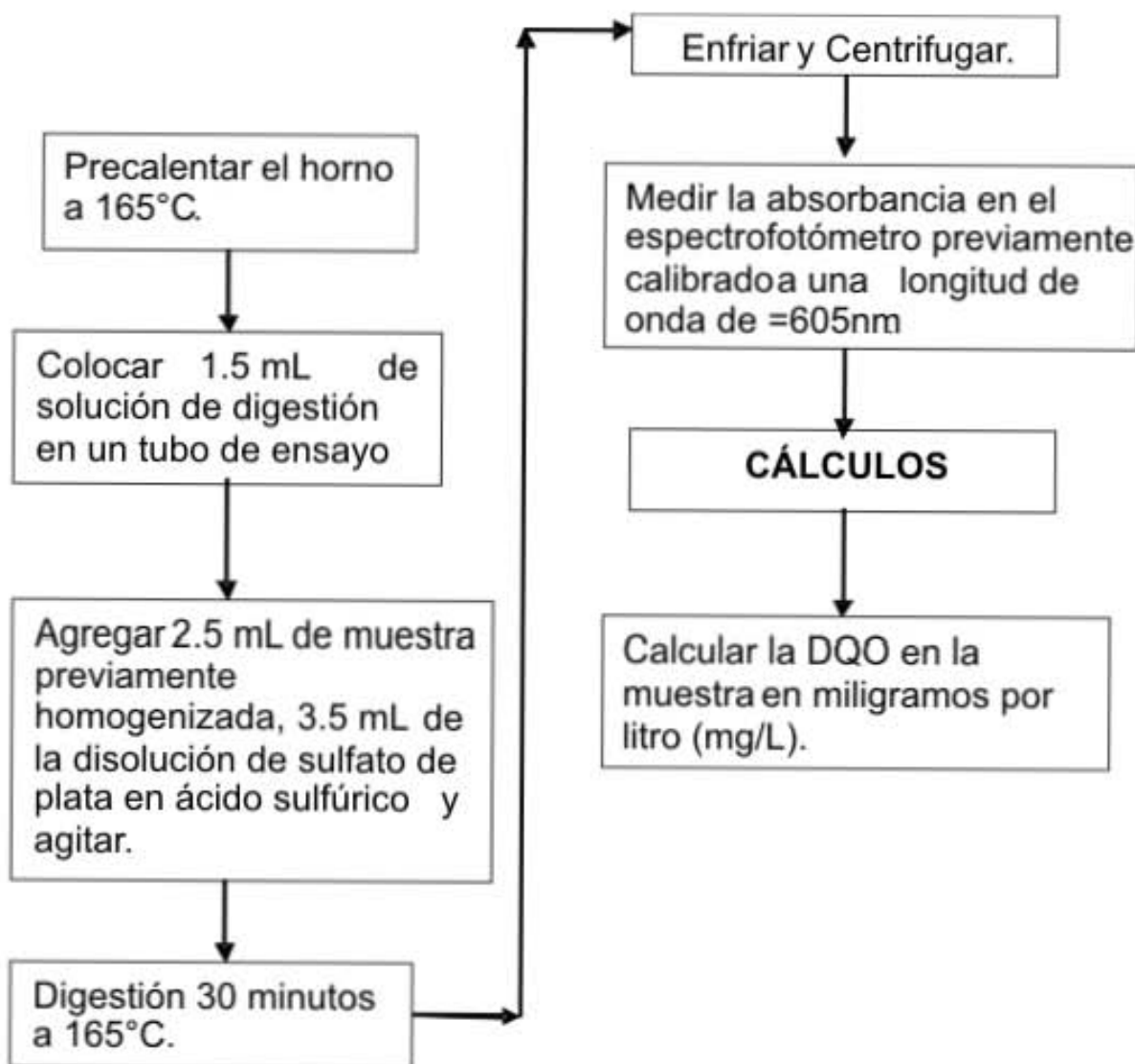
**NOTA.-** La disolución es fuertemente ácida y el tubo se calienta en este proceso, trabajar con guantes aislantes.

- Colocar todos los tubos en el digestor previamente calentado a  $150^\circ C$  y reflujo 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



## 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.

### Preparación de 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 50 mL 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 100 mL.

## Procedimiento

- 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;

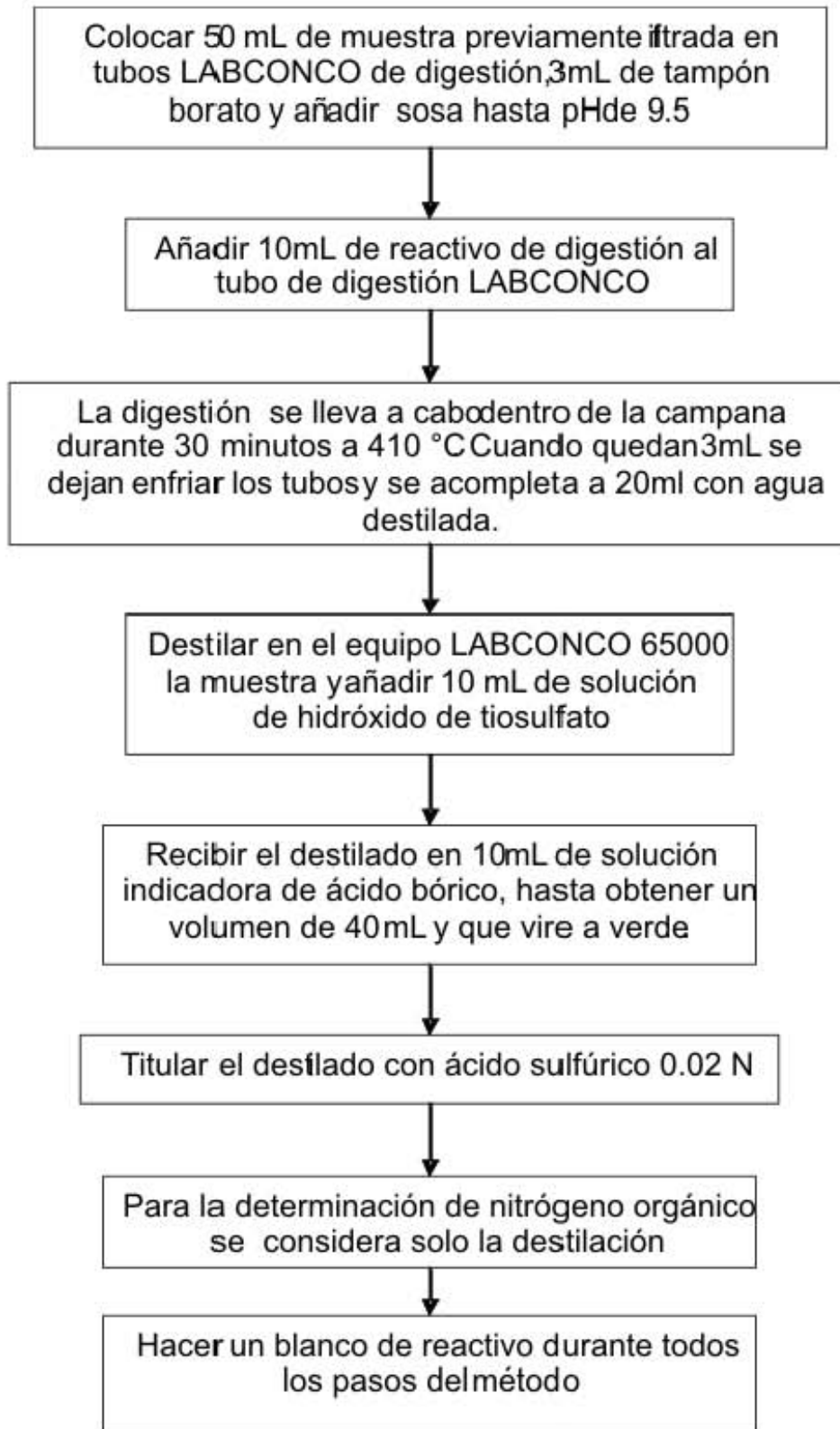
N es la normalidad del ácido sulfúrico;

V son los mL de muestra

14 es el peso equivalente del nitrógeno.



## Diagrama de Flujo



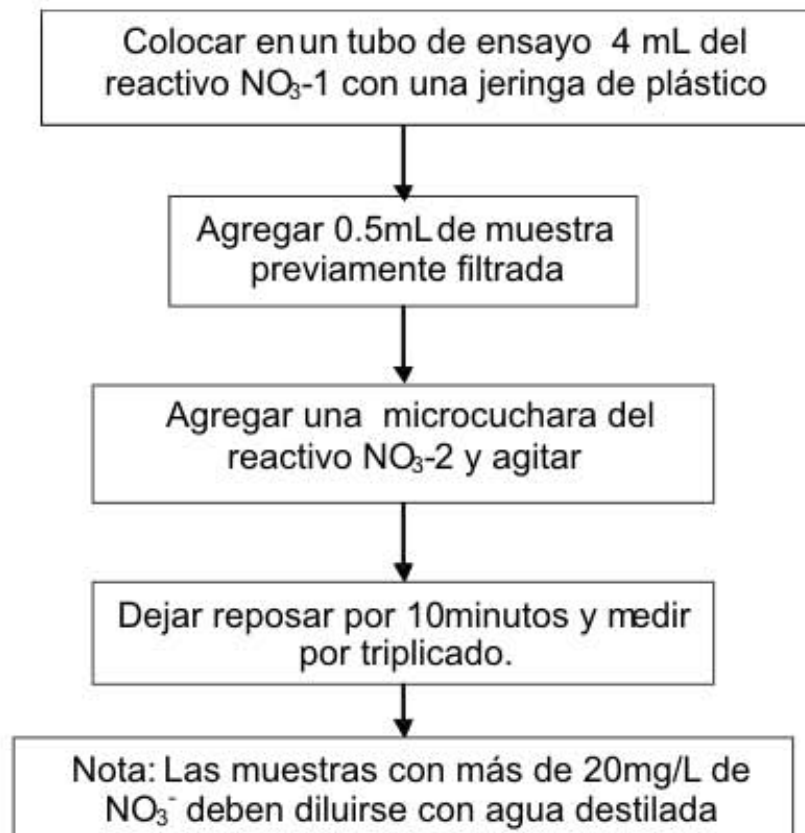
## Nitratos ( $\text{NO}_3^-$ )

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.

### Procedimiento

- Colocar en el tubo de ensayo 4 mL del reactivo  $\text{NO}_3^-$  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  $\text{NO}_3^-$ , 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



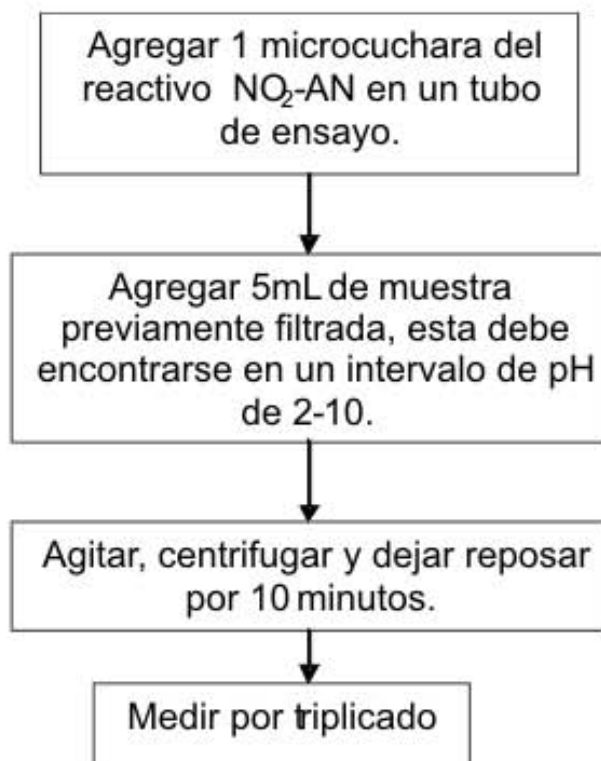
## Nitritos ( $\text{NO}_2^-$ )

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 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.

### Procedimiento

- 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



## Sulfuros (S<sup>2-</sup>)

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<sup>2-</sup> de 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<sub>2</sub>S) disuelto, iones hidrogenosulfuros (HS<sup>-</sup>) e iones sulfuros (S<sup>2-</sup>). 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.

### Procedimiento

- 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<sup>2-</sup> deben diluirse con agua destilada.
- El intervalo de medición es de 0.10 a 1.50 mg/L S<sup>2-</sup>.

### Diagrama de Flujo

