



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**OXIDACIÓN QUÍMICA DE AMINAS GASTADAS
PROVENIENTES DE PROCESOS DE
ENDULZAMIENTO DE GAS EN REFINERÍAS**

T E S I S

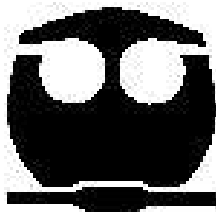
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

AMBIENTAL-AGUA

P R E S E N T A :

I.Q. GARCÍA GONZÁLEZ SERGIO ADRIÁN



TUTOR

DR. ALFONSO DURÁN MORENO

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado

Presidente.....Dra. Fernández Villagómez Georgina

Secretario.....Dr. Monje Ramirez Ignacio

Vocal.....Dr. Durán Moreno Alfonso

1er. Suplente.....Dra. Mijaylova Nacheva Petia

2do. Suplente.....Dra. Orta Ledesma María Teresa

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

Asesor del tema:

Dr. Durán Moreno Alfonso

Agradecimientos

A mis padres, Fabián y Yolanda por darme su cariño, amor, paciencia y apoyo incondicional. Por estar conmigo en las buenas y en las malas; por todos los sacrificios y el esfuerzo brindado para ayudarme a obtener mi carrera profesional.

A mis hermanos Efrén Rosalinda y Guadalupe y a mi Tía Inés ya que sé que siempre, en cualquier circunstancia, puedo contar con su apoyo.

Al Dr. Alfonso Durán por permitirme realizar la investigación de maestría bajo su dirección y por formar parte de su equipo de trabajo y además por todos los consejos recomendaciones y apoyos brindados a lo largo de estos años de conocerlo, sobretodo por ser más que un tutor de tesis, le agradezco mucho su amistad

A la M.I. Rafaela Gutiérrez y a Nora Salinas por su apoyo en la realización de este trabajo

Al consejo de ciencia y tecnología (CONACYT) Por el apoyo económico otorgado para la realización del presente trabajo de tesis.

A los miembros del jurado Dra. Georgina Fernández Villagómez, Dr. Ignacio Monje Ramírez, Dra. Petia Mijaylova Nacheva y Dra. María Teresa Orta Ledesma por sus valiosos comentarios a este trabajo y gracias por su apoyo y por su disponibilidad.

A todos mis compañeros del grupo de trabajo en el laboratorio 301 y en especial a Jacobo por apoyo brindado en la experimentación.

A Faby (eAdmV) por todo lo que hemos compartido y por lo que seguiremos compartiendo, lo mejor que me ha pasado eres tú muñeca ya que llenaste mi vida de muchas cosas nuevas gracias por aguantarme en las buenas y en las malas.

Índice capítulos

<i>Resumen</i>	6
<i>Capítulo 1 Introducción</i>	9
1.1 Problemática y justificación.....	10
1.2 Objetivo General.....	13
1.3 Objetivos particulares	13
1.4. Hipótesis	13
<i>Capítulo 2 Fundamentos</i>	14
2.1 Descripción de la refinación del petróleo	15
2.2 Definición y propiedades de las aminas gastadas	17
2.4 Descripción del proceso donde se generan aminas gastadas en refinerías	18
2.5 Sistemas de oxidación propuestos para el tratamiento de la amina gastada de refinería	21
2.6 Oxidación química mediante el Reactivo Fenton	21
2.7 Oxidación química con ozono (O ₃).....	23
2.8 Método de oxidación mediante la combinación de (O ₃ /H ₂ O ₂).	24
2.9 Investigación tecnológica del ozono y ozono peróxido	25
2.10 Investigación tecnológica de la oxidación de aminas	26
2.11 Degradación de aminas durante el proceso.....	27
2.12 Concentración de aminas en el proceso Girbotol	27
2.13 Diseño experimental	29
2.14 Biodegradabilidad	32
<i>Capítulo 3 Metodología Experimental</i>	36
3.1 Muestreo y caracterización del agua a tratar.....	37
3.2 Pruebas de tratabilidad por lotes.	39
3.2.1 Pruebas experimentales para el reactivo de Fenton	39
3.2.2 Pruebas experimentales para el ozono, ozono peróxido	39
3.3.1 Diseño de experimental.....	41
3.4.1 Pruebas de biodegradabilidad aerobia rápida	46
<i>Capítulo 4 Resultados y su evaluación</i>	49
4.1 Caracterización de la amina	50
4.2 Resultados experimentales utilizando el método Fenton.....	51
4.3 Disminución de la DQO en función del tiempo de reacción en el método de oxidación del reactivo Fenton	54
4.4 Análisis estadístico del diseño experimental del método de Fenton.....	57
4.5 Ecuación de regresión para la remoción de DQO y gráficas de superficie de respuesta del método de oxidación del reactivo Fenton.....	58
4.6 Resultados experimentales del método de ozono	60
4.7 Análisis estadístico de los resultados experimentales del método de ozono	64
4.8 Ecuación de regresión para la remoción de DQO y gráficas de superficie de respuesta del método de oxidación con ozono	65
4.9 Resultados experimentales del método de Ozono-peróxido.....	67
4.10 Comportamiento de parámetros experimentales durante las pruebas de oxidación con ozono y reactivo Fenton de aminas gastadas.....	69
4.11 Pruebas de biodegradabilidad para los métodos de oxidación reactivo de Fenton y ozono	75
4.12 Resumen de resultados.....	78

<i>Capítulo 5 Conclusiones y recomendaciones</i>	80
Referencias	109

Índice de Tablas

Tabla 1.1	Estadísticas de generación de aminas gastadas de refinería para remover H ₂ S en USA (USEPA, 1996).....	11
Tabla 2.1	Propiedades de la Dietanolamina (Marbán, 2006)	17
Tabla 2.2	Investigación tecnológica del reactivo Fenton.....	22
Tabla 2.3	Investigación tecnológica del ozono	25
Tabla 2.4	Concentración amina en proceso	28
Tabla 2.5	Matriz para el diseño experimental 2 ₃	29
Tabla 2.6	ANOVA para el diseño 2 ³	30
Tabla 2.7	Condiciones experimentales de las pruebas de biodegradabilidad inmediata de la OECD (1992).....	34
Tabla. 3.1.	Parámetros analíticos para caracterizar la amina gastada real	38
Tabla. 3.2.	Características del ozonador	40
Tabla. 3.3.	Tiempos de ozonación En las diferentes pruebas del diseño experimental .	40
Tabla. 3.4.	Diseño experimental para las pruebas con reactivo de Fenton	43
Tabla. 3.5.	Diseño experimental para las pruebas con ozono	44
Tabla. 3.6.	Diseño experimental para las pruebas con ozono-peróxido	45
Tabla. 3.7.	Compuestos presentes en las soluciones preparadas para el estudio de biodegradabilidad.....	46
Tabla 4.1.	Caracterización de amina gastada.....	50
Tabla 4.2.	Resultados del análisis elemental.....	50
Tabla 4.3.	Resultados del diseño experimental Fenton.....	56
Tabla 4.4.	Tabla Análisis de la Varianza para remoción de DQO.....	57
Tabla 4.5.	La ecuación del modelo ajustado para el método de oxidación del reactivo Fenton.....	58
Tabla 4.6.	Resultados para el diseño experimental ozono experimentales Ozono	61
Tabla 4.7.	Condiciones de reacción Ozono.....	62
Tabla 4.8.	Análisis de la Varianza para remoción DQO.....	64
Tabla 4.9.	Ecuación del modelo ajustado para el método de oxidación con ozono.....	65
Tabla 4.10.	Resultados del diseño experimental para el método de oxidación ozono-peróxido.....	68
Tabla 4.11.	Variación de parámetros de calidad de las soluciones en función del tiempo durante las pruebas de oxidación con el reactivo Fenton.....	70
Tabla 4.12.	Variación de parámetros de calidad de las soluciones en función del tiempo durante las pruebas de oxidación con ozono	72
Tabla 4.13.	Porcentaje de remoción de carbono orgánico en los controles de la prueba OECD 301 A	75
Tabla 4.14.	Porcentaje de remoción de COD en los controles empleados para la prueba OECD 301-A para las muestras de aminas gastadas tratadas con ozono.....	76

Tabla 4.15.	Porcentaje de remoción de COD en los controles empleados para la prueba OECD 301-A para las muestras de aminas gastadas tratadas con reactivo Fenton.....	76
Tabla 4.16.	Disminución del carbono orgánico de las sustancias de prueba.	77

Índice Figuras

Figura 1.1	Consumo de amina en la planta de aminas en el Yacimiento Gasífero Loma la Lata ubicada en la provincia de Neuquén, Argentina. (Sánchez et al. 2002)	11
Figura 2.1.	Diagrama del proceso de refinación del petróleo (Del Rosal, 2006).....	16
Figura 2.2.	Estructura de la Dietanolamina.	18
Figura 2.3.	Proceso Girbotol	19
Figura 2.4.	Mecanismo de reacción de aminas alifáticas con ozono Langlais et al.,1989.	26
Figura 2.5.	Representación geométrica del diseño experimental 2^3	29
Figura 2.6.	Diagrama de superficie de respuesta.....	31
Figura 2.7.	Representación esquemática de un proceso de biodegradación. COD: Carbono orgánico disuelto; t_L : tiempo de latencia; $t_{1/2}$: Tiempo de vida media.(Vázquez-Rodríguez et al., 2004).....	34
Figura 3.1.	Planta catalítica N° 2.....	37
Figura 3.2.	Metodología general para el tratamiento de amina gastada de refinería.....	38
Figura 3.3.	Equipo de prueba de jarras.....	39
Figura 3.4.	Diagrama experimental O_3 , O_3/H_2O_2	41
Figura 3.5.	Arreglo experimental del sistema de oxidación con O_3 y $O_3-H_2O_2$	41
Figura 3.6.	Analizador de Carbono Orgánico Total COT	48
Figura 3.7.	Curva de calibración COT 0-100mg/L	48
Figura 4.1.	Reacción de Fenton.....	51
Figura 4.2.	Formación de gases durante la reacción de oxidación con el reactivo Fenton	52
Figura 4.3.	Lodos fisicoquímicos generados.....	52
Figura 4.4.	Remoción de la DQO del método Fenton al aumentar la dosis de peróxido y mantener fija la concentración Fe^{2+} en 1,000 mg/L	53
Figura 4.5.	Remoción de la DQO del método Fenton al aumentar la dosis de Fe^{2+} y mantener fija la concentración peróxido en 6,000 mg/L.....	53
Figura 4.6.	Disminución y remoción de DQO en función del tiempo para el reactivo Fenton, pH de 2.8, concentración de amina de 10,000 mg/L, a una dosis de hierro de 1,000 mg/L y, a una dosis de peróxido de 6,000 mg/L.....	54
Figura 4.7.	Disminución y remoción de DQO para el reactivo Fenton, pH de 2.8, concentración de amina de 10,000 mg/L, a una dosis de hierro de 1,000 mg/L y, a una dosis de peróxido de 10,000 mg/L.....	55
Figura 4.8.	Gráfica comparativa entre respuesta estimada y respuesta real con el reactivo Fenton.....	57
Figura 4.9.	Superficie de respuesta del reactivo Fenton a un pH fijo	58

Figura 4.10.	Superficie de respuesta del reactivo Fenton manteniendo la concentración de amina fija.....	59
Figura 4.11.	Superficie de respuesta del reactivo Fenton manteniendo la concentración de peróxido fija	59
Figura 4.12.	Potencial óxido-reducción de la reacción de amina ozono.....	62
Figura 4.13.	Ozono suministrado y ozono captado en el lavador de gases al finalizar la reacción	63
Figura 4.14.	Gráfica comparativa entre respuesta estimada y respuesta real con el ozono..	64
Figura 4.15.	Superficie de respuesta de la oxidación de ozono manteniendo el pH de reacción fijo.....	65
Figura 4.16.	Superficie de respuesta de la oxidación de ozono manteniendo la concentración de ozono fija.....	66
Figura 4.17.	Grafica de Pareto para el método de oxidación con ozono.....	66
Figura 4.18.	Superficie de respuesta de la oxidación de ozono manteniendo la concentración de amina fija.....	66
Figura 4.19.	Resultados experimentales ozono-peróxido	69
Figura 4.20.	Comportamiento de los sulfuros en la muestra de la oxidación del reactivo Fenton.....	70
Figura 4.21.	Comportamiento del COD en la reacción de oxidación del reactivo Fenton..	71
Figura 4.22.	Comportamiento del nitratos en la reacción de oxidación del reactivo Fenton	71
Figura 4.23.	Comportamiento del nitrógeno orgánico en la reacción de oxidación del reactivo Fenton.....	72
Figura 4.24.	Comportamiento de los sulfuros en la muestra de oxidación de la amina gastada con ozono	73
Figura 4.25.	Comportamiento del nitrógeno amoniacal en la muestra de oxidación de la amina gastada con ozono.....	73
Figura 4.26.	Comportamiento del nitrógeno orgánico en la muestra de oxidación de la amina gastada con ozono.....	74
Figura 4.27.	Comportamiento del nitratos en la muestra de oxidación de la amina gastada con ozono	74
Figura 4.28.	Resultados de la prueba de biodegradabilidad.....	77
Figura A2.1	Curva de calibración para determinar la Demanda Química de Oxígeno DQO	89
Figura A3.1	Concentración de ozono en la fase gas a diferentes flujos de oxígeno	92
Figura A3.2	Producción del ozonador a un flujo de 1 L/min de oxígeno	93

Índice de anexos

Anexo 1	Determinación de la concentración de la solución madre de peróxido de hidrógeno.....	83
Anexo 2	Determinación de la Demanda Química de Oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas NMX-AA-030-SCFI-2001.....	86

Anexo 3 Cuantificación de la dosis de Ozono en la fase gas y dosis de reactivo (ejemplo de cálculo).....	90
Anexo 4 Parámetros de calidad para las pruebas adicionales de los métodos de oxidación ozono y reactivo Fenton.....	94
Anexo 5 Pruebas de biodegradabilidad aerobia rápida (Prueba de disminución de COD 1992).....	98
Anexo 6 Cálculo de las dosis de Fe^{2+} y de H_2O_2 para el reactivo Fenton.	106

Abreviaturas

Demanda Química de Oxígeno.....	DQO
Carbono Orgánico Disuelto.....	COD
Carbono Orgánico Total.....	COT
Organization for Economic Co-operation and Development.....	OECD
Comisión Nacional para el Ahorro de Energía.....	CONAE
United States Environmental Protection Agency.....	USEPA
Dietanolamina.....	DEA
Advanced Oxidation Processes.....	AOP
Oficina Europea de Sustancias Químicas.....	ECB
United States of America.....	USA
Chemical Abstracts Service.....	CAS
Nitrógeno Total Kjeldahl.....	NTK
Coefficiente de Variación.....	CV

Resumen

El objetivo principal de éste trabajo fue evaluar la oxidación química de soluciones de dietanolamina (DEA) desechadas (aminas gastadas) de un proceso de endulzamiento de gas ácido de la Refinería "Ing. Antonio M. Amor" de Salamanca Gto. mediante tres métodos, Fenton tradicional, ozono y ozono peróxido. El trabajo experimental se llevo a cabo en 3 etapas las cuales fueron la caracterización de la muestra mediante la determinación de parámetros fisicoquímicos globales tales como Demanda Química de Oxígeno (DQO), nitrógeno total Kjeldahl, nitrógeno amoniacal, sulfuros, fenoles y un análisis elemental de C, N, H y S, donde destacó por su magnitud la concentración de DQO (313, 597mg/L) Nitrógeno total (33, 491mg/L) y los sulfuros (5, 450mg/L).

La oxidación química de muestras diluidas de aminas gastadas se realizó por los tres métodos de oxidación, para el reactivo de Fenton se utilizó la metodología tradicional de jarras, para el método de ozono y ozono-peróxido se utilizó una columna de burbujeo. La columna cuenta con 85 cm de altura y 6.5 cm de radio interno, se encuentra empacada a 75 cm de altura con anillos rashing de 1 cm de largo por 0.5 cm de diámetro, por lo que el volumen empacado es de 2, 487cm³. El volumen de líquido en la columna durante las pruebas fue de 1,800 mL. La fase líquida fue recirculada continuamente a un flujo de 283 mL/min en la columna empacada durante la etapa de ozonación. En el dispositivo experimental cuenta con un matraz de 2 L el cual tuvo por objetivo servir como medio contenedor para ajustar el pH durante la experimentación y para agregar y mezclar el peróxido de hidrógeno en algunos de los experimentos.

Las pruebas experimentales se realizaron siguiendo un diseño experimental 2³ con replica al centro para posteriormente analizar los resultados con una superficie de respuesta utilizando el programa estadístico STATGRAPHICS[®], las variables experimentales fueron: la dosis de oxidante para cada método, el pH de la reacción y la concentración de amina en términos de DQO; la variable de respuesta fue la remoción de DQO en la solución tratada. De los experimentos de oxidación con el reactivo Fenton y empleando concentraciones de aminas gastadas de 1,000 mg/L de DQO, se concluye que los mejores resultados de remoción (80%) se obtienen a valores de pH ácidos (2.8) dosis de hierro y H₂O₂ 1,000 y 10,000 mg/L respectivamente. Para aminas gastadas más concentradas (10,000 mg/L, DQO) y utilizando las mismas condiciones de reacción, el porcentaje de remoción se reduce a 50%. De la oxidación con ozono, se observó que los mejores resultados de remoción (60 %) se obtuvieron con soluciones de amina diluida (DQO, 100 mg/L), a pH de 5 y con dosis de 100 mg O₃/L. Cuando se tratan aminas diez veces más concentradas (DQO, 1,000 mg/L), la eficiencia de remoción se ve reducida drásticamente (8%), a pesar de mantener la misma relación dosis de ozono y concentración de amina (1:1;mg O₃/mg DQO) y no obstante que el oxidante se consume en un 95% durante el tratamiento. Para el caso de la combinación de ozono peróxido, a pesar de haber aplicado las mismas condiciones experimentales en términos de dosis de ozono, no se detectó remoción alguna ni de la DQO ni de COD. Lo anterior se puede atribuir a que bajo las condiciones de reacción ensayadas (pH de 2 a 5; O₃ de 500 mg O₃/L y H₂O₂ de 125 a 750 mg/L) la producción de radicales •OH no se vio favorecida.

En la última etapa experimental se realizaron pruebas de biodegradabilidad de acuerdo a la norma 301 A de la OCDE para los métodos de ozono y reactivo de Fenton se obtuvieron resultados favorables a la biodegradabilidad del efluente. Al llevar a cabo la oxidación con ozono aumenta la rapidez de biodegradabilidad de la amina gastada en un 21 y 72% con respecto a las obtenidas para las aminas gastadas sin tratamiento, a los 7 y

15 días de experimentación, para el caso del reactivo de Fenton, un resultado interesante fue haber encontrado que, en el control de degradación abiótica desde los 14 días de experimentación la remoción de COD fue importante (31%); esto se atribuye principalmente a una degradación por hidrólisis debido a que se descarta la influencia de procesos de degradación biológica, pérdida de gases o fotodegradación debido a los controles de la prueba de biodegradabilidad.

Abstract

The main objective of this work was evaluated chemical oxidation of solutions of diethanolamine (DEA) waste (spent amines) from an acid gas sweetening process in the refinery "Engineer Antonio M. Amor in Salamanca, Guanajuato by three methods, traditional Fenton, ozone and ozone-peroxide. The experimental work was developed in 3 stages which were the characterization of the sample by determination of global physicochemical parameters such as total chemical oxygen demand (COD), total Kjeldahl nitrogen, ammonia nitrogen, sulfides, phenols and an elemental analysis of carbon, nitrogen, hydrogen and sulphur, where emphasize by its magnitude the concentration of COD (313, 597mg / L) total Kjeldahl nitrogen (33, 491mg / L) and sulfides (5, 450mg / L). The chemical oxidation of diluted samples of spent amines was by three methods of oxidation, the Fenton reagent was used the traditional methodology of jar test, for the method of ozone and ozone-peroxide using a bubbling column. The column has 85 cm in height and 6.5 cm internal radius, is packed to one height of 75 cm with ring rashing of 1 cm long and 0.5 cm in diameter, so the packed volume was 2, 487cm³ with a volume of liquid in the column during the tests of 1, 800 ml. The liquid phase was recirculated continuously at a flow of 283 ml/min in the column packed during stage ozonation. The experimental device has a flask of 2 L which was intended to serve as a container to adjust the pH during the experiment, to add and mix the hydrogen peroxide in some experiments.

The experimental tests were conducted following an experimental design 2³ with replicates at the center and then analyze the results with a response surface using the statistical program Statgraphics ®, where the experimental variables were: the dose of oxidant to each method, the pH of the reaction and amine concentration in terms of COD, the response variable was the removal of COD in the treated solution.

Of the oxidation experiments with the Fenton reagent to concentrations of spent amines 1000 mg / L of COD, conclude that the best results of removal (80%) was obtained to acid pH values (2.8) doses of iron and H₂O₂ 1000 and 10,000 mg / L respectively. For spent amine most concentrated (10,000 mg / L, COD) and using the same reaction conditions, the removal percentage was reduced to 50%. Of the oxidation with ozone, it was observed that the best results of removal (60%) were obtained with dilute solutions of amine (COD 100 mg / L) at pH 5 and with O₃ dose of 100 mg / L. When were treated amines ten times more concentrated (COD, 1000 mg / L), the removal efficiency was reduced dramatically (8%), while maintaining the same dose of ozone concentration and amine (1:1; mg O₃/mg COD) and notwithstanding the oxidant was consumed 95% during treatment. In the case of the combination of peroxide, ozone, despite having applied the same experimental conditions in terms of dose of ozone, there was no removal either of COD or DOC. This can be attributed to that under the reaction conditions tested (pH of 2 to 5; O₃ 500 mg O₃ / L H₂O₂ and 125 to 750 mg / L) the production of •OH radical was not favored.

In the last experimental stage were done biodegradability tests according the norm OECD 301 A for methods of ozone and Fenton reagent where obtained favorable results on the biodegradability of the effluent. In carrying out the oxidation with ozone increases the speed of degradation of the spent amine in a 21 and 72% compared to obtained for the spent amines without treatment at 7 and 15 days of experimentation, in the case of Fenton's reagent , an interesting result was found in control of abiotic degradation for the 14 days of the experiment, the removal of COD (31%) was significant, this is mainly attributed to a hydrolysis degradation due to preclude the influence of biological degradation processes, loss of gas or photodegradation due to the controls of the biodegradability test.



Capítulo1 Introducción



1.1 Problemática y justificación

Dentro del proceso de producción de refinación, el crudo de petróleo contiene sulfuro de hidrógeno (H_2S) y dióxido de carbono (CO_2), que a través de las destilaciones, llegan a formar parte del gas combustible de refinería. Estos componentes reciben el nombre de gases ácidos y son eliminados mediante varios procesos entre los que se encuentran el denominado proceso Girbotol o de endulzamiento.

En el proceso Girbotol mediante una absorción química con alcanolaminas se capturan los gases amargos y después de varios ciclos de absorción regeneración se va perdiendo su poder absorbente, por lo que es necesario retirar del proceso estas aminas gastadas ya que por sus características no pueden seguir reaprovechándose.

Si bien el proceso es muy efectivo en la remoción de H_2S y CO_2 de la corriente del gas, esto se debe a que se tiene básicamente un paso simple en la operación; sin embargo, los compuestos químicos son consumidos en un periodo de tiempo determinado. Esto requiere que la solución cáustica de aminas gastadas sea dispuesta y puede llegar a ser un problema debido a las regulaciones ambientales (Pacheco, 2002).

Las aminas gastadas se encuentran clasificadas como un residuo peligroso en la NOM-052-SEMARNAT-2005 que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. Se encuentran clasificadas en el listado 5 por tipo de residuo sujetos a condiciones particulares de manejo se consideran como sustancias tóxicas y reactivas al medio ambiente.

Dicha norma establece que este tipo de compuesto debe de ser dispuesto en lugares apropiados para su tratamiento, la mayoría de las aminas gastadas y sus subproductos, pueden ser degradados química y biológicamente. La incineración es el método preferido de tratamiento, sin embargo, puede requerirse de control de emisiones de óxido de nitrógeno para cumplir con la reglamentación ambiental presente y no es recomendable cuando estas sustancias están mezcladas con agua.

La disposición de residuos conteniendo aminas en confinamientos sólo es aceptable cuando estos confinamientos cuentan con aprobación del gobierno para recibir este tipo de material. También puede ser utilizado un sistema de tratamiento de residuos industrial o municipal, dependiendo de la calidad y cantidad de residuo a tratarse, la capacidad de la planta de tratamiento, y los estándares de calidad del agua residual.

En las refinerías de México no se cuenta con sistemas de tratamiento específico para las aminas gastadas. Por lo que representan una fuente de contaminación importante por la cantidad de nitrógeno y material orgánico disuelto que presentan. Por ejemplo la Demanda Química de Oxígeno (DQO) de estos efluentes es alrededor de 300,000 mg/L. En la refinería de salamanca hay una producción de este efluente alrededor de 30 a 40 L/MMm³ de gas tratado.

Un estudio realizado por la USEPA en el año 1996 en refinerías de Estados Unidos determinó que había una producción de este compuesto de 4627.4 MT, por lo tanto, no es posible la descarga al medio ambiente sin un tratamiento previo para su disposición. La tabla 1.1 muestra las estadísticas de generación de aminas gastadas de refinería para remover H_2S en USA. En general estos efluentes son mezclados con todas las corrientes de aguas residuales de los centros de trabajo provocando serios problemas de operación en los reactores biológicos (USEPA, 1996).

Tabla 1.1 Estadísticas de generación de aminas gastadas de refinería para remover H₂S en USA (USEPA, 1996)

Disposición final	# de corrientes	# de corrientes que no reportan el volumen	Volumen total MT	Volumen promedio MT
Descarga en su planta de tratamiento de aguas residuales	40	16	1224.2	30.6
Descarga en planta de aguas residuales privada	1	0	152	152
Disposición en un sitio de inyección bajo tierra	4	0	673.3	168.3
Disposición fuera del sitio clasificación D	1	0	200	200
Disposición fuera del sitio clasificación C	1	0	39	39
Disposición	3	0	0.8	0.3
Neutralización	1	0	0.2	0.2
Incineración	1	0	9.1	9.1
Reciclado en el proceso	3	4	12.8	4.27
Recuperado en un crakeo catalítico	1	0	1150	1150
Transferencia a una recuperador de amina fuera del sitio	3	0	166	55.3
Total	59	20	4627.4	78.4

De acuerdo con los datos reportados para una refinería en Argentina (figura 1.1), se observa como el consumo de amina para el tratamiento de los gases ácidos es muy variado, durante un periodo de 3 años, el comportamiento depende entre otros parámetros de las concentraciones de los gases amargos (CO₂ y H₂S) en la corriente de gas, la concentración de amina en el sistema así como de los flujos de operación de la amina y del gas.

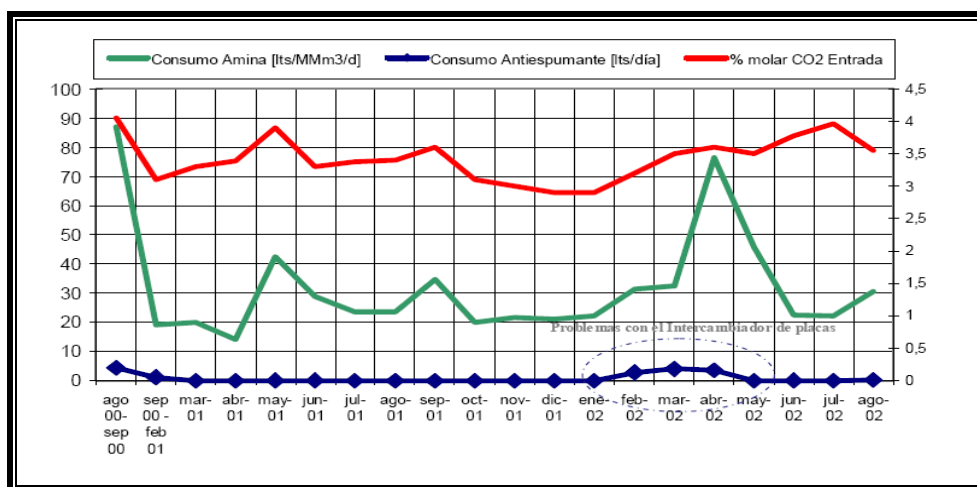


Figura 1.1 Consumo de amina en la planta de aminas en el Yacimiento Gasífero Loma la Lata ubicada en la provincia de Neuquén, Argentina. (Sánchez et al. 2002)

En México la información que existe respecto a los volúmenes generados de aminas gastadas en las refinerías es muy limitada, de la misma manera, en que respecta a su tratamiento.

En el 2007 Alcántar y Nakazawa realizaron experimentaciones en reactores biológicos tipo batch con aminas gastadas diluidas (DQO, de 4,000 mg/L), se logrando remociones del 72% en DQO, sin embargo, para aminas más concentradas la acción de los microorganismos se ve inhibida, llegando a la conclusión de que es necesario implementar una etapa de pre-tratamiento para mejorar el proceso.

Por lo anterior y con la finalidad de contribuir a la solución del problema el tratamiento y disposición de las aminas gastadas es conveniente evaluar y proponer tecnologías específicas para la degradación de aminas gastadas y es necesario proponer un sistema de pretratamiento específico para las aminas gastadas antes de disponerlo al medio ambiente. Esa es la parte medular de este trabajo de investigación.

1.2 Objetivo General

Evaluar la oxidación química de aminas gastadas provenientes de procesos de endulzamiento de gas en refinerías, utilizando tres procesos fisicoquímicos (ozono, reactivo de Fenton y ozono-peróxido) para tratar soluciones diluidas de aminas gastadas provenientes de una refinería.

1.3 Objetivos particulares

- Evaluar el efecto de la oxidación química con ozono, reactivo de Fenton y ozono-peróxido, en reactores tipo discontinuo, sobre la concentración de aminas gastadas en términos de DQO.
- Establecer las mejores condiciones de pH, la relación másica del reactivo Fenton H_2O_2/Fe^{2+} , la dosis de ozono, y la relación ozono/ H_2O_2 que favorezca la oxidación química de las disoluciones de amina gastada proveniente de la refinería de Salamanca, Guanajuato.
- Determinar mediante un análisis comparativo entre los métodos de oxidación, el mejor tratamiento para las aminas gastadas de los tres propuestos utilizando un diseño experimental multivariable 2^3 con replicas al centro y posteriormente un análisis de superficie de respuesta.
- Determinar el comportamiento de parámetros experimentales durante las pruebas de oxidación de aminas gastadas de refinería, tomando como parámetro de respuesta la DQO y el COT.
- Evaluar la biodegradabilidad de las aminas gastadas pretratadas por la oxidación considerando la normatividad 301 A OECD.

1.4. Hipótesis

Se podrá llevar a cabo la oxidación de aminas gastadas y se obtendrán un efluente más fácil de degradar en un sistema biológico.

La oxidación se favorecerá ajustando el pH de la reacción, la dosis de los reactivos y la concentración de amina gastada.

Capitulo2 Fundamentos

2.1 Descripción de la refinación del petróleo

La función de una refinería es transformar el petróleo en productos derivados que satisfagan la demanda en calidad y cantidad. Cabe destacar que tal demanda es variable con el tiempo, tanto en el volumen total de derivados como la estructura y composición química de los productos. La refinación del petróleo en la primera etapa consiste en la destilación primaria a presión atmosférica, en la cual se separan las fracciones del petróleo, según la complejidad y peso de las mismas. Para destilar el petróleo crudo, procedente de los yacimientos, se le hace circular por haces de tubos dispuestos en forma de serpentín, colocados en un horno de pared refractaria. El producto alcanza los 300 – 400° C y comienza a destilar; sus moléculas ascienden a lo largo de una alta torre de fraccionamiento, tendiendo los gases más ligeros a subir hasta el extremo superior de la torre y los más pesados a condensarse a diferentes alturas. Esto constituye el fraccionamiento de los hidrocarburos que componen el petróleo.

Las temperaturas de la torre de fraccionamiento son más elevadas en la parte inferior que en la superior; en el interior de la torre hay un gradiente térmico. Los hidrocarburos más volátiles y ligeros, de punto de ebullición bajo, se condensan en los platillos superiores a una temperatura de 37 – 38°C aproximadamente; la gasolina se licua o condensa en los platillos cuya temperatura está comprendida entre 70 y 140 °C. Los productos residuales que no se evaporan se condensan y recogen en el fondo de la torre (CONAE, 2006).

El residuo de la destilación primaria es calentado en un horno y la mezcla de líquido y vapor que se forma se hace pasar por una columna. A diferentes niveles de la columna existen conductos laterales enlazados a despojadores, en los cuales los productos recogidos son enviados a la columna destiladora y reenviada para extraer los componentes más ligeros.

Cada uno de los productos refinados constituye una fracción de aceite lubricante de la cual se obtienen, mediante refinación, los aceites lubricantes acabados. El producto no evaporado en el horno se recoge en el fondo de la columna y puede ser usado como asfalto. Las fracciones más ligeras salen por la parte más alta de la columna en forma de vapor y pasan a través de un condensador o enfriador.

Todas las corrientes de gas amargo son recolectadas y enviadas al proceso Girbotol para eliminar los componentes ácidos (H_2S y CO_2) y recuperar éste para el empleo dentro de refinería o para la producción de gas combustible. En el proceso Girbotol se genera la amina gastada de refinería. En la figura 2.1 se traza un diagrama general del proceso general de refinación del crudo de petróleo y se observa la ubicación del proceso Girbotol, descrito en el punto 2.4 de este documento.

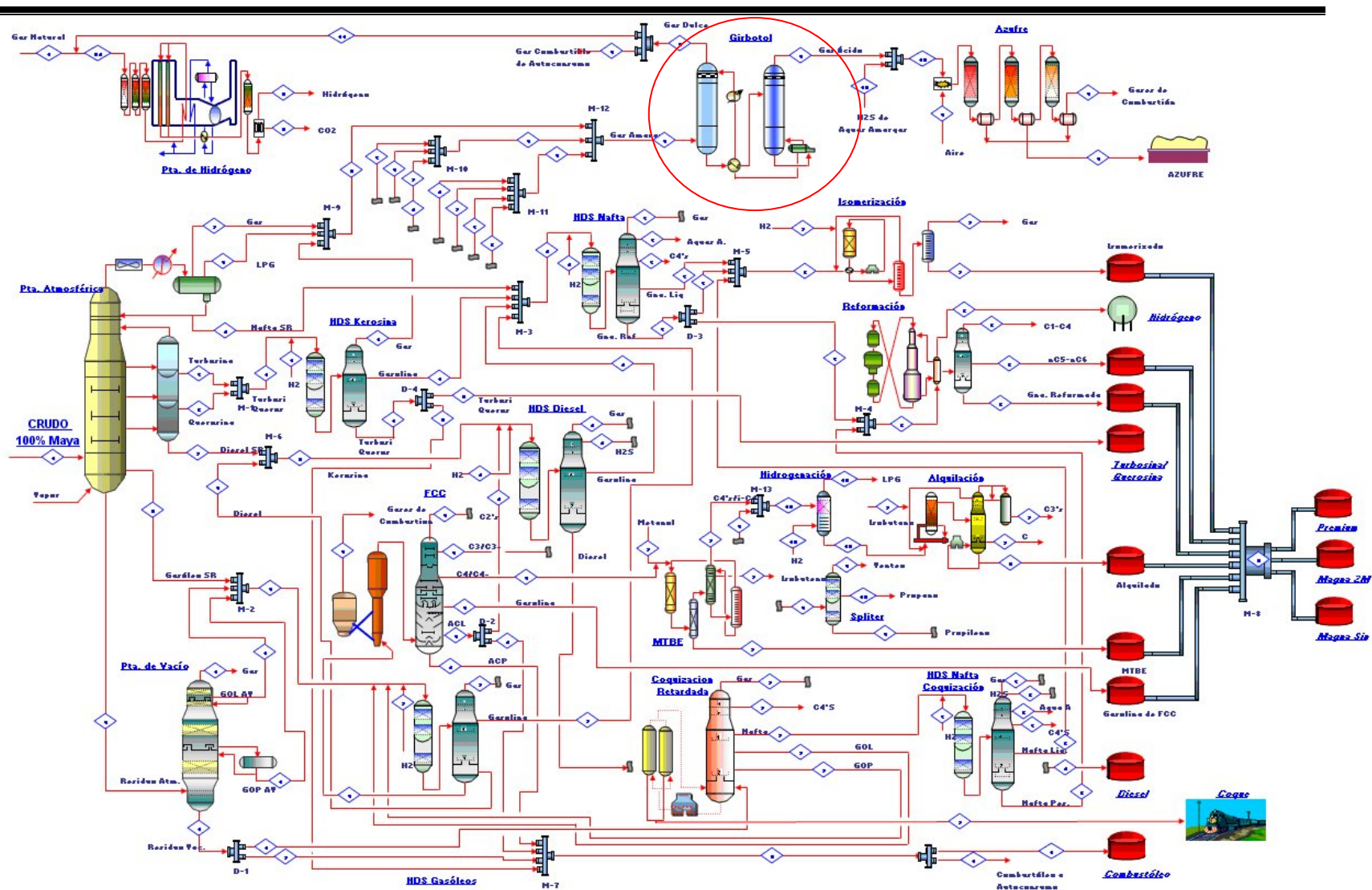


Figura 2.1. Diagrama del proceso de refinación del petróleo

2.2 Definición y propiedades de las aminas gastadas

Las aminas son compuestos químicos orgánicos que se consideran como derivados del amoníaco y resultan de la sustitución de los hidrógenos de la molécula por los radicales alquilo. Según se sustituyan uno, dos o tres hidrógenos, las aminas serán primarias, secundarias o terciarias, respectivamente. Algunas especies, como las aminas alifáticas, tienen la propiedad de absorber los gases amargos, denominados así por su gran contenido de gases ácidos principalmente el ácido sulfhídrico (H₂S) y el carbónico (CO₂).

En la refinería de Salamanca, Guanajuato se utiliza principalmente dietanolamina (DEA) para el endulzamiento de las corrientes de gases ácidos con una concentración promedio de 20% a 40% en mol de amina, después de varios ciclos de adsorción-regeneración las aminas tienen que salir del sistema, estas aminas se les denomina “aminas gastadas” (USEPA, 1996). A esta sustancia se enfoca principalmente la investigación, por lo que se citaran algunas de sus propiedades.

2.3 Dietanolamina (DEA)

También llamada dihidroxi dietilamina; o 2,2'-iminodietanol, es un intermediario en la fabricación de cosméticos, de agentes tensoactivos usados especialmente en la industria textil, fabricación de herbicidas y de emulsificantes. Es utilizado en la industria petroquímica como depurador de gas ácido en operaciones en refinería de endulzamiento de gas natural; ceras y pulimentos. En procesos de endulzamiento de gas, es utilizado en mezclas con MEA (monoetanolamina). Algunas propiedades fisicoquímicas de la DEA se muestran en la tabla 2.1. La figura 2.1 muestra la estructura molecular de la dietanolamina.

Tabla 2.1 Propiedades de la Dietanolamina (Marbán, 2006)

<i>Propiedad</i>	<i>Valor Característica</i> °	<i>Propiedad</i>	<i>Valor o Característica</i>
Viscosidad a 30°	351.9 cP;	Tipo de amina	Di-sustituída
Olor	Ligero olor amoniacal	CAS	111-42-2
Punto de ebullición:	269°C	Fórmula Molecular	C ₄ H ₁₁ NO ₂
Punto de fusión:	27°C	Peso Molecular	105.14
Densidad relativa (agua = 1):	1.09	Composición Porcentual	C 45.69%, H 10.55%, N 13.32%, O 30.43%
Solubilidad en agua:	Soluble	Formula lineal	(HOCH ₂ CH ₂) ₂ NH
Presión de vapor, Pa a 20°C:	<1	Límites de explosividad, % en volumen en el aire:	No definido
Densidad relativa de vapor (aire = 1):	3.65	Coefficiente de reparto octanol/agua como log kow:	No definido

Propiedad	Valor Característica	Propiedad	Valor o Característica
Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1):	1.00	pH (sol. acuosa al 10%) a 25°C	12.00
Punto de inflamación:	85°C	Temperatura de auto ignición:	410°C

- Peligros Químicos: La sustancia se descompone por acción del fuego, produciendo humos tóxicos. La solución en agua es moderadamente básica. Reacciona violentamente con oxidantes, ácidos fuertes y anhídridos. Ataca el cobre.
- Peligros Físicos: El vapor es más denso que el aire.
- Vías de exposición: La sustancia se puede absorber por inhalación de su vapor y por ingestión
- Riesgo de inhalación: En la evaporación de esta sustancia a 20°C no se alcanza, o se alcanza sólo muy lentamente una concentración nociva en el aire.
- Efectos de exposición de corta duración: La sustancia es corrosiva para los ojos. El vapor irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Se recomienda vigilancia médica.
- Efectos de exposición prolongada o repetida: El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. El contacto prolongado o repetido puede producir sensibilización de la piel. La exposición a inhalación prolongada o repetida puede originar asma. (MERCK 2004).

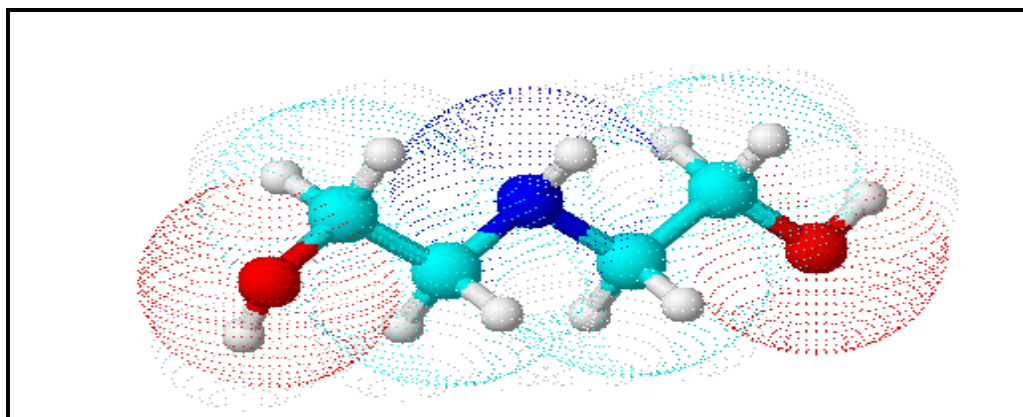


Figura 2.2. Estructura de la Dietanolamina.

2.4 Descripción del proceso donde se generan aminas gastadas en refinerías

Uno de los procesos más importantes y utilizados en la industria petrolera es el endulzamiento de gas natural para la eliminación de gases ácidos por absorción química con soluciones acuosas de alcanolaminas. De los solventes disponibles para remover H₂S y CO₂ de una corriente de gas natural, las alcanolaminas son generalmente más aceptadas y mayormente usadas que los otros solventes existentes en el mercado. (Marbán, 2006; USEPA,1996)

La descripción del proceso se muestra en la Figura 2.2 y se describe a continuación: (Marbán, 2006)

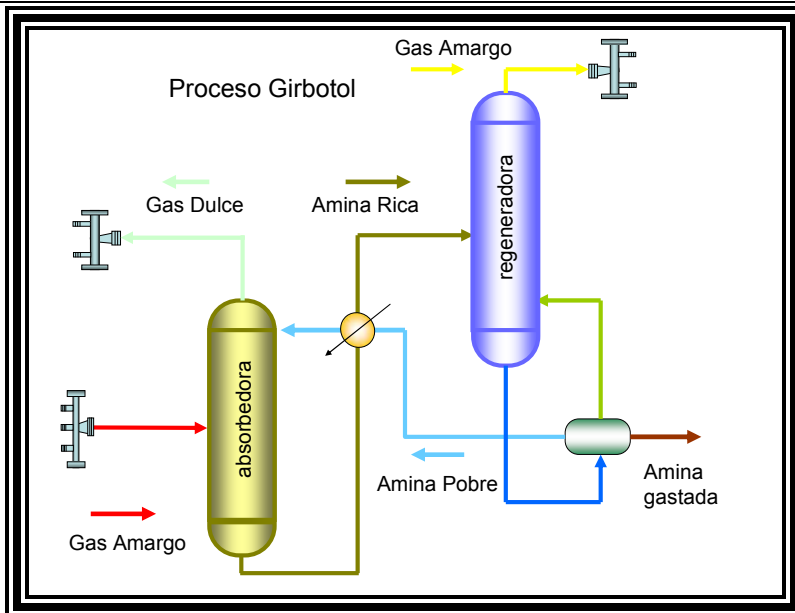


Figura 2.3. Proceso Girbotol

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

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

Absorción de gases ácidos

La sección de absorción cuenta con los siguientes equipos:

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

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

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

La torre absorbidora de gas amargo, cuenta con 20 platos en los cuales la solución de DEA pobre se pone en contacto directo con el gas, absorbiéndole casi la totalidad de los gases ácidos presentes en la corriente de gas amargo alimentada a la planta endulzadora.

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

La DEA recuperada sale del separador de gas combustible y se une a la corriente de DEA proveniente del fondo de la torre absorbidora (DEA rica), que se envía a la sección de regeneración de la DEA.

Regeneración de Dietanolamina.

Esta sección cuenta con los siguientes equipos:

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

La solución de DEA rica proveniente del fondo de la torre absorbidora y el separador de gas combustible se alimenta al tanque de desorción con el fin de eliminar los hidrocarburos líquidos y parte de los gases ácidos retenidos por la DEA que por efecto de presión se encuentren disueltos en esta solución. La amina rica acumulada en el tanque de desorción, se envía por diferencia de presiones al intercambiador de calor DEA rica/DEA pobre, donde se calienta a contracorriente de DEA pobre procedente del rehervidor de la torre regeneradora.

Una vez precalentada, la amina pasa al filtro de DEA rica tipo cartucho, con la finalidad de eliminar los sólidos y partículas de sulfuro presentes en la solución de DEA, formados por el contacto de la amina con el gas. Una vez filtrada la solución continúa hacia la torre regeneradora. La DEA rica procedente del filtro es alimentada al tercer plato de la torre regeneradora la cual consta de 20 platos de los cuales los 18 de la parte inferior son para efectuar la regeneración de la solución absorbente y en los dos restantes agua a contracorriente con los gases ácidos con el fin de llevar a cabo el lavado de éstos y evitar pérdidas de DEA por arrastre.

El gas ácido saturado con el agua sale del domo de la torre regeneradora fluyendo hacia el enfriador donde se disminuye la temperatura hasta 49 °C condensándose de esta manera los vapores de agua. Una corriente de inhibidor de corrosión es suministrada a la línea de alimentación del enfriador, con la finalidad de minimizar la corrosión en este equipo. La mezcla de ácidos-agua condensada, entran al acumulador de reflujo de la torre regeneradora donde se lleva a cabo la separación de esta mezcla, los gases ácidos son enviados al quemador (ciclo de Claus) y el agua acumulada en este recipiente se retorna al plato superior de la torre regeneradora en forma de reflujo siendo utilizado para determinar y eliminar el calor de la parte superior de la columna para que se condensen los compuestos más pesados. La solución de DEA regenerada que sale por el fondo de la torre, entra al rehervidor que actúa como un plato más de la misma torre; la solución es enviada al rehervidor con la finalidad de elevarle la temperatura produciéndose de esta manera los vapores necesarios para el agotamiento de los ácidos, los cuales salen por la parte superior del rehervidor retornándose a la torre

regeneradora donde a contracorriente son la solución de amina rica descendente la despojan de los gases ácidos.

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

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

2.5 Sistemas de oxidación propuestos para el tratamiento de la amina gastada de refinería

Los procesos de oxidación avanzada AOP (que por sus siglas en inglés Advanced oxidation processes) se definen como “aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interaccionar con los compuestos orgánicos del medio”. Se trata de una familia de métodos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales HO• y que se diferencian entre sí en la forma en la que los generan (Rodríguez et al., 2006)

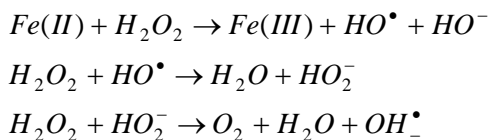
Los más comunes utilizan combinaciones, O₃-H₂O₂, O₃-UV, Fe-H₂O₂, H₂O₂ -UV.

La ventaja de estos sistemas es que trabajan a presión atmosférica lo que produce un ahorro de energía. No son oxidantes selectivos por lo que atacan a toda la materia orgánica del medio.

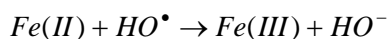
Los procesos avanzados de la oxidación se adaptan para oxidar los contaminantes orgánicos disueltos tales como hidrocarburos halogenados (tricloroetano, tricloroetileno), compuestos aromáticos (benceno, tolueno, etileno, xileno), pentaclorofenol (PCP), nitrofenoles, detergentes, plaguicidas, etc. Finalmente, pueden también ser utilizados para oxidar los contaminantes inorgánicos tales como cianuro, sulfuro y nitrito. (García, 2001)

2.6 Oxidación química mediante el Reactivo Fenton

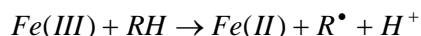
Peróxido de hidrógeno y catalizador (H₂O₂/Fe²⁺): La interacción entre el peróxido de hidrógeno y las sales de hierro se conoce desde el descubrimiento del reactivo de Fenton por H.J.H. Fenton en 1894. Se trata de un sistema catalítico homogéneo en el cual una sal de hierro, habitualmente FeSO₄, genera radicales gracias a la interacción del peróxido de hidrógeno con la forma reducida, Fe(II). El mecanismo es el siguiente: (Rodríguez et al., 2006)



La interacción con la forma reducida del hierro, genera en última instancia, radicales hidroxilo aunque éstos pueden intervenir también en la oxidación directa del hierro:



La regeneración de la forma reducida se produce normalmente mediante la intervención de un compuesto orgánico del medio:



La velocidad de generación de radicales está determinada por la reacción del Fe (II) con el peróxido de hidrógeno, por lo que la concentración de hierro limita la velocidad de oxidación. Típicamente, las relaciones $Fe^{2+}: H_2O_2$ están en el rango 1-10% ya que para cargas de catalizador menores, la velocidad de reacción es demasiado baja. Otra incidencia relacionada con el sistema Fenton es la posibilidad de que los productos de reacción (ácidos orgánicos) secuestren el hierro sacándolo del ciclo catalítico. El rango de aplicabilidad de la técnica está limitado también por el pH del medio. El pH óptimo se sitúa en el intervalo 3-6 y la pérdida de eficacia en medio básico se relaciona con la transición del hierro de la forma ferrosa hidratada a especies férricas coloidales, bajo las cuales el hierro descompone el peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, pero sin promover la formación de radicales. El reactivo de Fenton es eficaz esencialmente como pretratamiento cuando la carga orgánica del agua es superior a 500 mg/L de demanda química de oxígeno. En corrientes más diluidas, la selectividad disminuye. (Rodríguez et al., 2006)

En el efluente tratado con el reactivo Fenton, los compuestos orgánicos se transforman en fragmentos ácidos particularmente adecuados para un biotratamiento. El proceso de oxidación de Fenton ha sido utilizado para tratar aguas de tipo doméstico, industrial y compuestos específicos. La desventaja de este proceso de oxidación es la generación de lodos fisicoquímicos que se generan cuando se precipita el Fe^{2+} a Fe^{3+} con un cambio de pH mayor de 9.

En la tabla 2.2 se presentan algunas de las investigaciones con el reactivo Fenton, las características de la reacción y los resultados obtenidos.

Tabla 2.2 Investigación tecnológica del reactivo Fenton

Sustancia oxidada/efluente	Características de la reacción
Aminas aromáticas (solución sintética)	La degradación de las aminas puede efectuarse por transformación en productos insolubles, mineralización y productos de rompimiento de anillos aromáticos (Casero et al., 1997).
Aminas gastadas	Disminución de la concentración de aminas gastadas de un 95 por ciento, teniendo las siguientes condiciones de reacción: pH=2.8 dosis de Fe^{2+} 100mg/L y una relación de peróxido/ concentración de amina 1:1.1 (Shih-Hsiung and Hung-shan, 2000).
Agua residual de tipo industrial	Se demostró que el método de Fenton mejora la biodegradabilidad de los efluentes contaminados con compuestos orgánicos refractarios (Lazcano-Arriola et al., 2003).
Fenoles y DQO de sosas gastadas de refinería	La eficiencia de remoción fue del 95 % en DQO 98% en fenoles y un 100% en compuestos de azufre. Las condiciones más favorables fueron pH menor a 6 dosis de 8550 mg/L de peróxido con una relación en peso de 1:3 y 30 minutos de tiempo de agitación. (Martínez, 2002).
Efluentes industriales	Se tratan efluentes industriales con el reactivo de Fenton con el objetivo de disminuir su toxicidad al aplicar un pretratamiento

Sustancia oxidada/efluente	Características de la reacción
	fisicoquímico. Obteniendo valores de remoción en términos de DQO del 70% y disminución de la toxicidad de 50% y 100% (Barbusiński, 2004)
4 -clorofenol	Se estudio el modelo cinético de la degradación de 4-clorofenol en un sistema Fenton-O ₃ se propone un modelo matemático que predice la degradación del 4-clorofenol variando niveles como la concentración de Fe ²⁺ , H ₂ O ₂ , y la de 4-clorofenol. (Du et al., 2007)
Fenol, 4-clorofenol, diclorofenol y nitrobenzeno	La reacción Fenton fue utilizada para aumentar la biodegradabilidad de diferentes compuestos orgánicos la medición de biodegradabilidad se reporto como DBO5/DQO. Las remociones fueron arriba del 50% mol removida por mol de H ₂ O ₂ y el aumento de la biodegradabilidad de un 30%.(Chamarro y Espulgas, 2001)
2-clorófenol	Se obtiene una remoción del 90% de COT después de 30 minutos de reacción, teniendo relaciones másicas de 1:10 Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ a pH de 5.5 y se plantea un sistema estadístico multivariable. (Pérez-Moya et al. 2007).

2.7 Oxidación química con ozono (O₃)

En los últimos 20 años el ozono ha adquirido un papel importante en el campo del tratamiento de aguas residuales. Gracias a su alto potencial de oxidación de 2.1 V y también debido a la limitada formación de sub-productos de reacción. El ozono es un agente oxidante para transformar compuestos recalcitrantes en sustancias mas fáciles de eliminar (García, 2001)

El proceso de oxidación comienza con la generación del ozono por medio de una descarga eléctrica en la presencia de aire o de oxígeno puro. Este paso demanda un alto consumo de energía que implican ciertas dificultades en el escalamiento del proceso.

El ozono es inestable en agua y tiende a descomponerse en una secuencia de reacciones que generan radicales entre los que se encuentra el radical hidroxilo. A valores de pH elevados, la velocidad de autodescomposición de ozono en agua se incrementa y con ella, la velocidad de generación de radicales. (Rodríguez et al., 2006)

Bajo ciertas condiciones, la oxidación de los compuestos orgánicos contenidos en agua se produce por la combinación de dos mecanismos: la vía directa que representa la reacción entre la molécula orgánica y el ozono molecular (O₃), y la vía indirecta, mediante la cual los radicales hidroxilo actúan como oxidantes. La vía indirecta se beneficia de la elevada velocidad de reacción entre moléculas orgánicas y radicales hidroxilo, típicamente, entre 106 y 109 veces mayor que la reacción directa con ozono molecular.

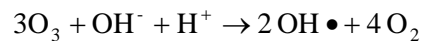
En pH ácidos (3<), el ozono reacciona exclusivamente con compuestos que contengan grupos funcionales específicos, con reacciones selectivas tales como reacciones de adición electrofílica, nucleofílica o dipolar (Langlais y Brink, 1991) mientras que en pH básicos (9>) el ataque es por vía de radicales hidroxilo y no es selectiva.

La principal desventaja la oxidación con ozono, es el costo de su generación mediante descarga eléctrica. La energía que se requiere para la síntesis de ozono a partir de aire oscila entre 22 y 33 kwh/kg O₃, mientras que a partir de oxígeno se reduce a 12-18 kwh/kg O₃ al que hay que sumar el costo del oxígeno. Una desventaja inherente al medio es que los aniones carbonato y

bicarbonato, abundantes en muchas aguas residuales y naturales, son agentes neutralizantes de radicales que reaccionan con los hidroxilos del medio para formar radicales carbonato o bicarbonato que no intervienen en reacciones de mineralización de materia orgánica. Una elevada alcalinidad del agua es un motivo para optar por técnicas menos sensibles a la neutralización de radicales (Rodríguez et al., 2006).

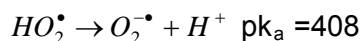
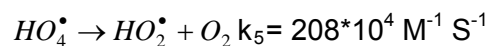
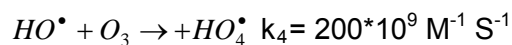
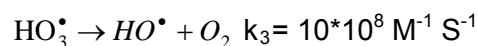
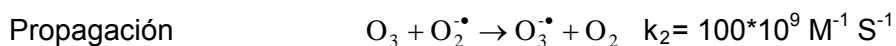
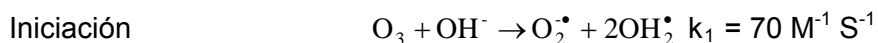
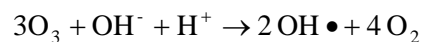
2.8 Método de oxidación mediante la combinación de (O₃/H₂O₂).

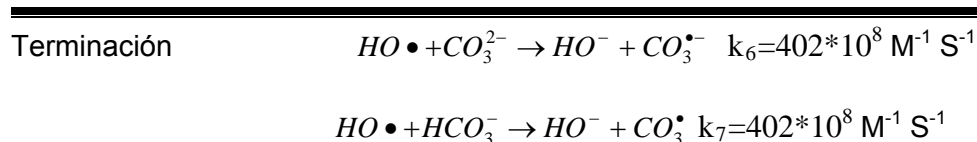
La adición de peróxido de hidrógeno combinado con el ozono provoca la iniciación de un ciclo de descomposición que resulta en la formación de un mol de radicales hidroxilo por cada mol de ozono que se descompone (Hoigné et al., 1982):



La ozonización con peróxido de hidrógeno, al igual que la ozonización alcalina, se basan principalmente en la degradación indirecta por vía de un radical. Las investigaciones indican que las dosis de peróxido de hidrógeno adecuadas para la degradación de la materia orgánica son de 1:0.33 y 1:0.5 en peso respecto al ozono y debe ser precisada mediante datos experimentales para cada aplicación en concreto. (Beltran, 2004).

El mecanismo de la reacción por vía indirecta implica la generación de radicales HO•, el primer paso del proceso es la reacción de las moléculas del ozono acelerado por los iones iniciadores HO⁻, para formar los oxidantes secundarios es decir radicales HO•, que reaccionan no selectivamente e inmediatamente con los solutos. La reacción entre los iones hidróxido y el ozono lleva a la formación de O₂⁻ radical del anión del superóxido y hidroperoxy radical •HO₂. Por la reacción entre el ozono y el radical del anión del superóxido el anión •O₃ radical ozonido, que descompone inmediatamente el donante de radicales •OH. En pocas palabras, tres moléculas de ozono producen dos radicales •OH de acuerdo la reacción: (García, 2001).





2.9 Investigación tecnológica del ozono y ozono peróxido

En la literatura se encuentran reportadas varias investigaciones con ozono y ozono-peróxido en las que tratan aguas industriales. La mayor parte de estas investigaciones son a escala laboratorio, los resultados obtenidos se muestran a continuación.

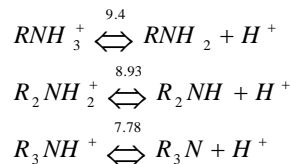
Tabla 2.3 Investigación tecnológica del ozono

Sustancia oxidada/efluente	Características de la reacción
Industria del papel	Se utilizó un reactor discontinuo y una ozonación continua, el efluente contenía una DQO de 3, 060 mg/L y una DBO de 540 mg/L, las pruebas de ozonación se realizaron a un pH inicial de 9 teniendo los siguientes resultados, la DQO se redujo hasta 1440 mg/L y la DBO hasta 25 mg/L el pH de reacción bajo hasta 7.1 (Preis et al., 1995).
Industria del papel	Mediante un sistema discontinuo O_3 se trata un efluente que contiene una COD inicial de 4000 mg/L, una $DBO_5/DQO = 0.23$, y 450 mg/L de fenoles a un pH de reacción de 10. El carbono orgánico disuelto se redujo un 12%, los fenoles totales al 70% y el color del efluente a 35%. (Arcand et al., 1998).
Textil	Se utilizó un sistema discontinuo de ozonación con O_3 , O_3/H_2O_2 las concentraciones iniciales de la muestra fueron DQO de 320mg/L y una DBO_5 de 64mg/L y una cantidad de fenoles de 450 mg/L, a un pH de reacción de 8.2 se logró aumentar la biodegradabilidad en un 60 % y se obtuvo una remoción de fenoles del 93% (Kos y Perkowski, 1999).
Petroquímica	Se utilizó una combinación de Ozono-tratamiento biológico, en un reactor discontinuo, los contaminantes principales eran ácido benzóico y ácido amino benzóico, 500 mg/L acrinolitrilo, 100 mg/L pH de reacción 7. Se obtuvo una disminución de la DQO de un 90% y un aumento de la biodegradabilidad del 20% (Lin et al., 2001)
Textil	Se trató el efluente con diferentes procesos de oxidación avanzada logrando un aumento de la biodegradabilidad del 35%, la DQO y la DBO_5 inicial fueron de 2154, 1050 mg/L respectivamente, los compuestos presentes son la antraquinona detergente alquil aniónico y el naftalen sulfonato (Ledakowicz y Solecka 2001).
2,4-diclorofenol, nitrobenzeno	Con un tratamiento combinado Ozono-tratamiento biológico, se logró una remoción 80% de 2,4-diclorofenol, nitrobenzeno (Contreras et al., 2003).
Fenol	Los compuestos presentes en este efluente son fenol, 4-chlorofenol, 2,4 dichlorofenol al tratarlo con ozono se obtuvieron remociones de fenol del 99% y Se aumentó la biodegradabilidad del efluente en un 60% (Poznyak and Vivero, 2005).
Aminas	Se determinó la oxidación por medio de ozono de la Piperidina, morfolina, piperadina a un pH de reacción de 7 la oxidación de la aminas fue de un 95% (Buffle y von Gunten, 2006).
Colorantes	En este estudio se plantea un tratamiento combinado O_3 / tratamiento-biológico se aplican dosis de 6.6 a 13.2 mg O_3 /mg C se logra una reducción de la toxicidad del 12 a 15% y una remoción de DOC del 90% (Takahashi y Tomoya, 2006).
Industria de colorantes	En una planta a escala mediante un tratamiento combinado O_3 / tratamiento-biológico se logra una reducción de DQO de 70 a 19.3 mg/L (Takahashi et al., 2007).

2.10 Investigación tecnológica de la oxidación de aminas

Los estudios de cinética de Hoigne et al., 1985 nos indican que la reacción de amina protonada con ozono es reactiva; sin embargo, cuando aumenta la concentración de amina libre la reacción se detiene.

Los estudios realizados por Kishore y Mukherjee en el 2005 muestran que las etanolaminas



(DEA MEA y TEA) son reactivas con el radical HO^\bullet en la forma protonada y no en la forma libre además se menciona que los productos de la oxidación no son reactivos con el radical HO^\bullet . Las aminas se encuentran en la forma protonada en medios ácidos $pH > 7$ (MEA, DEA, TEA).

Langlais et al., 1991, comentan que la primera reacción es por un ataque electrofílico con el ozono y es rápida ($K = 10^9 s^{-1}$). Sin embargo cuando el átomo de nitrógeno es desactivado por grupos como las nitrosaminas, se vuelve muy lenta.

En el esquema siguiente se puede observar como se lleva a cabo la transformación de aminas por medio de la oxidación con ozono. Se puede ver que hay varios intermediarios y como se mencionó anteriormente los productos de la oxidación de la amina.

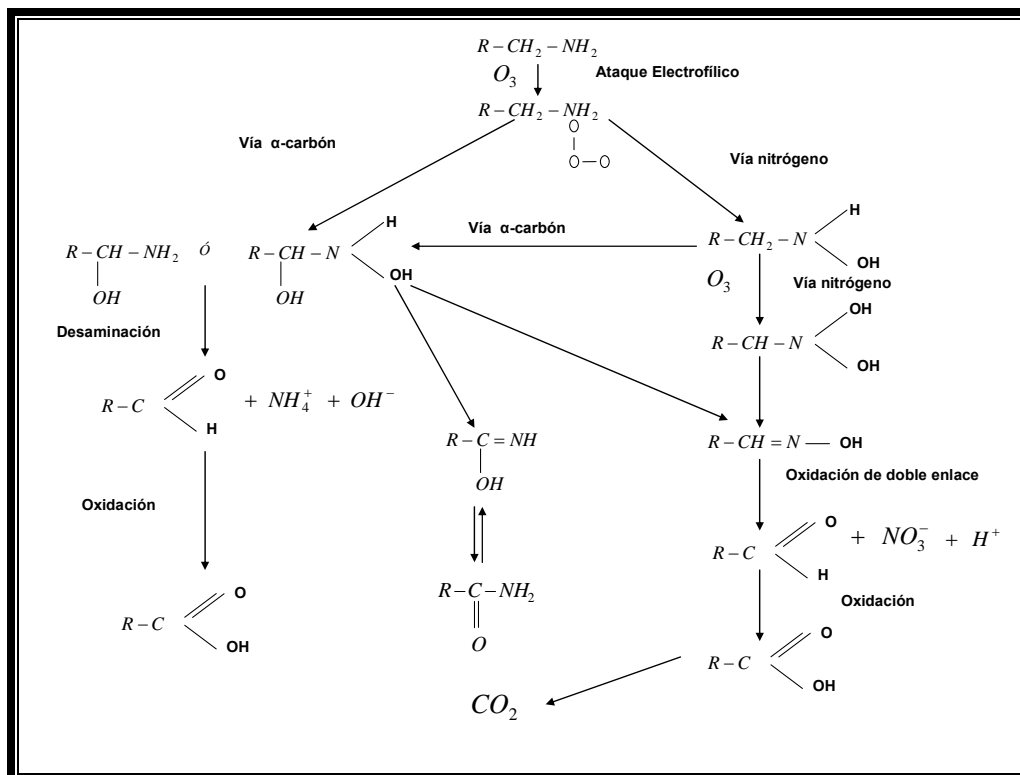


Figura 2.4. Mecanismo de reacción de aminas alifáticas con ozono Langlais et al., 1989

Por lo tanto para llegar a la mineralización de las aminas es necesario transferir grandes cantidades de ozono a la fase líquida y ajustar el pH de la reacción para determinar el óptimo.

2.11 Degradación de aminas durante el proceso

Cuando la amina se descompone en condiciones de operación en la planta forma sales estables al calor, las más comunes son acetatos, formiatos, oxalatos tiocianatos, tiosulfatos, sulfatos y cloruros (Iommi, 2002) Su reacción con las aminas producen degradación de la misma disminuyendo su capacidad absorbente, pero además son compuestos que pueden promover la espuma y la corrosión

Las aminas pueden transformarse durante su uso en procesos de absorción en dos tipos de productos: Iónicos y no iónicos. Los productos iónicos poseen carga eléctrica y son el resultado de dos diferentes procesos, degradación de la amina que forman aniones tales como los acetatos, formaldehídos y oxalatos y reacciones químicas del H₂S con el oxígeno que forman sulfatos y tiosulfatos. Los productos iónicos formados reaccionan inmediatamente con la amina de la misma manera que los compuestos ácidos pero estos forman enlaces más fuertes que no son posibles romper por temperatura. El término sales estables al calor esta dado para aquellos compuestos los cuales no son regenerables con el calor como el CO₂ y el H₂S. La amina que tiene esta clase de sales, está imposibilitada de reaccionar con los gases ácidos y de ahí reduce la capacidad de endulzamiento de la solución de amina en general (Pacheco, 2002).

Los compuestos de degradación no-iónicos con una carga eléctrica no asociada son también comúnmente encontrados en soluciones de amina. Al contrario de los compuestos iónicos, los productos de degradación no-iónicos no forman sales estables con la amina. Los compuestos no iónicos de degradación vienen básicamente de la degradación de la misma amina debido a medios termales o a las reacciones con el CO₂, O₂ y compuestos orgánicos sulfurosos como el sulfuro de carbonilo (COS), disulfuro de carbono (CS₂) a temperaturas relativamente altas(Pacheco, 2002).

Descomposición Termal

Amonio

Polímeros

Compuestos Cíclicos

Reacciones Químicas Irreversibles

Amina + CO₂ → oxazolidinona

Amina + COS → Ácidos carboxílicos

Amina + O₂ → Imidazolidona

Amina + O₂ → Ácidos carboxílicos

2.12 Concentración de aminas en el proceso Girbotol

En la tabla siguiente se presentan diferentes reportes encontrados en la literatura sobre la concentración de las aminas utilizadas en el proceso de endulzamiento de gas natural en g/L.

Tabla 2.4 Concentración amina en proceso

Proceso	Concentración de amina	Autor/año
Refinería Tula Hidalgo	364 g/L	Olmos (2003)
Refinería Canadá	300 g/ L	Abedinzadegan (2001)
Refinería Brasil	7.7g/L	Mara (2000)
Hanover Argentina	300g/L	Álvarez et al., (2002)
Planta de aminas Piquirenda	470g/L	Villafuerte (2002)
Planta boleadoras Argentina	250g/L	Sánchez et al., (2002)

En el año 1996 la USEPA recopiló información de aminas gastadas en 44 refinerías de Estados Unidos, dentro de la caracterización de este residuo destaca la concentración de líquido orgánico (amina) alrededor del 43 % en volumen. Más del 90% de las refinerías analizadas en este estudio presentan esta característica. Un análisis más profundo en 4 corrientes de aminas gastadas determinó que la concentración de DEA era de 280,000 a 300,000 mg/L. Por lo que la principal característica de este efluente era la cantidad de materia orgánica presente en forma de amina gastada.

2.13 Diseño experimental

El término Diseño o Análisis Experimental se puede definir como: "El conjunto de técnicas estadísticas usadas para planear experimentos y analizar los resultados, de manera ordenada y eficiente"(Gutiérrez y De la Vara 2004, Montgomery, 2002).

El diseño de un experimento es una prueba o serie de pruebas, en las cuales se inducen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema, de manera que sea posible observar e identificar las causas de los posibles cambios en la salida.

Diseño factorial 2^3

El objetivo de un diseño factorial es estudiar el efecto de varios factores sobre una variable de respuesta o característica de calidad, es decir, lo que se busca es estudiar la relación entre los factores y su respuesta.

Como su nombre lo indica, en el diseño factorial (2^3) se estudian tres factores en dos niveles cada uno. En un diseño experimental de este tipo se debe realizar 8 experimentos según el resultado factorial de 2^3 ($2^3 = 2 \times 2 \times 2 = 8$).

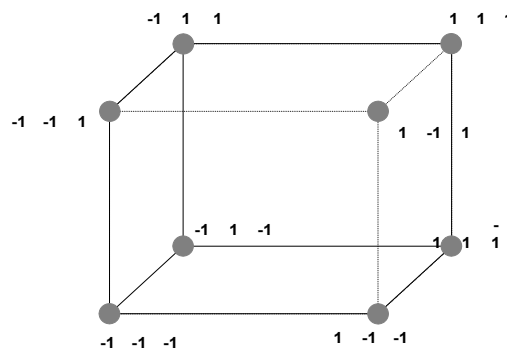


Figura 2.5. Representación geométrica del diseño experimental 2^3

Los tratamientos del diseño experimental 2^3 y su representación geométrica se muestran en la figura 2.5 La región experimental es un cubo rectangular centrado en el origen (0,0,0,) cuyos vértices son los 8 tratamientos. La matriz de diseño se construye fácilmente como se muestra en la tabla 2.5.

Tabla 2.5 Matriz para el diseño experimental 2^3

Totales	A	B	C
1	1	-1	-1
a	-1	-1	-1
b	1	1	-1
ab	-1	1	-1
c	1	-1	1
ac	-1	-1	1
bc	1	1	1
abc	-1	1	1

Con este diseño se pueden estudiar $2^3 - 1$ efectos, tres efectos principales (A, B, C), tres interacciones dobles (AB, BC, BC) y una interacción triple (ABC). Por lo general el interés se centra en estudiar los efectos principales y las interacciones dobles ya que las interacciones mayores no influyen de manera significativa (Gutiérrez y De la Vara 2004).

Análisis del diseño factorial 2^3

Sean A, B y C los factores que se quieren estudiar y sean (l), a, b, c, ac, bc y abc, los totales observados en cada uno de los ocho tratamientos, se tiene que los contrastes son:

$$\begin{aligned} \text{contrasteA} &= [a + ab + ac + abc - (1) - b - c - bc] \\ \text{contrasteB} &= [b + ab + bc + abc - (1) - a - c - ac] \\ \text{contrasteC} &= [c + ac + bc + abc - (1) - a - b - ab] \\ \text{contrasteAB} &= [ab - b - a + abc + (1) - bc - ac + c] \\ \text{contrasteAC} &= [(1) - a + b - ab - c + ac - bc + abc] \\ \text{contrasteBC} &= [(1) + a - b - ab - c - ac + bc + abc] \\ \text{contrasteABC} &= [abc - bc - ac + c - ab + b + a - (1)] \end{aligned}$$

Si se hacen n replicas de cada tratamiento, los efectos de un diseño 2^3 se estiman dividiendo los contrastes entre 4n, así por ejemplo, el efecto principal de A se estima de la siguiente manera:

$$\text{Efecto de A} = \frac{\text{Contraste de A}}{n2^{k-1}}$$

También la suma de cuadrados de los efectos se calculan a partir de sus contrastes con la formula

$$SC_{\text{EFECTO}} = \frac{(\text{Contraste}_{\text{EFECTO}})^2}{n2^{k-1}}$$

La suma total de cuadrados se obtiene como

$$SC_T = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{l=1}^2 \sum_{m=1}^n y_{ijlm}^2 - \frac{Y_{\dots}^2}{n2^k}$$

Finalmente, la suma de cuadrados del error se calcula por sustracción.

Con esta información se puede escribir la tabla de ANOVA para el diseño 2^3

Tabla 2.6 ANOVA para el diseño 2^3

FV	SC	GL	CM	F_0	p-value
A	SC_A	1	CM_A	CM_A/CM_E	$P(F > F_0)$
B	SC_B	1	CM_B	CM_B/CM_E	$P(F > F_0)$
C	SC_C	1	CM_C	CM_C/CM_E	$P(F > F_0)$
AB	SC_{AB}	1	CM_{AB}	CM_{AB}/CM_E	$P(F > F_0)$
AC	SC_{AC}	1	CM_{AC}	CM_{AC}/CM_E	$P(F > F_0)$
BC	SC_{BC}	1	CM_{BC}	CM_{BC}/CM_E	$P(F > F_0)$
ABC	SC_{ABC}	1	CM_{ABC}	CM_{ABC}/CM_E	$P(F > F_0)$
Error	SC_E	$2^3(n-1)$	CM_E		
Total	SC_T	$n2^3-1$			

Metodología superficie de respuesta

La metodología de Superficie de Respuesta es un conjunto de técnicas utilizadas en el estudio de la relación entre una o más respuestas y un conjunto de factores o variables independientes y donde el objetivo es optimizar la variable de respuesta.

Dicha metodología se realiza mediante una experimentación secuencial, esto es, la aproximación a la región de interés se realiza de forma iterativa utilizando diseños cada vez más complejos que dependen de la información que se obtiene en cada etapa.

La Metodología de Superficie de Respuesta (MSR), fue introducida por Box y Wilson y es una colección de técnicas que permite al investigador inspeccionar una respuesta, que se puede mostrar como una superficie, cuando los experimentos investigan el efecto que tiene el variar factores cuantitativos en los valores que toma una variable dependiente o respuesta. Esto es, se trata de encontrar los valores óptimos para las variables independientes que maximizan, minimizan o cumplen ciertas restricciones en la variable respuesta (Figuroa, 2006).

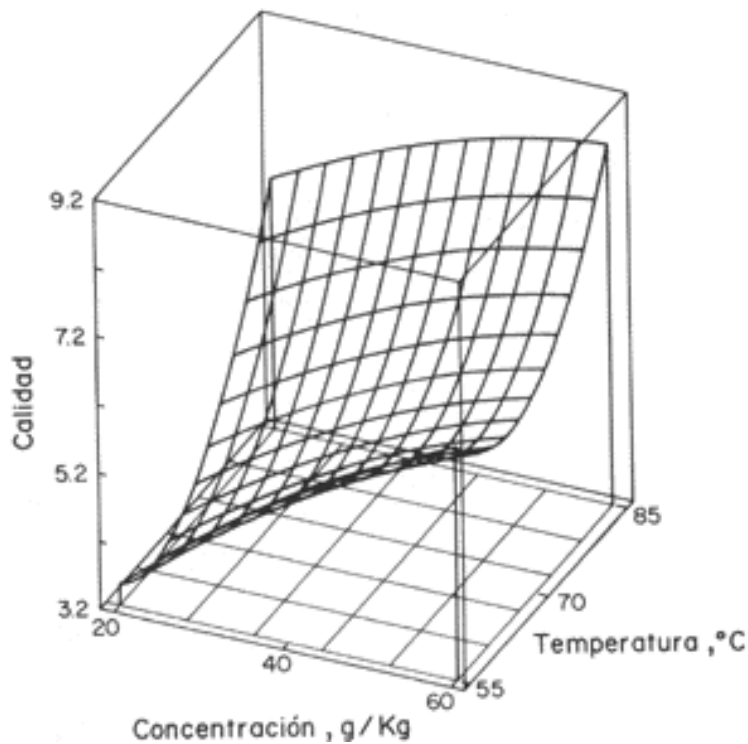


Figura 2.6. Diagrama de superficie de respuesta

La representación matemática de los modelos de MSR puede ser de diversas maneras:

Un modelo de primer orden (lineal) sin interacciones o productos cruzados:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + e$$

El modelo lineal de primer orden con interacciones

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + e$$

Y el modelo cuadrático o de segundo orden

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ij} x_i^2 + e$$

Donde e representa el error observado en la respuesta y . En la metodología de superficie de respuesta se supone que la variable respuesta y está en función de los niveles de los factores cuantitativos representados por las variables x_1, x_2, \dots, x_k . Los modelos polinomiales se utilizan como una aproximación a la función de respuesta real, y generalmente son buenas aproximaciones cuando se trabaja en pequeñas zonas de los factores cuantitativos. (Figuroa, 2003)

Diseño compuesto central

En este diseño experimental se permite un nivel de prueba intermedio que se le conoce como punto central. Hay dos razones para correr el punto central con cierto número de replicas la primera es para obtener grados de libertad adicionales para el error en la tabla del ANOVA y la otra es para detectar una posible curvatura en alguno de los factores objeto de estudio (Gutiérrez y De la Vara 2004).

Este diseño consiste en un factorial o factorial fraccionado 2^k donde los factores son codificados de tal manera que el centro sea $(0,0,\dots,0)$, aumentado por 2^k puntos axiales $(\pm \alpha, 0, \dots, 0)$, $(0, \pm \alpha, 0, \dots, 0)$, $(0, 0, \pm \alpha, \dots, 0)$, $(0, 0, 0, \dots, \pm \alpha)$, y n_c puntos centrales $(0,0,\dots,0)$. Otra propiedad útil de este proceso es que puede “crecer” a partir de un diseño de primer orden agregando puntos axiales y quizá algunos puntos centrales (n_0). De acuerdo a Montgomery (1991) este método es el más usado cuando se utilizan tres variables

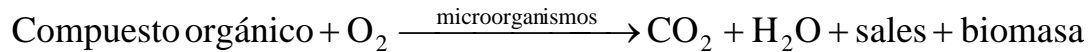
2.14 Biodegradabilidad

La biodegradabilidad hace referencia a la posibilidad que tiene una sustancia de ser oxidada por métodos biológicos. En el caso de las aguas residuales, puede definirse la biodegradabilidad como el potencial que tendría la materia orgánica contenida en un agua residual para ser utilizada como sustrato de una población mixta de microorganismos, para producir energía (por respiración celular) y crear otras sustancias como aminoácidos, nuevos tejidos y nuevos organismos; dando como resultado la depuración del efluente.

La biodegradabilidad es un parámetro determinante en el comportamiento ambiental de las sustancias químicas y una propiedad deseable de los productos que se liberan en grandes cantidades al medio natural, tales como detergentes, plaguicidas, materiales de embalaje, etc. Mediante el proceso conocido como biodegradación, los microorganismos transforman los compuestos orgánicos, la mayoría de las veces en productos menos tóxicos que los compuestos originales. Como en el caso de los estudios realizados por Hammel en el 1986.y

Rubilar en el 2008, quienes investigaron el metabolismo del Antraceno en *P. chrysosporium*, en donde encontraron que la principal ruta de degradación procede vía quinona a ácido fólico.

La biodegradación puede ser 'primaria' y conducir a simples alteraciones estructurales del compuesto, o bien implicar su conversión a productos inorgánicos de bajo peso molecular y constituyentes celulares, en cuyo caso se denomina 'biodegradación última' o 'mineralización' (OECD, 1992).



El proceso de biodegradación que ocurre en la naturaleza puede ser simulado en laboratorio bajo un ambiente controlado, por medio de las pruebas de biodegradabilidad. El método clásico para demostrar la biodegradabilidad de una sustancia consiste en incubar una solución o suspensión de la misma en un medio mineral con un inóculo bacteriano (bajo condiciones ambientales controladas) durante un tiempo determinado, usualmente 28 días. El monitoreo del proceso de biodegradación puede llevarse a cabo mediante técnicas analíticas que cuantifican:

- La desaparición del compuesto de prueba, medido como (COD).
- La actividad metabólica bacteriana medida como demanda bioquímica de oxígeno (DBO).
- La producción de dióxido de carbono.

Las pruebas de biodegradabilidad más utilizadas a nivel internacional son las que ha desarrollado la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OECD). De ellas se deriva la mayoría de los métodos estandarizados por la Organización Internacional de Normalización (ISO), por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA) y por la Oficina Europea de Sustancias Químicas (ECB).

Pruebas de biodegradabilidad inmediata

La OCDE ha normalizado varias pruebas de biodegradabilidad inmediata, cuyas condiciones experimentales se resumen en la Tabla 2.7. El principio general de estas pruebas es la incubación aerobia estática, o por lote, de una cantidad reducida de biomasa en un medio mineral, a pH neutro y a una temperatura entre 20 y 25°C. La sustancia en estudio se añade a una concentración definida, como única fuente de carbono y energía. El inóculo consiste en una población microbiana natural que no haya sido expuesta al compuesto de prueba.

Estas pruebas pueden aplicarse a una gran variedad de compuestos, debido a que se basan en el seguimiento de parámetros directos y no específicos a la molécula que se estudia, como el Carbono Orgánico Disuelto (COD), o bien de parámetros indirectos correlacionados con la mineralización de la molécula, como la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) o la producción de CO₂. Simultáneamente a la prueba se corren varios testigos, que aseguran que los resultados no se deben a una degradación abiótica, a la eliminación física de la molécula por adsorción, a la toxicidad de la sustancia o a una actividad deficiente del inóculo; ésta última se evalúa con moléculas de referencia fácilmente biodegradables, tales como la anilina o el acetato de sodio. Los resultados de los ensayos respirométricos se corrigen con la respiración endógena del inóculo, la cual se mide en ausencia de la sustancia de prueba.

El nivel límite de biodegradación exigido por estas pruebas es una disminución del 70% cuando se monitorea el COD, y del 60% de la Demanda Teórica de O₂ (ThO₂) o de la Producción Teórica de CO₂ (ThCO₂) cuando se trata de pruebas respirométricas, valores que deben

alcanzarse en un período de 28 días. ThO_2 y $ThCO_2$ se calculan a partir de la estructura química de la molécula considerando una biodegradación total de la misma (OECD, 1992). Para un resultado positivo, y a excepción de la prueba MITI I (301 C), los niveles límite de biodegradación deben además alcanzarse en los diez días que se suceden al final de la fase de latencia, la cual se define arbitrariamente como el tiempo necesario para alcanzar una biodegradación del 10%. A este criterio se le conoce como 'la ventana de los 10 días'. El nivel máximo de biodegradación presentado al cabo de 28 días, la duración de la fase de latencia (t_L) y el tiempo de vida media ($t_{1/2}$), definido como el tiempo transcurrido para obtener una biodegradación del 50%, se reportan como resultado de las pruebas. La obtención de estos parámetros está representada en la Figura 2.7.

Tabla 2.7 Condiciones experimentales de las pruebas de biodegradabilidad inmediata de la OECD (1992)

Prueba	Fuente de inóculo	Inoculo (células mg/L)	Compuesto de prueba (mg/L)	Descripción
301 A	Efluente secundario, extracto de suelo agua superficial o lodos activados	$10^7 - 10^8$	10-40 (mg COD/L)	Prueba de matraz agitado con seguimiento de la pérdida de COD
301 B	Efluente secundario, extracto de suelo agua superficial o lodos activados	$10^7 - 10^8$	10-40 (mg COD/L)	Prueba respirométrica en un dispositivo que captura CO_2
300 C	lodos precultivados con peptona y glucosa	$10^7 - 10^8$	100	Prueba respirométrica en un medidor de DBO
301 D	Efluente secundario agua superficial	$10^2 - 10^6$	2 - 10	Prueba respirométrica en un medidor de DBO
301 E	Efluente secundario	10^5	10-40 (mg COD/L)	Prueba de matraz agitado con seguimiento de la pérdida de COD
301 F	Efluente secundario, extracto de suelo agua superficial o lodos activados	$10^7 - 10^8$	100	Prueba respirometría
310	Efluente secundario, extracto de suelo agua superficial o lodos activados	$10^3 - 10^6$	10-20 (mg COD/L)	Seguimiento de CO
COD Carbono orgánico disuelto DBO Demanda bioquímica de oxígeno				

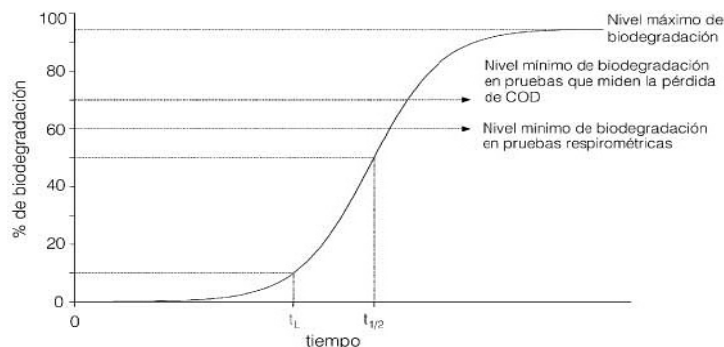


Figura 2.7. Representación esquemática de un proceso de biodegradación. COD: Carbono orgánico disuelto; t_L : tiempo de latencia; $t_{1/2}$: Tiempo de vida media. (Vázquez-Rodríguez et al., 2004)

La selección de una prueba se lleva a cabo considerando las propiedades fisicoquímicas de la sustancia. Los compuestos volátiles deben evaluarse en sistemas cerrados y preferiblemente mediante la concentración de O₂ disuelto (i.e., prueba 301 D). La biodegradación de los compuestos poco solubles en agua no deberá cuantificarse mediante el consumo de COD (i.e., evitar las pruebas 301 A y E), mientras que deberán preferirse los ensayos respirométricos para los compuestos adsorbibles.

El Inóculo

Sin duda, el inóculo es el factor que más afecta la reproducibilidad de las pruebas de biodegradabilidad, especialmente en el caso de las pruebas inmediatas. Estas pruebas sólo hacen tres especificaciones respecto al inóculo: debe ser de origen natural, su densidad no debe ser mayor a 30 mg SST/L y no debe tener contacto previo con el compuesto de prueba (OCDE, 1992). Lo anterior permite la inoculación con aguas superficiales, lodos activados, aguas residuales domésticas, lixiviados de suelo e incluso con una mezcla de éstos, con la única reserva de que los lodos activados se aconsejan para las pruebas con concentraciones de biomasa elevadas (301 A, B y F), el nivel de inoculación se especifica únicamente en términos de relación volumétrica, mientras que no se exige una verificación de la masa celular introducida al ensayo. Tal falta de control del inóculo se refleja en los resultados de las pruebas, ya que la concentración microbiana inicial define la cinética de biodegradación, el grado de mineralización de la sustancia y, por ende, la obtención de un resultado positivo en la prueba. (Vázquez-Rodríguez et al., 1999)

Para mitigar este problema, se ha sugerido el uso de inóculos preadaptados a la sustancia que se evalúa. Por tal motivo, la prueba inmediata 310 (en proceso de normalización) considera la utilización de inóculos preadaptados, a condición de que esto se especifique en el informe de los resultados. Una sustancia que presenta un resultado positivo en tales condiciones se considera 'intrínsecamente biodegradable' (OECD, 2001c), ya que es posible que se biodegrade rápidamente sólo en los medios que reciban aportes continuos de dicha sustancia. (Vázquez-Rodríguez et al., 1999)

El control del inóculo de las pruebas de biodegradabilidad inmediata implica conciliar dos requisitos aparentemente opuestos que son la presencia de un espectro amplio de microorganismos y el 'comportamiento reproducible' del inóculo, al menos respecto a las moléculas de referencia positiva, lo que hasta la fecha no se ha conseguido. Aunque la variabilidad de los resultados de las pruebas inmediatas es posiblemente un reflejo de lo que sucede en el medio natural, deben conducirse más estudios que apoyen o refuten el poder predictivo de estas pruebas a escala ambiental.

Capitulo 3 Metodología Experimental

En este capítulo se presenta la metodología experimental empleada para realizar las pruebas de oxidación, se describen los diferentes métodos y parámetros utilizados para la cuantificación y eliminación de aminas gastadas durante la oxidación química. Además se plantea el diseño experimental que se empleó. También se describe el procedimiento que se utilizó para llevar a cabo la prueba de biodegradabilidad.

Como primera etapa de la metodología experimental, se llevo a cabo una caracterización de una muestra de amina gastada real con parámetros fisicoquímicos. Posteriormente, se realizaron pruebas de trazabilidad de la amina gastada mediante tres métodos de oxidación: reactivo Fenton, ozono, ozono – peróxido. Las pruebas experimentales se realizaron siguiendo un diseño experimental 2^3 con repeticiones al centro y un análisis de superficie de respuesta para obtener las mejores condiciones de remoción de DQO. Se seleccionó la Demanda Química de Oxígeno como variable de respuesta por ser una medida indirecta del material oxidable en la muestra, por ser fácil de medir y por no requerir mucho tiempo para su análisis.

Con los resultados obtenidos de la superficie de respuesta se hicieron corridas experimentales para hacer pruebas de biodegradabilidad y determinar parámetros como son NTK, nitratos, nitritos, sulfuros y fenoles

Finalmente se evaluó si los métodos de oxidación avanzada son efectivos para el tratamiento de la amina gastada de refinería

3.1 Muestreo y caracterización del agua a tratar

Muestras de amina gastada fueron recolectadas en la Refinería “Ing. Antonio M. Amor” en Salamanca, Gto., en la planta catalítica No. 2. En cada muestreo se recolectaron 10 L de muestra en bidones de plástico, posteriormente las muestras fueron guardadas en un cuarto frío a 4°C de temperatura hasta su uso.



Figura 3.1. Planta catalítica N° 2

Para la caracterización de la muestra se hicieron varios análisis siguiendo las técnicas analíticas que se muestran en la tabla 3.1.

Tabla. 3.1. Parámetros analíticos para caracterizar la amina gastada real

PARÁMETROS	TÉCNICA ANALÍTICA / EQUIPO ANALÍTICO	UNIDAD
DQO	Directo espectrofotométrico	mg/L
Sulfuros	Directo espectrofotométrico	mg S ²⁻ /L
Nitratos	Directo espectrofotométrico	mg N-NO ₃ -/L
Nitritos	Directo espectrofotométrico	mg N- NO ₂ -/L
Nitrógeno Amoniacal	Directo espectrofotométrico	mg N-NH ₃ /L
Nitrógeno Orgánico	Digestión en medio ácido	mg N-Org/L
Nitrógeno Total Kjeldahl	Suma de nitrógeno orgánico amoniacal	mg N-NTK/L
pH	Medidor de pH Orión 210 ^o y electrodo de pH	-----
Nitrógeno	Analizador elemental CE Instruments EA1110	mg/L
Hidrógeno mg/L	Analizador elemental CE Instruments EA1110	mg/L
Azufre	Analizador elemental CE Instruments EA1110	mg/L
Carbón mg/L	Analizador elemental CE Instruments EA1110	mg/L

Los análisis del agua fueron realizados en el laboratorio de la Facultad de Química así como por un laboratorio certificado ya que estos dos laboratorios cuentan con técnicas estandarizadas para determinar los parámetros.

En la Figura 3.1 se presenta un esquema simplificado de la metodología experimental utilizada en el presente trabajo.

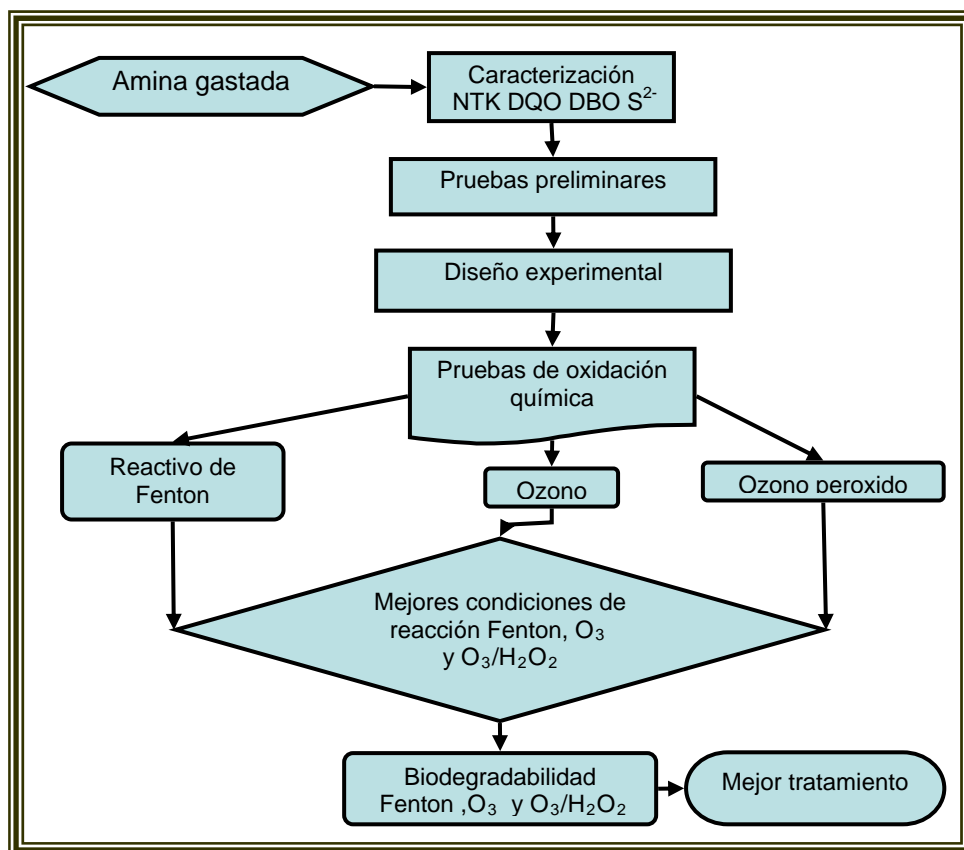


Figura 3.2. Metodología general para el tratamiento de amina gastada de refinería

3.2 Pruebas de tratabilidad por lotes.

Con base en los resultados de caracterización de aminas gastadas y con base a ensayos de oxidación preliminares, se plantearon las condiciones experimentales de oxidación con los tres procesos antes mencionados de acuerdo a un diseño experimental en el que las variables seleccionadas fueron el pH, la dosis de reactivos y la concentración de la amina, teniendo como objetivo determinar las mejores condiciones del tratamiento.

3.2.1 Pruebas experimentales para el reactivo de Fenton

Los ensayos con el reactivo Fenton se realizaron en un equipo de jarras Phipps and Bird modelo PB 700. En cada prueba, se utilizaron 2 litros de agua a tratar, a la cual se ajustó el pH y se le agregaron las cantidades de reactivos Fe^{2+} y H_2O_2 respectivamente (Relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (mg:mg) de acuerdo a las dosis indicadas en el diseño experimental.

Al inicio de cada una de las pruebas se aplicó una agitación de 130 rpm durante un minuto para un mezclado de los reactivos, posteriormente se disminuyó el nivel de agitación hasta 30 rpm y se continuó así la agitación durante 5 horas, tomando muestras a la hora, 2 hrs. y 5 hrs.

Para detener la reacción en cada muestra se utilizó una solución 8N de hidróxido de sodio para hacer un cambio brusco de pH ($\text{pH}=10$) e inactivar el peróxido que se encuentra sin reaccionar. Posteriormente se dejó sedimentar el lodo generado durante 30 minutos

El agua cruda y las muestras de agua tratada se analizaron según lo indicado en el apartado 3.2. En la fotografía 3.2 se muestra el equipo de jarras utilizado.



Figura 3.3. Equipo de prueba de jarras

3.2.2 Pruebas experimentales para el ozono, ozono peroxido

Para los ensayos de oxidación con ozono, se utilizó un generador de ozono AKAL 1000-L que proporciona una producción máxima de $1 \text{ gO}_3/\text{h}$.

Las características del ozonador se presentan en la tabla 3.2

Tabla. 3.2. Características del ozonador

Modelo	AKAL 1000-L
Requerimientos eléctricos	110 V
Consumo de electricidad	120 Watts
Tamaño de la unidad	19.5" X1105" X5"
Peso	5.5 lb
Producción	0- 1.0 g / h

Para las pruebas de oxidación con ozono se alimentó un flujo de oxígeno al ozonador de 1 L/min, el ozono generado por el equipo a estas condiciones es de 8.56 mg O₃/LO₂ (Anexo 3). El flujo de ozono se introduce dentro de la columna de ozonación a un difusor de piedra porosa que se localiza en el fondo. La columna cuenta con 85 cm de altura y 6.5 cm radio interno, se encuentra empacada a 75 cm de altura con anillos rashing de 1 cm de largo por 0.5 cm de diámetro, por lo que el volumen empacado es de 2, 487cm³ El volumen de liquido en la columna durante las pruebas fue de 1, 800 ml. La columna tiene una salida de gas que es enviada a un lavador de gases que contiene KI para atrapar el ozono que no se logró transferir en la fase líquida.

La fase líquida fue recirculada continuamente a un flujo de 283 ml/min en la columna empacada durante la etapa de ozonación. En el dispositivo experimental (Figuras 3.2 y 3.3) se incluyó un matraz de 2 L el cual tuvo por objetivo servir como medio contenedor para ajustar el pH durante la experimentación y para agregar y mezclar el peróxido de hidrógeno en algunos de los experimentos, de acuerdo al diseño experimental. Tomando en cuenta la mejor dosis de ozono y el pH de reacción se aplicó la dosis de peróxido de acuerdo al diseño de experimentos.

Los tiempos de ozonación de cada experimento están en función de la dosis aplicada, la tabla 3.3 muestra los diferentes tiempos de ozonación.

Tabla. 3.3. Tiempos de ozonación En las diferentes pruebas del diseño experimental

Dosis de ozono	Tiempo de ozonación	Dosis de mgO ₃
	min	mgO ₃ /L _{muestra}
Baja	23	109.5
Alta	210.5	1002.0
Intermedia	115.5	549.8
Extremo superior	274.5	1306.6
Ozono- peróxido	105	499.8

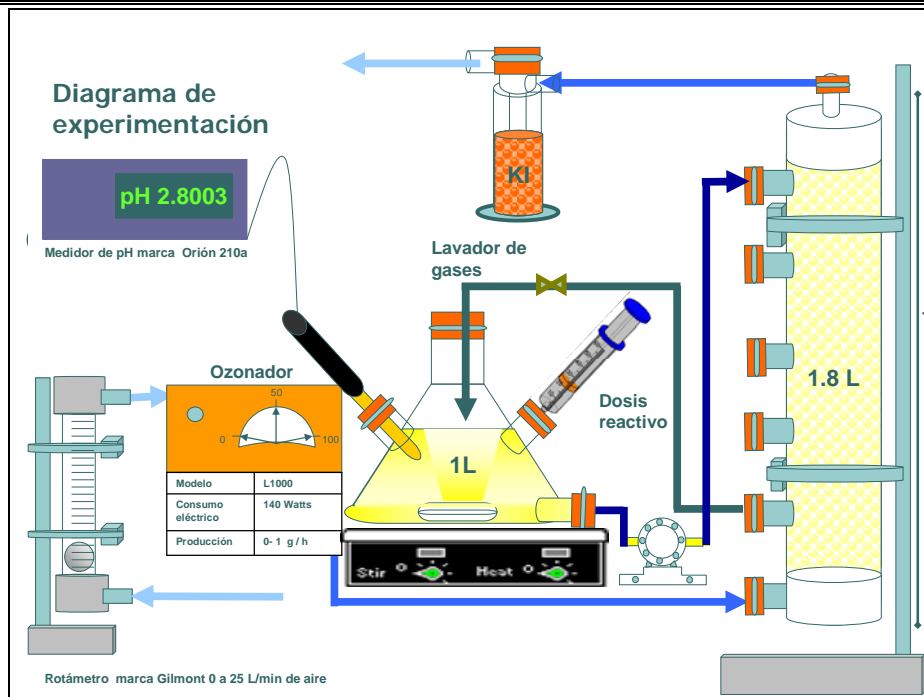


Figura 3.4. Diagrama experimental O_3 , O_3/H_2O_2



Figura 3.5. Arreglo experimental del sistema de oxidación con O_3 y $O_3-H_2O_2$

3.3.1 Diseño de experimental

Se realizaron tres diseños experimentales, uno para el reactivo de Fenton y otro para el ozono y el último para ozono-peróxido las variables que se estudiaron en cada diseño son las relaciones másicas de reactivos, la concentración de amina en términos de DQO y el pH.

Para cada variable se seleccionaron tres valores, y dos niveles de cada variable uno máximo, otro mínimo y uno intermedio, la codificación de cada variable es +1,-1 0 respectivamente.

El parámetro de respuesta fue la remoción de DQO = Y, las variables dependientes fueron $X_1 = Fe^{2+}/H_2O_2$ ó O_3/H_2O_2 ó O_3 , $X_2 = Co$. Amina y $X_3 = pH$.

Posteriormente con los datos generados según el diseño de experimentos se propone generar una superficie de respuesta para representar gráficamente el modelo ajustado. Ésta describe el comportamiento de la respuesta promedio en cada punto de la región experimental.

En las tablas 3.3 a 3.5 se presentan los diseños experimentales para los tres diferentes procesos de oxidación utilizados en el presente trabajo.

Tabla. 3.4. Diseño experimental para las pruebas con reactivo de Fenton

Alfa	Factores	Valor	C _o amina (mg/L DQO)	Relación			pH	Fe (II)/H ₂ O ₂ mg/L		
				Fe (II)/H ₂ O ₂				Fe (II)	H ₂ O ₂	
1,32	3	1	10,000	1 Fe (II)/10 H ₂ O ₂			5	1000	10000	
		-1	1,000	1 Fe (II)/3H ₂ O ₂			2,8	1000	3000	
		Intermedio	5,500	1 Fe (II)/6H ₂ O ₂			3,9	1000	6000	
Experimento	Valores codificados			niveles de variables			Variable de respuesta			
	C _o amina	Relación	pH	C _o amina	Relación	pH	remoción de DQO %			
	gastada	Fe (II)/H ₂ O ₂		(mg/LDQO)	Fe (II)/H ₂ O ₂		t = 1 h	t = 2 h	t = 5 h	
1	-1	-1	-1	1,000	1 Fe (II)/3H ₂ O ₂	2.8				
2	1	-1	-1	10,000	1 Fe (II)/3H ₂ O ₂	2.8				
3	-1	1	-1	1,000	1 Fe (II)/10 H ₂ O ₂	2.8				
4	1	1	-1	10,000	1 Fe (II)/10 H ₂ O ₂	2.8				
5	-1	-1	1	1,000	1 Fe (II)/3H ₂ O ₂	5				
6	1	-1	1	10,000	1 Fe (II)/3H ₂ O ₂	5				
7	-1	1	1	1,000	1 Fe (II)/10 H ₂ O ₂	5				
8	1	1	1	10,000	1 Fe (II)/10 H ₂ O ₂	5				
9	-1,32	0	0	0	1 Fe (II)/6.5H ₂ O ₂	3.9				
10	1,32	0	0	1,307	1 Fe (II)/6.5H ₂ O ₂	3.9				
11	0	-1,32	0	5,500	1 Fe (II)/0.006H ₂ O ₂	3.9				
12	0	1,32	0	5,500	1 Fe (II)/1.2386H ₂ O ₂	3.9				
13	0	0	-1,32	5,500	1 Fe (II)/H ₂ O ₂	2.05				
14	0	0	1,32	5,500	1 Fe (II)/6.5H ₂ O ₂	5.7				
15	0	0	0	5,500	1 Fe (II)/6.5H ₂ O ₂	3.9				
16	0	0	0	5,500	1 Fe (II)/6.5H ₂ O ₂	3.9				

Tabla. 3.5. Diseño experimental para las pruebas con ozono

Diseño Experimental O ₃					
Alfa	Factores	Valor	Co amina	Dosis O ₃	pH
			mg DQO/L	mgO ₃ /L	
1.32	3	1	1,000	1,000	5
		-1	100	100	2.8
		Intermedio	550	550	3.9

Numero de Experimento	Valores codificados			Niveles de variables			Variable de respuesta
	Co amina gastada	Dosis (mg/L) O ₃	pH	Co amina mg DQO/L	Dosis O ₃ mg/L	pH	remoción de DQO %
1	-1	-1	-1	100	100	2.8	
2	1	-1	-1	1,000	100	2.8	
3	-1	1	-1	100	1,000	2.8	
4	1	1	-1	1,000	1,000	2.8	
5	-1	-1	1	100	100	5	
6	1	-1	1	1,000	100	5	
7	-1	1	1	100	1,000	5	
8	1	1	1	1,000	1,000	5	
9	-1.32	0	0	0	550	3.9	
10	+1.32	0	0	1,306	550	3.9	
11	0	-1.32	0	550	0	3.9	
12	0	+1.32	0	550	1,307	3.9	
13	0	0	-1.32	550	550	2.05	
14	0	0	+1.32	550	550	5.7	
15	0	0	0	550	550	3.9	
16	0	0	0	550	550	3.9	

Tabla. 3.6. Diseño experimental para las pruebas con ozono-peróxido

Diseño Experimental O ₃ /H ₂ O ₂						
Alfa	Factores	Valor	Co amina	Dosis H ₂ O ₂	pH	O ₃
1.32	3		mg DQO/L	mg/L		mg/L
		1	1,000	750	5	500
		-1	100	125	2.8	500
		Prom.	550	437.5	3.9	500

Número de Experimento	Valores codificados			Niveles de variables			Variable de respuesta
	Co amina gastada	Dosis H ₂ O ₂	pH	Co amina mg DQO/L	Dosis H ₂ O ₂ mg/L	pH	remoción de DQO %
1	-1	-1	-1	100	125	2.8	
2	1	-1	-1	1,000	125	2.8	
3	-1	1	-1	100	750	2.8	
4	1	1	-1	1,000	750	2.8	
5	-1	-1	1	100	125	5	
6	1	-1	1	1,000	125	5	
7	-1	1	1	100	750	5	
8	1	1	1	1,000	750	5	
9	-1.32	0	0	0	437.5	3.9	
10	1.32	0	0	1307	437.5	3.9	
11	0	-1.32	0	550	0	3.9	
12	0	1.32	0	550	963.0	3.9	
13	0	0	-1.32	550	437.5	2.05	
14	0	0	1.32	550	437.5	5.7	
15	0	0	0	550	437.5	3.9	
16	0	0	0	550	437.5	3.9	

3.4.1 Pruebas de biodegradabilidad aerobia rápida

La tercera parte de la experimentación consistió en determinar la biodegradabilidad del mejor efluente de la oxidación química de las tres técnicas de oxidación.

Para evaluar la biodegradabilidad de compuestos químicos industriales, existen métodos estandarizados, los cuales se seleccionan de acuerdo a las propiedades y ecotoxicidad, de los compuestos químicos (contaminantes) a estudiar. En este estudio se utilizó una de las técnicas de cuantificación de biodegradabilidad propuestas por la OECD.

La norma OECD 301-A, tiene varios controles para evaluar la biodegradabilidad de la sustancia de prueba los cuales son control de procedimiento, inóculo, toxicidad, adsorción y degradación abiótica.

Lazcano et al en el 2004 determinó la biodegradabilidad de aguas residuales industriales mediante esta norma, como método de oxidación utilizó un pretratamiento con reactivo Fenton obteniendo resultados positivos en cuanto a la evaluación del efecto del reactivo Fenton sobre la biodegradabilidad de las aguas residuales estudiadas. En este trabajo se realizaron los experimentos de biodegradabilidad de acuerdo a la norma OECD-301D según el procedimiento aplicado por Lazcano et al., en el 2004.

Con base en la metodología de la prueba OECD 301-A “Disminución de Carbono Orgánico Disuelto” Se evaluó la biodegradabilidad de las muestras de las diferentes soluciones de aminos pretratadas con alguno de los tres métodos de oxidación avanzada empleados en el presente estudio (Fenton, Ozono y Ozono-Peroxido).

De acuerdo con la prueba OECD 301-A (Anexo V), se prepararan 5 litros de medio mineral. Dicho medio se mantiene en aireación por un período de 6 horas con el fin de saturarlo con oxígeno.

Las soluciones de prueba se colocan en botellas Winkler y posteriormente se ponen a agitar en una incubadora/agitadora orbital a 22°C y 50 rev/min. Para minimizar posibles errores y variaciones debidas a manejo experimental, las soluciones son preparadas al mismo tiempo y bajo las mismas condiciones. Los valores iniciales de COD de las muestras estudiadas se presentan en el capítulo 4 en el apartado de biodegradabilidad.

Tabla. 3.7. Compuestos presentes en las soluciones preparadas para el estudio de biodegradabilidad.

Número de botellas	Solución	Composición
4	Control de procedimiento	Acetato de sodio Inóculo Medio mineral
4	Control de inóculo	Inóculo Medio mineral
4	Sustancia de prueba	Inóculo Sustancia de prueba Medio mineral
4	Control de toxicidad	acetato de sodio Inóculo Sustancia de prueba Medio mineral

Número de botellas	Solución	Composición
4	Control de adsorción	Inóculo Sustancia de prueba Medio mineral HgCl ₂
4	Control de degradación abiótica	Sustancia de prueba Medio mineral HgCl ₂

La solución de acetato de sodio se utiliza como sustancia de referencia para el control de procedimiento y el cloruro de mercurio se utilizó para inhibir la actividad microbiana en el matraz de degradación abiótica (OECD 301-A, 1992).

Se elimina del inóculo las partículas en suspensión gruesas y después éste se coloca en un matraz enjuagando con agua de dilución, con el objeto de asegurar que esté libre de sustratos que pudieran elevar la concentración inicial de carbono orgánico disuelto, el matraz se sella y se mantiene con agitación constante hasta su uso, esto para contar con la mayor concentración de oxígeno disuelto que permita a los microorganismos realizar la biodegradación del sustrato bajo condiciones aerobias (más de 2 mgOD/L). La OECD (1992), recomienda que el inóculo presente una concentración no mayor a 3,000 mg/L de SST.

Para la aplicación de la prueba OECD 301-A, de acuerdo con el procedimiento marcado, se utilizan botellas Winkler de 350 mL; la composición de cada botella se constituye bajo los criterios establecidos por la prueba OECD, 1992.

El inóculo utilizado durante las pruebas de biodegradabilidad fue obtenido de la planta de tratamiento de aguas residuales de Ciudad Universitaria (PTARCU), el inóculo fue lavado varias veces con medio mineral para evitar que contribuyera al COD de las muestras durante las pruebas. El inóculo utilizado presentaba concentraciones de SST y SSV de 3004 mg/L y 2240mg/L, respectivamente.

A las mejores condiciones de remoción de DQO en cada sistema se realiza una prueba de biodegradabilidad.

La determinación del carbono orgánico total (COT) se realizó por medio de un analizador de carbono orgánico total marca Shimadzu modelo TOC-VCPN el cual se muestra en la figura 3.4.



Figura 3.6. Analizador de Carbono Orgánico Total COT

El carbono orgánico se determinó con un analizador de Carbono Orgánico Total (COT) marca Schimadzu modelo TOC-V. Las muestras se filtraron a través de membranas Syringe de politetrafluoretileno (PTFE) de 0.45 micras para determinar la fracción de carbono disuelta en la muestra.

Se elaboró una curva de calibración utilizando como sustancia de referencia biftalato de potasio. Se hicieron varias diluciones a partir de una concentración de 100 mg/L de Carbono Orgánico Disuelto (COD) y se obtuvo la curva de calibración que se muestra en la figura 3.7 que tiene un coeficiente de correlación del 0.9975%

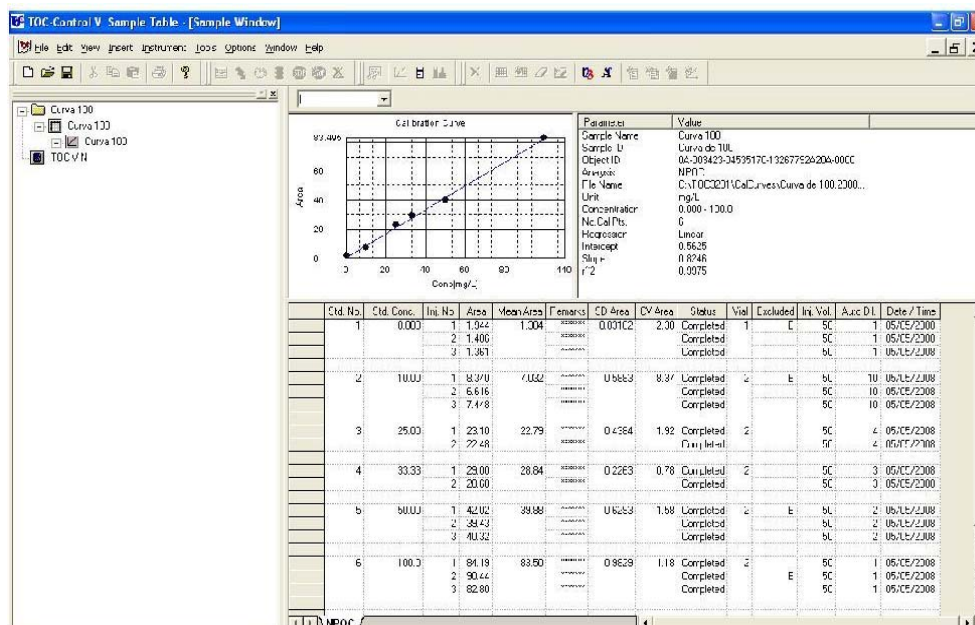


Figura 3.7. Curva de calibración COT 0-100mg/L

El principio de funcionamiento del equipo es la oxidación de muestras líquidas a 680°C en presencia de un catalizador obteniéndose como productos agua y CO₂; éste último es determinado fotométricamente por una lámpara infrarroja. El equipo compara la muestra contra la curva de calibración y determina la cantidad de COD.

Capitulo 4 Resultados y su evaluación

4.1 Caracterización de la amina

Los resultados experimentales de la caracterización de la muestra de amina gastada se muestran en la tabla 4.1 el principio de operación de las técnicas utilizadas se muestra en la metodología experimental.

Tabla 4.1. Caracterización de amina gastada

PARÁMETROS	UNIDAD	VALOR	%CV
DQO	mg/L	313,597	1.1
Sulfuros	mg S ²⁻ /L	5,450	1.3
Nitratos	mg N-NO ₃ ⁻ /L	4.4	1
Nitritos	mg N- NO ₂ ⁻ /L	0.01	0.2
Nitrógeno Amoniacal	mg N-NH ₃ /L	117	---
Nitrógeno Orgánico	mg N-Org/L	33,373	---
Nitrógeno Total			---
Kjeldahl	mg N-NTK/L	33,491	
pH	-----	12	0.02
Nitrógeno	mg/L	36,360	0.5
Hidrógeno mg/L	mg/L	75,930	0.5
Azufre	mg/L	6,983	0.5
Carbón mg/L	mg/L	248,111	0.5

En esta caracterización destaca por su magnitud la cantidad de DQO (313,597 mg/L) y nitrógeno total (33,491 mg/L).

Debido a que la amina gastada presenta una gran cantidad material orgánico disuelto, para su análisis se hicieron varias diluciones consecutivas hasta obtener un intervalo en el cual el método empleado pudiera medir la concentración adecuadamente ya que el intervalo de medición en que operan los métodos utilizados es muy inferior a la concentración de la amina. Se hicieron replicas de las mediciones para garantizar que la variación de los resultados obtenidos en la caracterización fuera la menor posible.

La variación del nitrógeno en los dos métodos pudo haberse debido a las diluciones de la muestra de amina gastada para llevar a cabo el análisis de nitrógeno orgánico

Como parte de la caracterización de la amina se realizó un análisis elemental del cual se obtuvieron los siguientes resultados

Tabla 4.2. Resultados del análisis elemental

Elemento	% Peso
Nitrógeno	3.54
Carbón	24.16
Hidrógeno	7.39
Azufre	0.678

Para calcular las concentraciones de cada elemento en la amina gastada se consideró la densidad de la amina (1,026,980 mg/L) y los porcentajes obtenidos en el análisis elemental.

4.2 Resultados experimentales utilizando el método Fenton

Para la realización de las pruebas experimentales con el reactivo Fenton se hicieron las diluciones correspondientes para obtener las concentraciones de DQO de acuerdo al diseño experimental presentado en el capítulo anterior. Se ajustó el pH de la amina con ácido sulfúrico y se determinó la dosis de peróxido y sulfato de hierro aplicado. (Anexo VI) en las fotografías de la figura 4.1 se muestra como se llevó a cabo la reacción Fenton.



Figura 4.1. Reacción de Fenton

Durante la oxidación química con el reactivo Fenton se puede llegar a la mineralización de la materia orgánica y formarse CO_2 , pero también el peróxido se puede descomponer durante la reacción y formar O_2 . La figura 4.2 muestra la formación de los gases durante la reacción de Fenton.

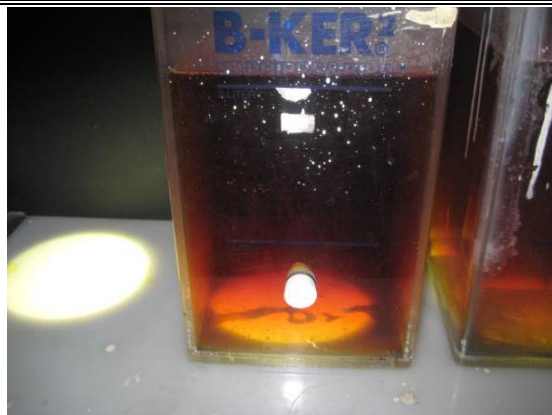


Figura 4.2. Formación de gases durante la reacción de oxidación con el reactivo Fenton

Al hacer un cambio brusco de pH de 2.8 a 9 se pretendió detener la reacción, también como consecuencia de este cambio de pH se forman flóculos con las especies de hierro que precipitan. En los experimentos realizados, en promedio se generaron 120 mL/L de lodos fisicoquímicos. En la fotografía 4.3, se muestra la coloración café claro de los lodos formados, dichos lodos precipitan con facilidad en aproximadamente 20 minutos. Al término de los experimentos la coloración de la fase acuosa es ligeramente amarilla (29 U Pt-Co).



Figura 4.3. Lodos fisicoquímicos generados

Con el reactivo de Fenton se hicieron dos pruebas preliminares. La primera consistió en mantener la dosis de Fe^{2+} fija mientras se aumentaba la concentración de la dosis de peróxido para determinar el efecto que tendría en la experimentación.

Las condiciones de reacción para la primera prueba preliminar y los resultados de la remoción para esta primera prueba experimental se muestran en la figura 4.4 el pH de reacción fue de 2.8. y una concentración de DQO de amina de 10,000 mg/L

De acuerdo con los valores mostrados en la Figura 4.4, se observa que al aumentar la dosis de oxidante aumenta la remoción de DQO. Para una dosis de peróxido de

10,000 mg/L se obtiene una remoción de DQO de solamente 43%. También se observa que al aumentar la dosis de peróxido de 3,000 a 10,000 sólo se obtiene un 13% más de remoción de la DQO por lo que no se consideró conveniente aumentar la dosis de reactivo en el diseño de experimentos.

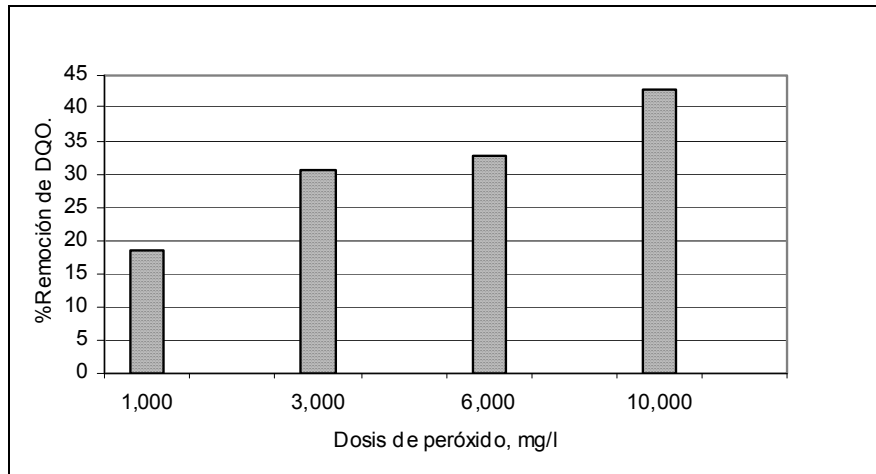


Figura 4.4. Remoción de la DQO del método Fenton al aumentar la dosis de peróxido y mantener fija la concentración Fe^{2+} en 1,000 mg/L

La segunda prueba experimental consistió en aumentar la concentración de hierro para determinar el efecto que tendría este reactivo sobre la remoción de la DQO. Se utilizó, una dosis fija de 6,000 mg/L de peróxido, con un pH de reacción de 2.8 y una concentración inicial de DQO de 10,000 mg/L

Los resultados de esta segunda prueba preliminar se muestran en la Figura 4.5. Como era esperado, se observa que al aumentar la concentración de hierro de 1,000 a 2,000 mg/L se incrementa en un 10% la remoción de DQO. Debido a que la remoción de DQO no se incrementa considerablemente con el aumento de la dosis de hierro y la producción de lodos fisicoquímicos aumenta al doble (240 mL), se consideró conveniente mantener fija la dosis de hierro a 1,000 mg/L en el diseño experimental.

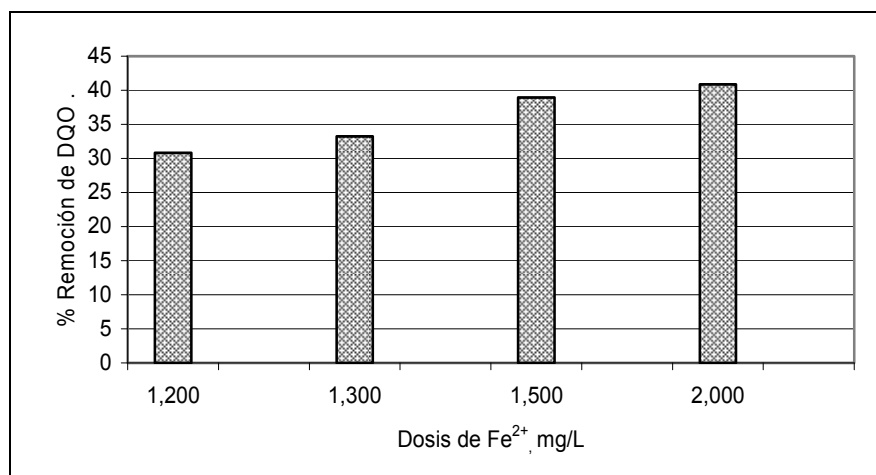


Figura 4.5. Remoción de la DQO del método Fenton al aumentar la dosis de Fe^{2+} y mantener fija la concentración peróxido en 6,000 mg/L

4.3 Disminución de la DQO en función del tiempo de reacción en el método de oxidación del reactivo Fenton

Con base en los resultados presentados anteriormente, los subsecuentes experimentos se realizaron con periodos de reacción de 24 horas, a pH de 2.8, a una concentración de amina de 10,000 mg/L, a una dosis de hierro de 1,000 mg/L y, a una dosis de peróxido de 6,000 y 10,000 mg/L; respectivamente. En cada uno de los experimentos cuyos resultados se presentan a continuación, se cuantificó la DQO de las soluciones cada 30 minutos durante las primeras 5 horas. Al cabo de 24 horas se analizó otra muestra para verificar si a tales tiempos de reacciones se presentaban variaciones significativas en la remoción de la DQO. Las Figura 4.6 muestra los resultados obtenidos con los parámetros anteriormente descritos.

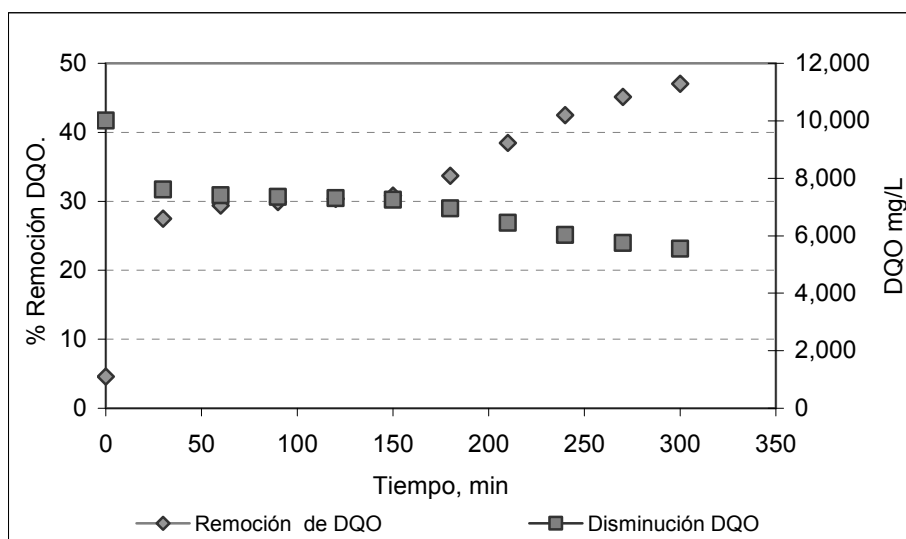


Figura 4.6. Disminución y remoción de DQO en función del tiempo para el reactivo Fenton, pH de 2.8, concentración de amina de 10,000 mg/L, a una dosis de hierro de 1,000 mg/L y, a una dosis de peróxido de 6,000 mg/L

En las figuras 4.6 y 4.7 se distinguen dos etapas, la primera etapa tiene un comportamiento exponencial obteniéndose una remoción de amina del 30%, esta etapa se realizó durante las primeras 3 horas. Cabe señalar que la remoción del 30% se alcanza en la primera hora de reacción. Se considera que este comportamiento se debe a que existe la formación de intermediarios de la reacción que se oxidan lentamente. Por lo general, en la reacción de Fenton no se logra la mineralización completa; se forman intermediarios resistentes al tratamiento (ácidos carboxílicos) que reaccionan muy lentamente con el radical $\bullet\text{OH}$ (Litter, 2005; Kishore y Mukherjee, 2007) En la segunda etapa la gráfica 4.6 se muestra la remoción de la amina con respecto al tiempo, se observa una remoción del 47% a las 5 horas.

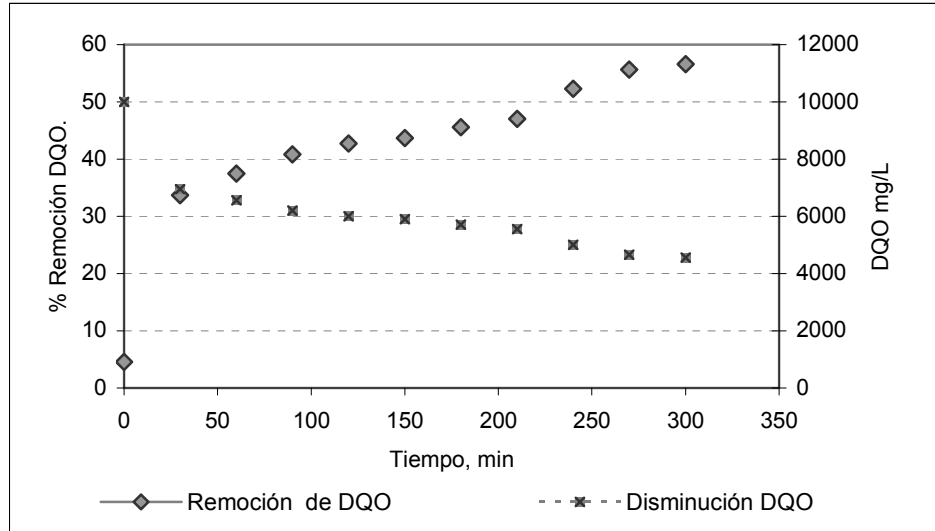


Figura 4.7. Disminución y remoción de DQO para el reactivo Fenton, pH de 2.8, concentración de amina de 10,000 mg/L, a una dosis de hierro de 1,000 mg/L y, a una dosis de peróxido de 10,000 mg/L

La figura 4.7 muestra la disminución y la remoción de la DQO, el comportamiento es parecido al mostrado en la figura 4.6, se obtuvo un incremento del 10% de remoción al adicionar un 40 % mas de oxidante.

Los experimentos con el método de Fenton se realizaron de acuerdo al diseño experimental. En la tabla 4.3 se muestra el diseño experimental completo así como los resultados obtenidos en cada experimento. Se observa que las mejores remociones se obtuvieron a valores de pH igual a 2.8, con concentraciones de amina bajas (1,000 mg/L) y dosis alta de reactivo (10,000mg/L, H_2O_2 , 1,000mg/L, Fe^{2+}). El conjunto de resultados, obtenidos de acuerdo a las condiciones establecidas en el diseño experimental, será analizado mediante una superficie de respuesta con la cual se evaluará la tendencia de la oxidación de las aminas por el reactivo Fenton.

Tabla 4.3. Resultados del diseño experimental Fenton

Alfa	Diseño Experimental Fe(II) /H ₂ O ₂					mg/L	
	Factores	Valor	C _o amina	Relación	pH	Fe (II)/H ₂ O ₂	
			(mg/L DQO)	Fe (II)/H ₂ O ₂		Fe (II)	H ₂ O ₂
1.32	3	1	10,000	1 Fe (II)/10 H ₂ O ₂	5	1,000	10,000
		-1	1,000	1 Fe (II)/3H ₂ O ₂	2.8	1,000	3,000
		Intermedio	5,500	1 Fe (II)/6.5H ₂ O ₂	3.9	1,000	6,500

Número de Experimento	Valores codificados			niveles de variables			Variable de respuesta		
	C _o amina	Relación	pH	C _o amina	Relación	pH	remoción de DQO %		
	gastada	Fe (II)/H ₂ O ₂		(mg/LDQO)	Fe (II)/H ₂ O ₂		t =1 h	t = 2 h	t = 5 h
1	-1	-1	-1	1000	1 Fe (II)/3H ₂ O ₂	2.8	51.12	64.64	70.34
2	1	-1	-1	10000	1 Fe (II)/3H ₂ O ₂	2.8	27.31	37.61	41.73
3	-1	1	-1	1000	1 Fe (II)/10 H ₂ O ₂	2.8	65.13	78.15	78.15
4	1	1	-1	10000	1 Fe (II)/10 H ₂ O ₂	2.8	38.34	48.06	58.54
5	-1	-1	1	1000	1 Fe (II)/3H ₂ O ₂	5	45.26	61.54	63.33
6	1	-1	1	10000	1 Fe (II)/3H ₂ O ₂	5	9.34	30.83	37.37
7	-1	1	1	1000	1 Fe (II)/10 H ₂ O ₂	5	63.66	72.94	75.87
8	1	1	1	10000	1 Fe (II)/10 H ₂ O ₂	5	38.59	47.49	48.81
9	-1.32	0	0	0	1 Fe (II)/6.5H ₂ O ₂	3.9	0	0	0
10	+1.32	0	0	13068	1 Fe (II)/6.5H ₂ O ₂	3.9	5.16	16.12	18.092
11	0	-1.32	0	5500	1 Fe (II)/0.006H ₂ O ₂	3.9	0.5	1	2
12	0	+1.32	0	5500	1 Fe (II)/1.2386H ₂ O ₂	3.9	7.2	16.12	19.0
13	0	0	-1.32	5500	1 Fe (II)/H ₂ O ₂	2.05	21.3	37.3	43.13
14	0	0	+1.32	5500	1 Fe (II)/6.5H ₂ O ₂	5.7	17.76	17.76	18.47
15	0	0	0	5500	1 Fe (II)/6.5H ₂ O ₂	3.9	26.49	35.21	44.27
16	0	0	0	5500	1 Fe (II)/6.5H ₂ O ₂	3.9	29.79	38.76	44.20

4.4 Análisis estadístico del diseño experimental del método de Fenton

Se utilizó el programa estadístico STATGRAPHICS® para analizar los datos del diseño experimental completo. En la tabla 4.6 se muestran los resultados que se obtuvieron del análisis de varianza.

Tabla 4.4. Tabla Análisis de la Varianza para remoción de DQO

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:Co amina	352.877	1	352.877	0.29	0.6100
B:Peróxido	436.29	1	436.29	0.36	0.5716
C:pH	319.091	1	319.091	0.26	0.6273
AA	37.426	1	37.426	0.03	0.8667
AB	7.80125	1	7.80125	0.01	0.9389
AC	2.88	1	2.88	0.00	0.9628
BB	24.98	1	24.9864	0.02	0.8909
BC	0.0512	1	0.0512	0.0	0.9950
CC	296.455	1	296.455	0.24	0.6395
Error total	7316.99	6	1219.5		
Total	9041.08				

La tabla de ANOVA divide la variabilidad de la remoción de DQO en distintos segmentos separados para cada uno de los efectos. Después prueba la significación estadística de cada efecto comparando la media al cuadrado contra una estimación del error experimental. En este caso, ninguno de los efectos tienen los valores de p inferiores a 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero al 95.0% de nivel de confianza.

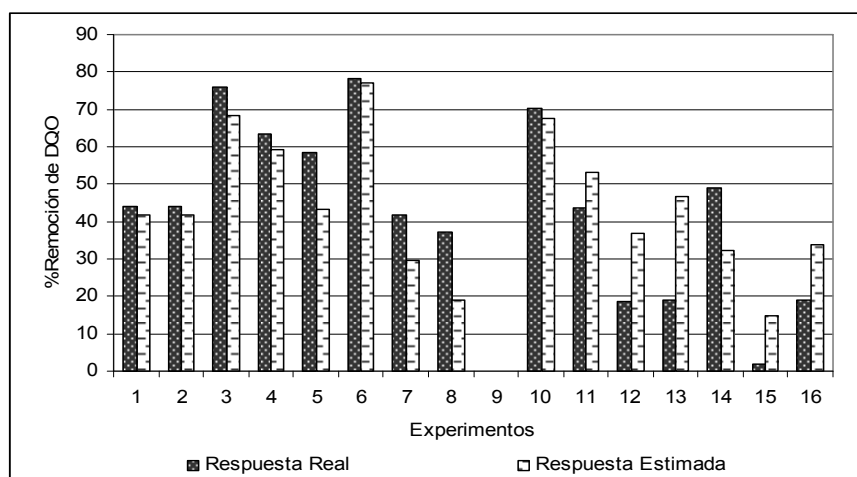


Figura 4.8. Gráfica comparativa entre respuesta estimada y respuesta real con el reactivo Fenton

En la figura 4.8 se compara la respuesta estimada contra la respuesta real, el estadístico R-cuadrado indica que el modelo así ajustado explica el 69.1% de la variabilidad en remoción de DQO. El error estándar de la estimación muestra la desviación normal de los residuos para ser 34.9213. El error absoluto de la media (MAE) de 18.504 es el promedio del valor de los residuos. El estadístico Durbin-Watson (DW) examina los residuos para determinar si hay cualquier correlación significativa basada en el orden en el que se presentan en el fichero de datos. Puesto que el valor de p es superior a 0.05 entonces no hay indicios de correlación de serie en los residuos.

4.5 Ecuación de regresión para la remoción de DQO y gráficas de superficie de respuesta del método de oxidación del reactivo Fenton

La tabla 4.5 muestra los valores de la ecuación del modelo ajustado para la superficie de respuesta para el método del reactivo de Fenton.

Tabla 4.5. La ecuación del modelo ajustado para el método de oxidación del reactivo Fenton

Constante	114.227
A (C _o amina)	0.0000274089
B (C _o peróxido)	0.00309392
C (pH)	-40.0585
AA	-9.92563E-8
AB	6.26985E-8
AC	-0.000121212
BB	-1.34064E-7
BC	-0.0000207792
CC	4.67512

$$\text{Remoción de DQO} = 114.227 + 0.0000274089A + 0.00309392B - 40.0585C - 9.92563E-8A^2 + 6.26985E-8AB - 0.000121212AC - 1.34064E-7B^2 - 0.0000207792BC + 4.67512C^2$$

Con base a estos estadísticos se evaluó la superficie de respuesta para la oxidación de aminas gastadas con el reactivo Fenton.

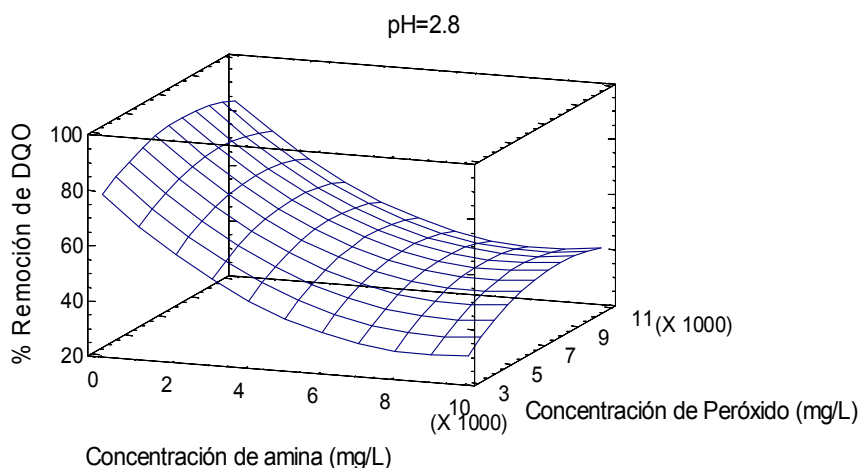


Figura 4.9. Superficie de respuesta del reactivo Fenton a un pH fijo

La figura 4.9 muestra la respuesta generada cuando se mantiene fijo el pH de reacción y se hace una variación de la concentración de amina y la concentración de peróxido. Se determinó que la concentración de amina y la dosis de oxidante son factores determinantes para la remoción de DQO. El efecto observado en la gráfica es el aumento de la remoción de DQO cuando se incrementa la dosis de oxidante a concentraciones de 10,000 mg/L y se disminuye la concentración de amina a los niveles más bajos de 1,000 mg/L. Con estas condiciones de reacción (relación de amina gastada oxidante 1:10) se obtiene 75% de remoción de DQO.

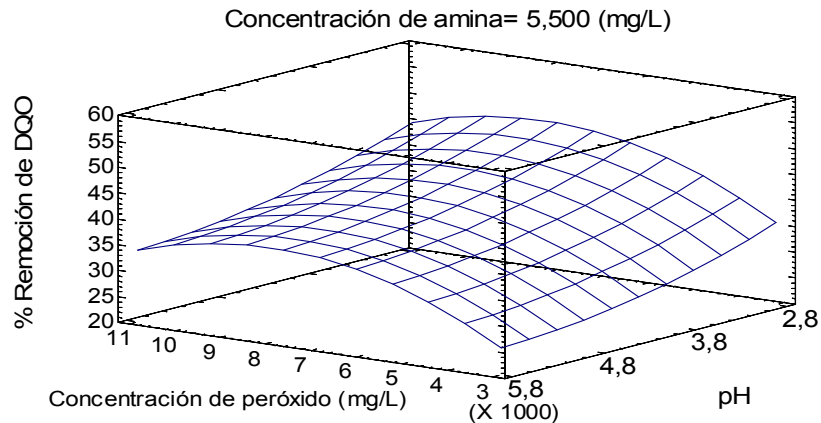


Figura 4.10. Superficie de respuesta del reactivo Fenton manteniendo la concentración de amina fija

En la gráfica 4.10 se observó el efecto que se tendría al aumentar la dosis de oxidante y hacer una variación en el pH de la reacción. Se observa que a pH ácido (2.8) y concentraciones de peróxido de 10,000 mg/L se obtienen remociones de 45%, la influencia del pH en el intervalo 2.8 a 5 no es tan significativa como la dosis de oxidante o la concentración de amina pero si influye en el proceso.

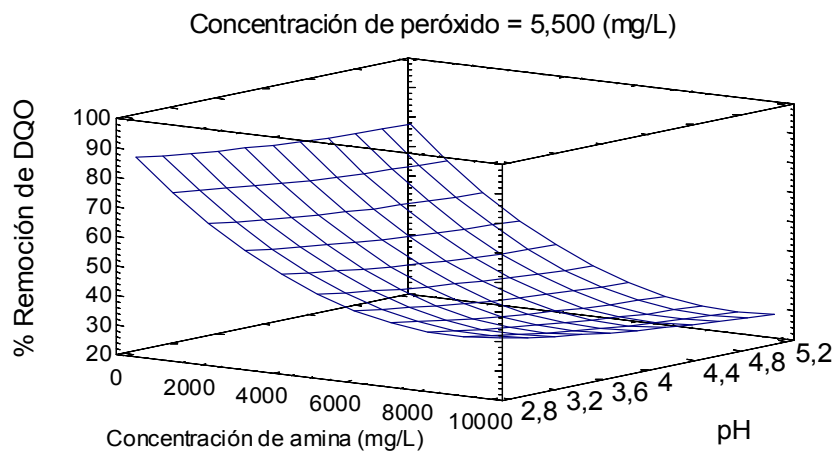


Figura 4.11. Superficie de respuesta del reactivo Fenton manteniendo la concentración de peróxido fija

En esta última gráfica se observó el efecto en la remoción de la DQO al mantener fija la dosis de oxidante y variar la concentración de amina y el pH de reacción se observó que el factor determinante para la remoción de DQO es la concentración inicial de amina. Al combinar los tres factores, concentración de amina en su nivel bajo 1,000 mg/L, la dosis de peróxido en su nivel alto 10,000 mg/L y el pH de reacción en su nivel bajo (2.8). Se incrementa la remoción de la DQO en la solución de amina gastada hasta un 80%.

Se propone evaluar la biodegradabilidad de este efluente en el experimento 4 ya que en éste se tiene la mayor cantidad de amina gastada inicial (10,000mg/L) y se obtiene una mayor remoción de DQO 58.54 % comparado con los experimentos a un pH de 5 donde se tienen las mismas condiciones de reacción y solo se obtiene 48 % de remoción.

4.6 Resultados experimentales del método de ozono

Para los experimentos con ozono se utilizó un ozonador marca Ikalja Modelo L 1,000. Este ozonador se alimentó con oxígeno grado industrial a un flujo de 1 L/min para obtener una producción en la fase gas aproximada de 8.56 mg O₃/L_{oxígeno} (Anexo 3). Con este dato de producción se calcularon los tiempos de experimentación y por consiguiente las dosis de ozono para cada ensayo.

Considerando que las aminas gastadas presentan concentraciones de DQO muy elevadas (333,000 mg/L), y que la producción de ozono con el equipo disponible en el laboratorio era de máximo 514 mg/h se consideró indispensable realizar diluciones de la amina para obtener resultados representativos en tiempos de experimentación inferiores a 210.5 min, que es el tiempo necesario para alcanzar las dosis administradas en los niveles altos. Las concentraciones iniciales de amina que se utilizaron en el diseño experimental fueron de 100 mg/L y de 1,000 mg/L. En el diseño experimental se consideraron dos valores de pH 2.8 y 5.

Durante la experimentación el pH de las soluciones tendía a bajar debido probablemente a la formación de ácidos carboxílicos (Langlais et al., 1991 y Litter, 2005). Para mantener el pH constante durante toda la experimentación se adicionaba NaOH 1M según fuera necesario.

Se determinó que al efectuar la oxidación con ozono el color de la muestra disminuyó de un color inicial de 110 U Pt-Co, a un color final de 0 u Pt-Co, esto se logró durante los primeros 15 minutos de reacción con una dosis de 71.4 mg O₃/L_{muestra}. Otra ventaja de la oxidación química con el ozono es que en el proceso no se forma lodo fisicoquímico como en la reacción Fenton.

Tabla 4.6. Resultados para el diseño experimental ozono experimentales Ozono

Diseño Experimental O ₃					
Alfa	Factores	Valor	Co amina	Dosis O ₃	pH
			mg DQO/L	mg/L	
1.32	3	1	1,000	1,000	5
		-1	100	100	2.8
		prom	550	550	3.9

Numero de Experimento	Valores codificados			Niveles de variables			Variable de respuesta	
	Co amina gastada	Dosis (mg/L) O ₃	pH	Co amina mg DQO/L	Dosis (mg/L) O ₃	pH	Concentración de DQO después del tratamiento mg/L DQO	remoción de DQO %
1	-1	-1	-1	100	100	2.8	79	20.96
2	1	-1	-1	1,000	100	2.8	899	10.07
3	-1	1	-1	100	1,000	2.8	76	23.95
4	1	1	-1	1,000	1,000	2.8	953	4.69
5	-1	-1	1	100	100	5	38	61.88
6	1	-1	1	1,000	100	5	971	2.92
7	-1	1	1	100	1,000	5	39	60.92
8	1	1	1	1,000	1,000	5	918	8.25
9	-1.32	0	0	0	550	3.9	0	0
10	+1.32	0	0	1,307	550	3.9	1,247	4.51
11	0	-1.32	0	550	0	3.9	550	0
12	0	+1.32	0	550	1,307	3.9	492	10.52
13	0	0	-1.32	550	550	2.05	483	12.23
14	0	0	+1.32	550	550	5.7	437	20.47
15	0	0	0	550	550	3.9	498	9.47
16	0	0	0	550	550	3.9	498	9.45

La tabla 4.6 muestra la remoción de las aminas gastadas con el método de oxidación con ozono. Se determinó que se obtienen remociones del 61.88% de DQO en concentraciones de 100 mg/L de amina gastada.

En los niveles altos de concentración de amina gastada sólo se obtuvieron remociones de DQO del 8%. Se realizó el siguiente experimento para determinar lo sucedido con el ozono en la fase líquida, el experimento se realizó con las condiciones de reacción descritas en la tabla 4.7.

Tabla 4.7. Condiciones de reacción ozono

		Tiempo h	DQO	% remoción
Experimento	Amina mg DQO /L 500	0 hora	493	0
	pH 5	1 hora	405.5	17.7
	Ozono mg /L 500			
		2 hora	365.5	25.9

En este experimento se realizaron mediciones del potencial óxido reducción (ORP) monitoreándolo cada 15 minutos durante dos horas y media, con el fin de tener una medida cualitativa de ozono en el medio acuoso. Con los valores de ORP medidos se construyó la gráfica que se presenta en la figura 4.12; en ésta se observó un crecimiento exponencial desde un valor de +100 mV hasta un valor máximo de +420 mV el cual permaneció constante a partir de los 110 minutos de experimentación.

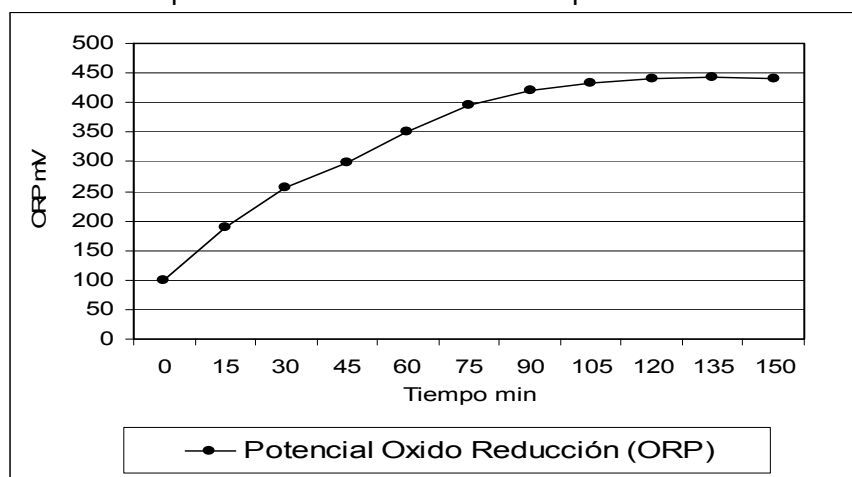


Figura 4.12. Potencial óxido-reducción de la reacción de amina ozono

En un tiempo de 120 minutos en la curva del potencial oxido reducción no se observó aumento, lo que indica que la concentración de ozono en la fase líquida es la máxima, por lo tanto, el medio tiene una concentración de ozono constante y en éstas condiciones no

permite que se disuelva una cantidad mayor de ozono en la fase líquida. También indica que la reactividad del ozono con los compuestos presentes en el agua es limitada.

En los primeros 60 minutos de la experimentación no se detectó ninguna coloración característica de la reacción de ozono con KI en el lavador de gases de los experimentos realizados, por lo que se deduce que todo el ozono alimentado reaccionaba con la amina gastada (Dietanolamina). Después de este tiempo de reacción se observó la coloración roja que indica la reacción de ozono con el KI, a partir de este momento la coloración en el lavador de gases se fue incrementando.

Se cuantificó el ozono en el lavador de gases al finalizar los primeros 8 experimentos del diseño experimental. Los resultados se muestran en la figura 4.13. La gráfica muestra que el consumo de ozono de la reacción en los niveles altos de aminas son de aproximadamente 87% del ozono alimentado. En estos experimentos es conveniente mencionar que las remociones de DQO fueron de 4 y 8 % que son las remociones más bajas que se obtuvieron en todos los experimentos.

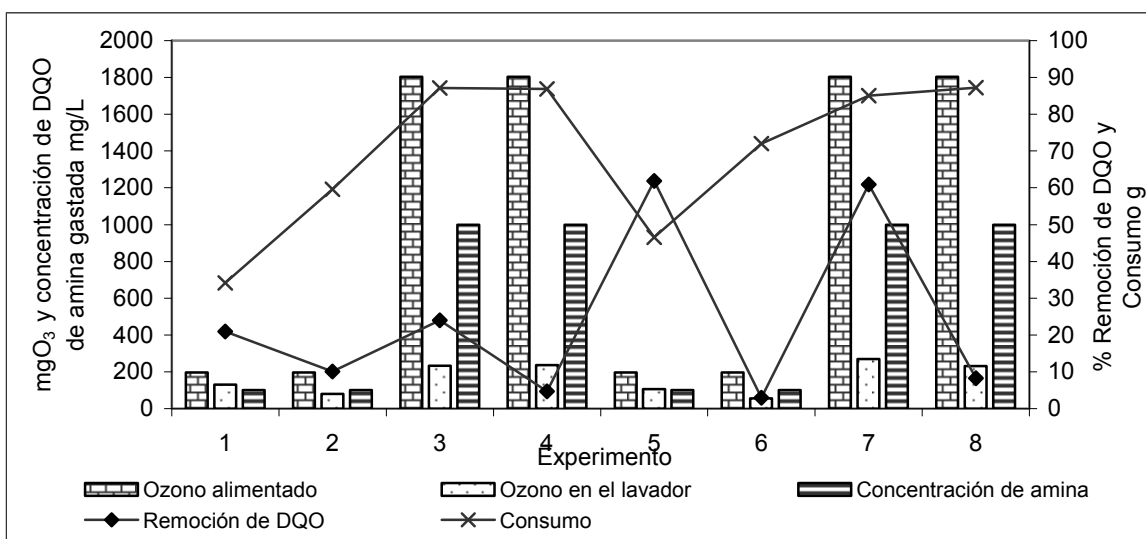


Figura 4.13. Ozono suministrado y ozono captado en el lavador de gases al finalizar la reacción

La grafica 4.13 muestra los consumos de ozono en los 8 primeros experimentos del diseño experimental, el ozono alimentado (mgO₃) y el ozono a la salida del reactor (mgO₃). Con el ozono consumido durante la reacción de la amina gastada se llevaron acabo reacciones de transformación de la materia orgánica pero no la mineralización completa de esta. Sólo a concentraciones de 100 mg/L de amina se logra obtener remociones de 60% de DQO. Estudios realizados por Langlais et al., en 1991 con una familia completa de aminas alifáticas y estudios posteriormente realizados por Kishore (2007) con aminas específicas muestran que las etanolaminas (DEA MEA y TEA) y las aminas alifáticas son reactivas con el ozono y con el radical HO[•]. Sin embargo, la reacción con los subproductos generados durante la reacción es muy lenta, por esta razón no se obtienen buenas remociones de la materia orgánica cuantificada como DQO en 210 min de oxidación a una relación de ozono/amina de 1/1.

4.7 Análisis estadístico de los resultados experimentales del método de ozono

Se utilizó el programa estadístico STATGRAPHICS® para analizar los datos del diseño experimental completo. En la tabla 4.8 se muestran los resultados que se obtuvieron del análisis de varianza.

Tabla 4.8. Análisis de la Varianza para remoción DQO

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:Co Amina	1856.24	1	1856.24	7.20	0.0364
B:Ozono	0.971694	1	0.971694	0.00	0.9530
C:pH	569.079	1	569.079	2.21	0.1879
AA	408.75	1	408.75	1.59	0.2548
AB	0.5408	1	0.5408	0.00	0.9650
AC	829.874	1	829.874	3.22	0.1230
BB	215.311	1	215.311	0.83	0.3961
BC	5.7122	1	5.7122	0.02	0.8866
CC	583.028	1	583.028	2.26	0.1834
Error Total	1547.19	6	257.866		
Total (corr.)	5397.45	15			

La tabla de ANOVA divide la variabilidad de la remoción de DQO en distintos segmentos separados para cada uno de los efectos. Después prueba la significancia estadística de cada efecto comparando la media al cuadrado contra una estimación del error experimental. En este caso, uno de los efectos tiene valor de p inferior a 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero al 95.0% de nivel de confianza.

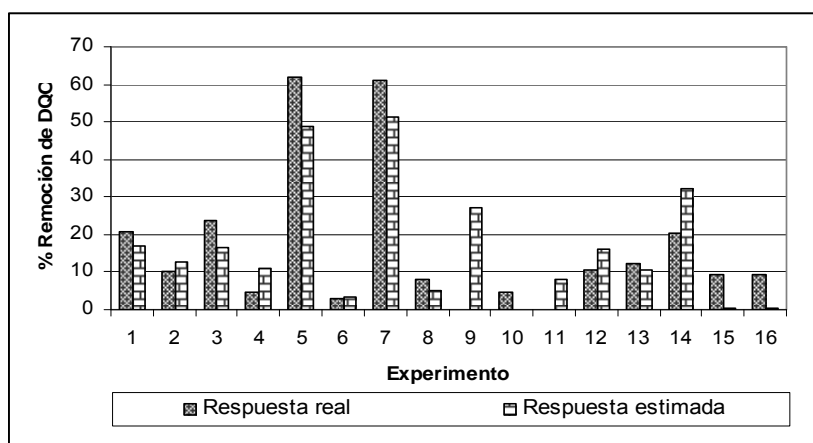


Figura 4.14. Gráfica comparativa entre respuesta estimada y respuesta real con el ozono

En la figura 4.14 se compara la respuesta estimada contra la respuesta real, el estadístico R-cuadrado indica que el modelo así ajustado explica el 71.3% de la variabilidad en términos de remoción de DQO. El error estándar de la estimación muestra la desviación normal de los residuos para ser 16.0. El error absoluto de la media (MAE) es de 7.7 y se obtiene del promedio del valor de los residuos. El estadístico Durbin-Watson (DW) examina los residuos para determinar si hay cualquier correlación significativa basada en el orden en el que se suceden en el fichero de datos. Puesto que el valor de p es superior a 0.05, entonces no hay indicios de correlación de serie en los residuos.

4.8 Ecuación de regresión para la remoción de DQO y gráficas de superficie de respuesta del método de oxidación con ozono

La tabla 4.9 muestra los valores de la ecuación del modelo ajustado para la superficie de respuesta del diseño experimental del método de oxidación con ozono.

Tabla 4.9. Ecuación del modelo ajustado para el método de oxidación con ozono

Término	Valor/Coeficiente
Constante	64.4074
A : C _o Amina	0.0120363
B : C _o Ozono	-0.0348636
C : pH	-31.6295
AA	0.0000370226
AB	-0.00000128395
AC	-0.0205758
BB	0.0000268701
BC	0.00170707
CC	6.13791

La ecuación de la regresión que representa los datos experimentales, se muestra a continuación:

$$\text{Remoción DQO} = 64.4074 + 0.0120363 \cdot C_o \text{ Amina} - 0.0348636 \cdot \text{Ozono} - 31.6295 \cdot \text{pH} + 0.0000370226 \cdot C_o \text{ Amina}^2 - 0.00000128395 \cdot C_o \text{ Amina} \cdot \text{Ozono} - 0.0205758 \cdot C_o \text{ Amina} \cdot \text{pH} + 0.0000268701 \cdot \text{Ozono}^2 + 0.00170707 \cdot \text{Ozono} \cdot \text{pH} + 6.13791 \cdot \text{pH}^2$$

Con base a estos datos estadísticos se evaluó la superficie de respuesta para la oxidación de aminas gastadas con ozono.

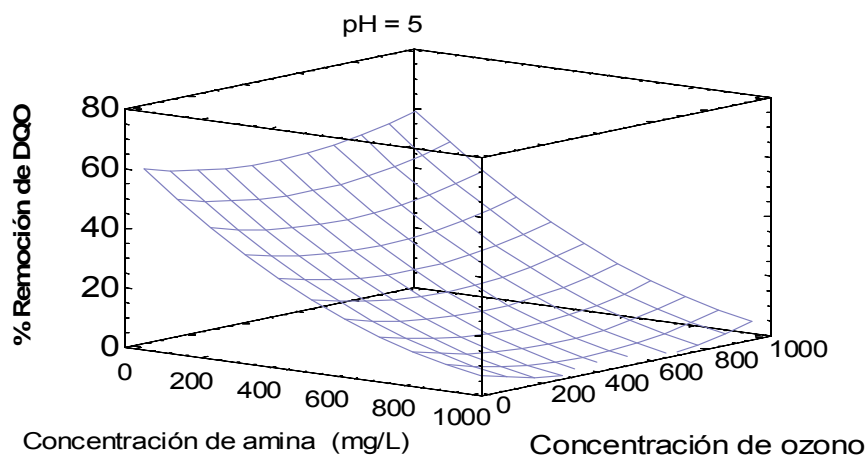


Figura 4.15. Superficie de respuesta de la oxidación de ozono manteniendo el pH de reacción fijo

La figura 4.15 muestra la respuesta generada cuando se mantiene fijo el pH de reacción y se varían simultáneamente la concentración de amina y la concentración de ozono. Se determinó que la concentración de amina es el factor determinante para la remoción de DQO. El efecto observado en la gráfica es el aumento de la remoción de DQO cuando se disminuye la concentración de amina inicial a 100 mg/L y una dosis de oxidante de

1,000 mg/L. Con estas condiciones de reacción (1 amina /10 oxidante) se obtiene 60% de remoción de DQO.

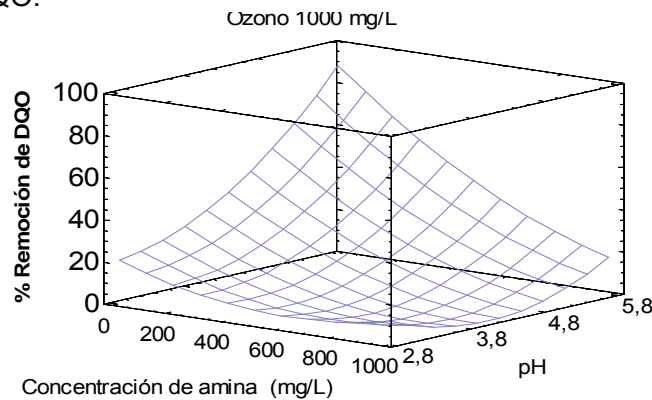


Figura 4.16. Superficie de respuesta de la oxidación de ozono manteniendo la concentración de ozono fija.

En la gráfica 4.16 se observa el efecto que se tendría al mantener fija la dosis de ozono y aumentar la concentración de amina a diferentes valores de pH. Se observa que a pH de 5 y concentraciones de amina de 100 mg/L se obtendrían remociones de 80%, a esta concentración de amina la influencia del pH es significativa sin embargo con el aumento de la concentración de amina el cambio en el pH ya no se vuelve tan significativo esto se demuestra con la gráfica de Pareto mostrada en la figura 4.17.

Gráfico de Pareto estandarizado para remoción DQO

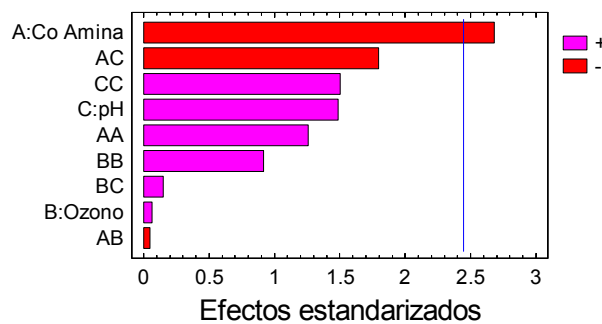


Figura 4.17. Grafica de Pareto para el método de oxidación con ozono

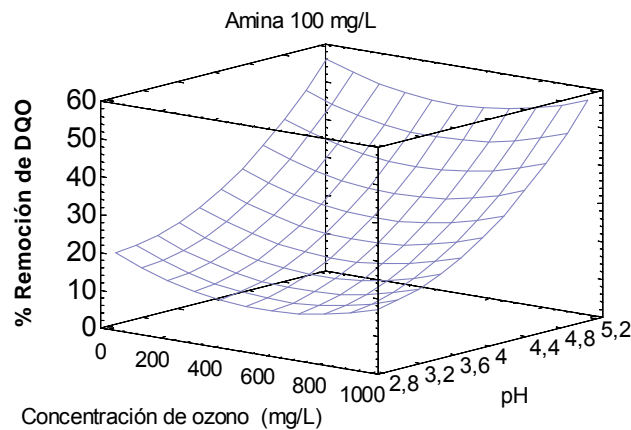


Figura 4.18. Superficie de respuesta de la oxidación de ozono manteniendo la concentración de amina fija.

En esta última gráfica se observó el efecto en la remoción de la DQO al mantener fija la concentración de amina y variar la concentración de ozono y el pH de reacción. Se observó que el pH de reacción tiene un efecto en la remoción de DQO a pH de 5 se obtienen mejores remociones.

Con base en los resultados anteriores se concluyó que las mejores condiciones de oxidación son las que se aplicaron en el experimento de pH 5 en los niveles bajos de aminas 100 mg/L y una dosis de ozono de 100 mg O₃, se obtuvo un consumo de ozono de 60 %.

Sin embargo se decidió determinar la biodegradabilidad en los niveles altos de amina gastada debido a que estos experimentos se presentan poca remoción de amina pero un alto consumo de oxidante.

4.9 Resultados experimentales del método de Ozono-peróxido

Para los experimentos con ozono-peróxido se fijó una dosis de ozono a 500 mg/L y se variaron las concentraciones de peróxido de 125 a 750 mg/L, de acuerdo al diseño experimental presentado en la tabla 3.6. Las dosis de peróxido se calcularon con el procedimiento descrito en el anexo VII. Al final de cada uno de los experimentos de oxidación con ozono-peróxido se ajustó el pH de la reacción a 9 y se liberó el peróxido que no reaccionó; asimismo, se determinó la DQO de la solución tratada, los resultados se muestran en la tabla 4.10.

Tabla 4.10. Resultados del diseño experimental para el método de oxidación ozono-peróxido

Diseño Experimental O ₃ /H ₂ O ₂					
Alfa	Factores	Valor	Co amina (mg DQO)	Dosis H ₂ O ₂ (mg/L)	pH
1.32	3				
		1	1,000	750	5
		-1	100	125	2.8
		Prom.	550	437.5	3.9

Número de	Valores codificados			Niveles de variables			Variable de respuesta
Experimento	Co amina gastada	Dosis (mg/L) H ₂ O ₂	pH	Co amina (mg DQO)	Dosis H ₂ O ₂ (mg/L)	pH	remoción de DQO %
1	-1	-1	-1	100	125	2.8	
2	1	-1	-1	1,000	125	2.8	NR
3	-1	1	-1	100	750	2.8	NR
4	1	1	-1	1,000	750	2.8	NR
5	-1	-1	1	100	125	5	NR
6	1	-1	1	1,000	125	5	NR
7	-1	1	1	100	750	5	NR
8	1	1	1	1,000	750	5	NR
9	-1.32	0	0	0	437.5	3.9	
10	1.32	0	0	1,307	437.5	3.9	
11	0	-1.32	0	550	0	3.9	
12	0	1.32	0	550	963.0	3.9	
13	0	0	-1.32	550	437.5	2.05	
14	0	0	1.32	550	437.5	5.7	
15	0	0	0	550	437.5	3.9	
16	0	0	0	550	437.5	3.9	

* NR ninguna respuesta

Al determinar las concentraciones de la DQO al finalizar la reacción no se observó ninguna remoción en los primeros 8 experimentos del diseño experimental, por lo que al realizar el duplicado de la muestra se cuantificó la cantidad de oxidante en la fase líquida por el método iodométrico y se obtuvieron los resultados que se muestran en la figura 4.19.

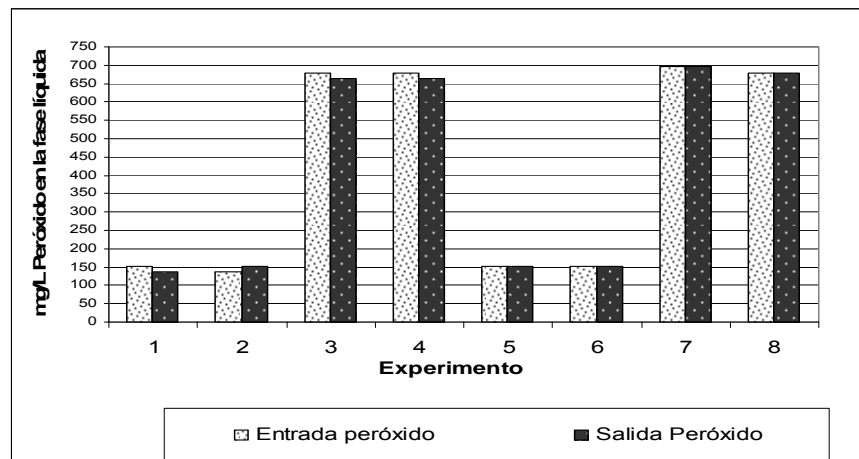


Figura 4.19. Resultados experimentales ozono-peróxido

Como se observa en la figura 4.19. la cantidad de oxidante en la entrada y en la salida del sistema para todos los experimentos es aproximadamente el mismo, y al determinar la concentración de DQO no se está obteniendo ninguna remoción. Esto probablemente se deba a la formación de intermediarios de reacción que son lentamente oxidados.

Se realizaron determinaciones de Carbono Orgánico Total (COT) en las muestras para los primeros 8 experimentos de este método de oxidación pero tampoco se detectaron, resultados en la remoción de COT. Desafortunadamente en este método de oxidación no se contó con una técnica analítica para determinar alguna formación de un posible subproducto de reacción para determinar en cuál de los experimentos se tendría una mejor remoción de amina gastada o transformación. Debido a estas limitantes no fue posible determinar una condición favorable para la remoción de la materia orgánica y así valorar la biodegradabilidad en este método. Por lo que se considera obtener la biodegradabilidad de la materia orgánica solo reactivo de Fenton y ozono.

4.10 Comportamiento de parámetros experimentales durante las pruebas de oxidación con ozono y reactivo Fenton de aminas gastadas

Con base en los resultados de los diseños experimentales para las pruebas de oxidación con el ozono y con el reactivo Fenton, se seleccionaron las mejores condiciones de reacción para cada uno de ellos, y a esas condiciones se realizaron pruebas para determinar la variación de los parámetros experimentales.

Para la oxidación con el reactivo Fenton se determinó que las mejores condiciones de reacción con el reactivo Fenton fueron: pH de 2.8 concentración de amina de 10,000 mg/L, concentración de peróxido de 10,000 mg/L y la concentración de hierro de 1,000 mg/L. Con estas condiciones se realizaron experimentos adicionales con el fin de evaluar la variación de los parámetros de la calidad de agua tratada en función del tiempo. Los

parámetros evaluados fueron los siguientes: DQO, S^{2-} , COD (carbono orgánico disuelto), N_{org} , nitrógeno amoniacal, nitratos y nitritos. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.11.

Tabla 4.11. Variación de parámetros de calidad de las soluciones en función del tiempo durante las pruebas de oxidación con el reactivo Fenton.

Tiempo	Sulfuros	Nitrógeno				COD
		Amoniacal	Orgánico	Nitritos	Nitratos	
Min.	mg/L	mg/L	mg/L	NO_2^- mg/L	NO_3^- mg/L	mg/L
0	142	3	400	0.02	1	4,663
15	5	3		0.02	1.8	4,029
30	3	3		0.02	3	3,850
60	1	3	392	0.02	4.3	3,797
90	1	3		0.02	5.1	3,718
120	1	3	387	0.02	5.9	3,742
150	1	3		0.02	6.5	3,748
180	1	3	382	0.02	7.3	3,748
210	1	3		0.02	8.6	3,740
240	1	3	370	0.02	10	3,748
270	1	3		0.02	11.3	3,749
300	1	3	365	0.02	12.7	3,748

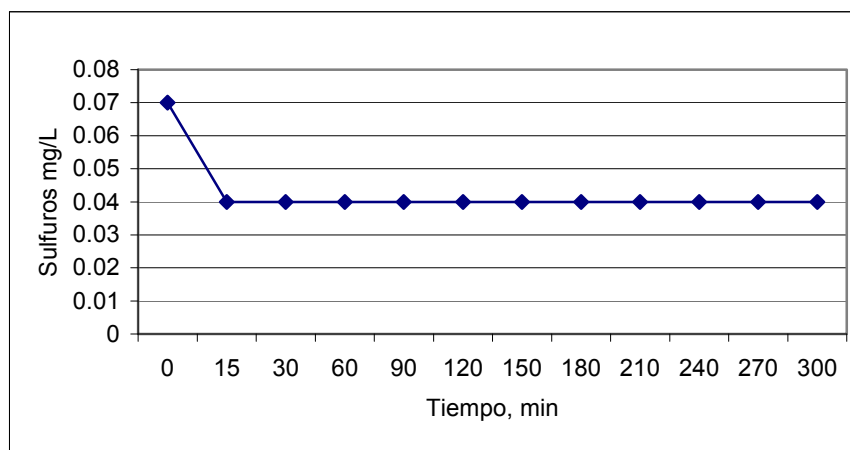


Figura 4.20. Comportamiento de los sulfuros en la muestra de la oxidación del reactivo Fenton

La figura 4.20 muestra el comportamiento de los sulfuros en la muestra oxidada con el reactivo Fenton. La muestra inicial contiene una concentración de 142 mg/L de sulfuros, después de acidificar la muestra a pH de 2.8 y dejarla reaccionar 15 minutos la concentración de sulfuros disminuye hasta 1 mg/L. En el 2004 Mijaylova et al., determinaron la eliminación de sulfuros en agua residual de tenerías al acidificar el medio a pH de 2.0 a 5, obteniendo remociones mayores al 90%. De acuerdo al equilibrio ácido-base los sulfuros a pH ácido se transforman a H_2S y se desorben de la muestra de aminas gastadas.

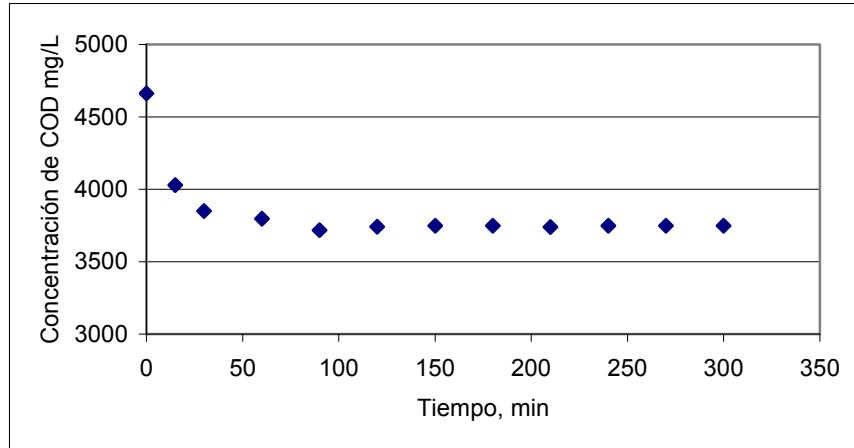


Figura 4.21. Comportamiento del COD en la reacción de oxidación del reactivo Fenton

La figura 4.21 muestra la disminución del COD de la amina gastada durante la oxidación con el reactivo Fenton. La remoción que se obtuvo fue de 20% de carbono orgánico disuelto, después de una hora treinta minutos ya no se obtuvo mayor remoción de COD. En las figuras 4.22 y 4.23 se muestran los cambios de los valores de concentración de nitratos y de nitrógeno orgánico, respectivamente. Se observa que la concentración de nitratos se incrementa de forma lineal e inversamente proporcional a la disminución de la concentración de nitrógeno orgánico. Los nitritos en la muestra permanecieron constantes a lo largo de toda la experimentación (tabla 4.13). Se obtuvo una remoción del 8.3% de nitrógeno orgánico total.

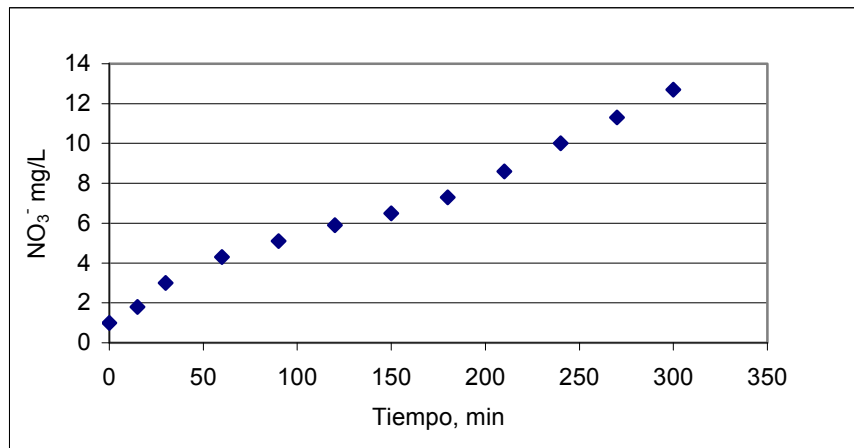


Figura 4.22. Comportamiento de los nitratos en la reacción de oxidación del reactivo Fenton

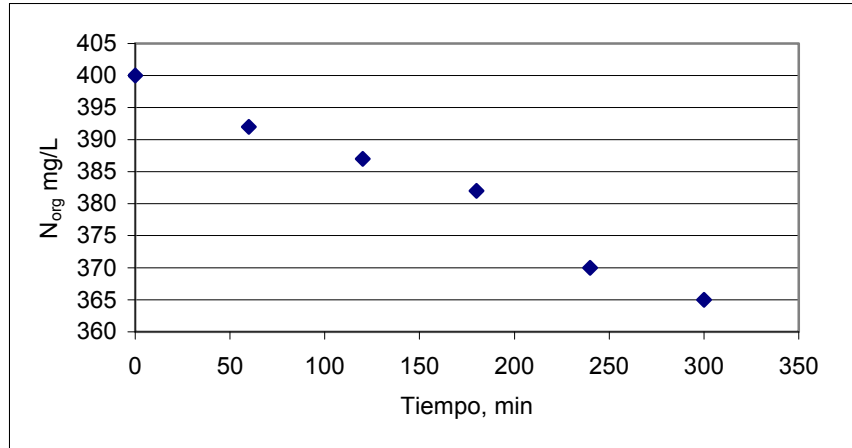


Figura 4.23. Comportamiento del nitrógeno orgánico en la reacción de oxidación del reactivo Fenton

Para la oxidación con el ozono se determinó que las mejores condiciones de reacción para los niveles altos de concentración con el ozono fue: pH de 5, concentración de amina de 1,000 mg/L y concentración de ozono de 1,000 mg/L. La tabla 4.12 contiene los resultados de las concentraciones de los parámetros específicos (S^{2-} , COD, N_{org} , nitrógeno amoniacal, nitratos y nitritos), de las pruebas de oxidación de soluciones de amina gastada con ozono.

Tabla 4.12. Variación de parámetros de calidad de las soluciones en función del tiempo durante las pruebas de oxidación con ozono

Tiempo	Dosis aplicada de ozono	Sulfuros	Nitrógeno				COD
			Amoniacal	Orgánico	Nitritos	Nitratos	
min	mg O_3 /L	mg/L	mg/L	mg/L	NO_2^- mg/L	NO_3^- mg/L	mg/L
0	0	14	10	40.12	0.01	0.4	423.3
30		1	6	39.23	0.01	0.8	417
60		0	5	38.65	0.01	1	413
90		0	4	38.07	0.01	1.2	413
120		0	3	37.66	0.01	1.5	413
150		0	3	37.2	0.01	1.7	413
180		0	3	36.7	0.01	1.9	412
210		0	3	36.03	0.01	2.1	412

La figura 4.24 muestra el comportamiento de los sulfuros en la muestra oxidada con el ozono. La muestra inicial contiene una concentración de 14 mg/L de sulfuros, después de acidificar la muestra a pH de 5 y dejarla reaccionar 15 minutos la concentración de sulfuros disminuye hasta 1 mg/L.

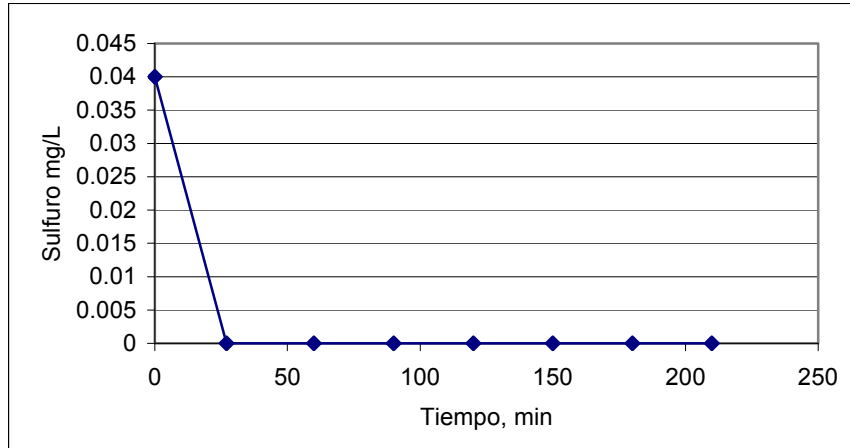


Figura 4.24. Comportamiento de los sulfuros en la muestra de oxidación de la amina gastada con ozono

La figura 4.25 muestra la disminución del nitrógeno amoniacal al realizar la oxidación de la amina gastada de refinería, con ozono; de una concentración inicial de 10 mg/L se llega a 3 mg/L en un tiempo de 120 minutos.

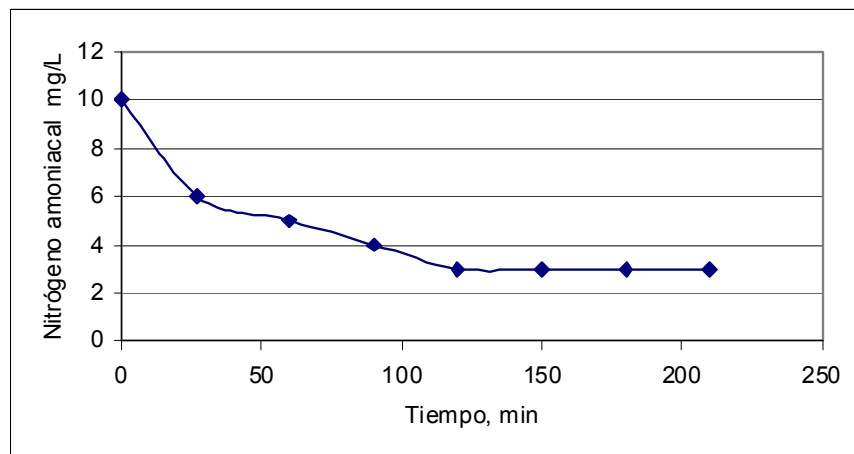


Figura 4.25. Comportamiento del nitrógeno amoniacal en la muestra de oxidación de la amina gastada con ozono

Como se puede observar en la figura 4.26 el nitrógeno orgánico disminuyó hasta valores de 35 mg/L. Se obtuvo una remoción del 4% de nitrógeno orgánico y la concentración de de nitritos se mantuvieron constantes. Como en las pruebas de oxidación con reactivo Fenton, en estas pruebas con ozono también se observa un comportamiento lineal de remoción del nitrógeno orgánico.

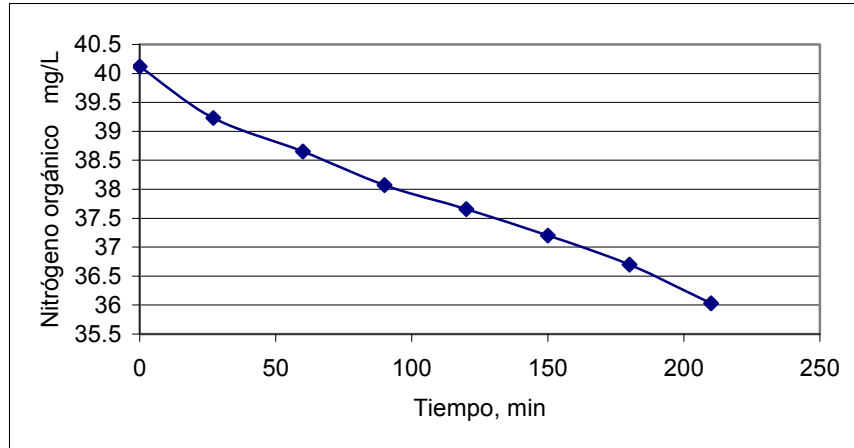


Figura 4.26. Comportamiento del nitrógeno orgánico en la muestra de oxidación de la amina gastada con ozono

En la figura 4.27 se observa el comportamiento de la formación de nitratos en la oxidación de aminas gastadas por el método de ozono la tendencia es lineal para la formación de los nitratos, lo que indica que se está llevando a cabo la oxidación de compuestos nitrogenados.

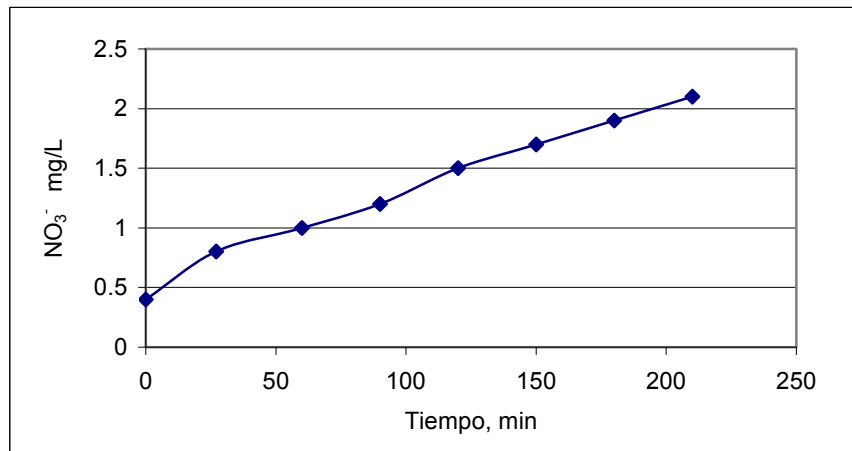


Figura 4.27. Comportamiento del nitratos en la muestra de oxidación de la amina gastada con ozono

4.11 Pruebas de biodegradabilidad para los métodos de oxidación reactivo de Fenton y ozono

Como etapa final del trabajo experimental de la presente tesis, se realizaron pruebas de biodegradabilidad de muestras tratadas con ozono y reactivo Fenton utilizando las condiciones experimentales en las cuales se determinó la biodegradabilidad para cada método. Estas pruebas tuvieron por objetivo determinar cuál es la influencia de cada método de oxidación sobre la biodegradabilidad de las muestras partiendo de la premisa que dichos métodos puedan aplicarse como un pretratamiento para una posterior degradación de las muestras en un proceso biológico.

De acuerdo al procedimiento experimental de la prueba de biodegradabilidad aerobia rápida OECD 301 A, para determinar si la prueba es válida o no, es necesario considerar los siguientes lineamientos:

La prueba se considera como válida si la diferencia de los valores de remoción de la sustancia química en la meseta, al final de la prueba o durante el período de 10 días, es menor que 20% y, si el porcentaje de degradación del compuesto de referencia (Control de procedimiento) ha alcanzado el nivel de aprobación (35%) a los 14 días.

Asimismo, la prueba se considera como válida si en el control de toxicidad, que contiene la sustancia de prueba y el compuesto de referencia, se alcanza al menos 35% de degradación cuantificada como disminución de COD en 14 días.

En la Tabla 4.13, se presentan los porcentajes de remoción de COD en los controles para las soluciones de aminas gastadas (AC) antes de las pruebas de oxidación. El pH de la solución en la prueba es de 7 y las concentraciones iniciales para cada sustancia se muestran en la tabla 4.16 estas cumplen con la normatividad ya que la concentración inicial de las sustancia de prueba es de menor de 60 mg/L y mayor que 10mg/L que es el intervalo que marca la prueba de biodegradabilidad. En la tabla 4.15 se observó que los controles de la prueba cumplen con los criterios de la prueba OECD 301-A, por lo que se concluyó que la sustancia de prueba no fue tóxica para los microorganismos.

También es importante señalar que se mantuvieron condiciones aerobias durante todo el proceso de experimentación. Esto se determinó con un medidor de oxígeno disuelto marca WTW modelo 197-s y un electrodo cell ox 325, en todos los ensayos se obtuvieron mediciones de 2 a 8 mg de O₂/L

Con base en todo lo anterior, se afirma que se tuvieron las condiciones adecuadas para realizar las pruebas de biodegradabilidad y el desarrollo de esta etapa experimental se considera válido.

Tabla 4.13. Porcentaje de remoción de carbono orgánico en los controles de la prueba OECD 301 A

Prueba Agua cruda	% remoción de COD					
	Tiempo	0 días	7 días	14 días	21 días	28 días
Control de procedimiento		0.0	11.3	26.1	82.9	82.9
Control de Inóculo (aumento COD)		1.4	1.5	1.5	1.5	1.5
Control de toxicidad		0.0	43.5	75.9	95.4	95.8

Control de adsorción	0.0	0.0	3.8	4.2	6.6
Control de degradación abiótica	0.0	11.7	11.6	11.4	16.5

Como se observa en la tabla 4.13, el control de degradación abiótica para el agua cruda es de 16 % y el de adsorción es de 6 %, por lo que se consideró que la degradación de esta sustancia se llevó acabo principalmente por la acción de los microorganismos presentes ya que al término de los 28 días se obtuvo una remoción de COD del 88.9%

En las tablas 4.14 y 4.15 se presentan los resultados de remoción de COD en los controles utilizados en las pruebas de biodegradabilidad de muestras de aminas gastadas tratadas con los métodos de oxidación de ozono y reactivo Fenton, respectivamente.

Tabla 4.14. Porcentaje de remoción de COD en los controles empleados para la prueba OECD 301-A para las muestras de aminas gastadas tratadas con ozono.

Prueba Ozono	% remoción de COD					
	Tiempo	0 días	7 días	14 días	21 días	28 días
Control de procedimiento		0.0	11.3	26.1	82.9	82.9
Control de inóculo		2.3	2.3	2.3	2.4	2.4
Control de toxicidad		0.0	14.3	52.0	89.8	89.6
Control de adsorción		0.0	11.9	12.7	9.9	12.8
Control de degradación abiótica		0.0	8.6	15.4	16.4	19.7

Se determinó que el control de degradación abiótica para el agua tratada con ozono es del 19.7 % y el de adsorción es del 12.8 % por lo que se considera que la degradación de esta sustancia también se lleva principalmente por la acción de los microorganismos presentes, ya que al término de los 28 días se obtiene una remoción de COD del 81.77%

Tabla 4.15. Porcentaje de remoción de COD en los controles empleados para la prueba OECD 301-A para las muestras de aminas gastadas tratadas con reactivo Fenton.

Prueba Fenton	% remoción de COD					
	Tiempo	0 días	7 días	14 días	21 días	28 días
Control de procedimiento		0.0	11.3	26.1	82.9	82.9
Control de inóculo		2.0	2.1	2.1	2.1	2.1
Control de toxicidad		0.0	0.7	35.2	68.9	87.7
Control de adsorción		0.0	8.4	33.8	35.7	37.9
Control de degradación abiótica		0.0	4.6	31.4	39.3	39.6

En los controles de las muestras tratadas con el reactivo de Fenton, se determinó que la degradación abiótica es mayor que en las muestras de aminas gastadas sin tratamiento y en las muestras de aminas gastadas oxidadas con ozono, ya que se alcanzó una remoción del 39.6%. En el control de degradación abiótica no existen microorganismos por lo que los compuestos presentes en el agua pueden llegar a hidrolizarse, esto es, cuando las sustancias interactúan con el agua y pueden descomponerse o transformarse. Esto podría conducir a postular que el reactivo Fenton pudo haber generado subproductos más fácilmente hidrolizables que los producidos por el ozono.

En la tabla 4.16 se presentan los valores de carbono orgánico disuelto COD obtenidos en la parte experimental, se observa un disminución de la concentración de COD. Bajo los criterios de la normatividad 301 A de la OCDE las aminas gastadas antes y después de un tratamiento por oxidación ya sea por ozono o por el reactivo Fenton se consideran biodegradables, ya que alcanzan un 70 % de degradación de carbono orgánico disuelto durante el periodo que dura la prueba (28 días).

Tabla 4.16. Disminución del carbono orgánico de las sustancias de prueba.

Prueba	Tiempo	COD				
		0 días	7 días	14 días	21 días	28 días
Fenton		36.81	32.44	19.01	13.43	10.4
Agua cruda		51.9	45	24.27	7.32	6.126
Ozono		32.54	25.29	8.543	7.51	5.931
Sustancia referencia		42.86	38	31.66	7.34	7.322

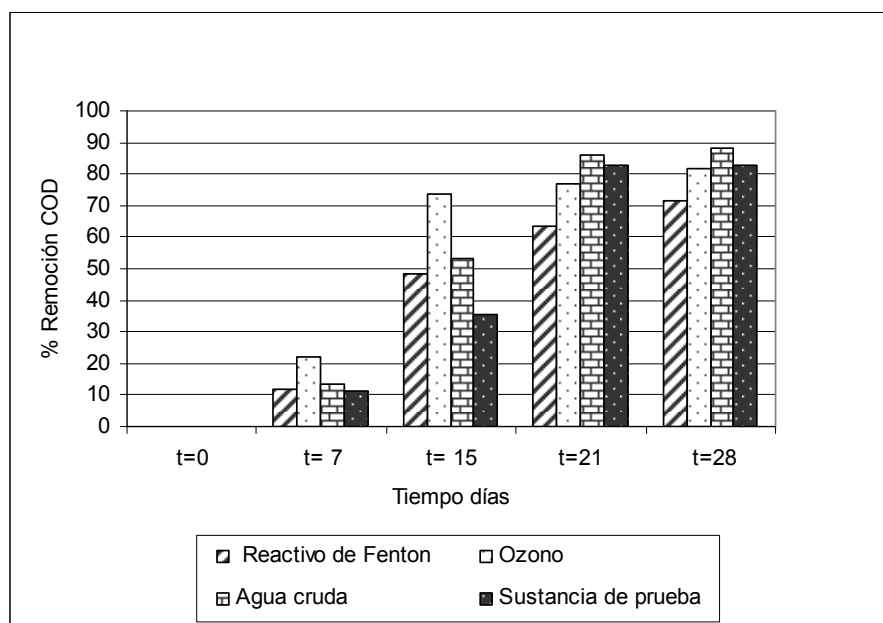


Figura 4.28. Resultados de la prueba de biodegradabilidad

Como se observa en la figura 4.28 la remoción del COT varía dependiendo de cada prueba, en la prueba de ozono se puede observar que en los primeros 15 días se logra llegar a 70% de remoción, mas sin embargo, después de este periodo la remoción del contaminante por los microorganismos es más lenta; este mismo comportamiento se observa en las otras muestras analizadas. En la figura 4.28 se observan las diferencias de rapidez de remoción de COD de las muestras de aminas gastadas sin tratar y tratadas con los dos métodos de oxidación. Se observa que la degradación más rápida se llevó a cabo en las muestras tratadas con ozono, al obtener una degradación del 73% al finalizar los primeros 15 días de experimentación, después sigue el agua sin tratamiento con una remoción del 51% y por ultimo la degradación con reactivo de Fenton con un 49% de degradación.

En lo que se refiere a la influencia de los procesos de oxidación sobre la biodegradabilidad de las aminas gastadas, el ozono presenta la ventaja con respecto al reactivo Fenton de que se propicia una mayor rapidez de remoción de COD; por su parte el reactivo Fenton provoca la generación de subproductos de degradación fácilmente hidrolizables lo cual puede representar una ventaja adicional si ya no se tiene la posibilidad de aplicar posteriormente algún tratamiento adicional como un proceso biológico.

4.12 Resumen de resultados

De acuerdo con los resultados de caracterización fisicoquímica, las muestras de aminas gastadas de la Refinería "Ing. Antonio M. Amor" de Salamanca Gto., presentan un alto contenido de material orgánico disuelto (DQO, 313,600 mg/L) y de nitrógeno orgánico N-(N-org 33,373) por lo que es necesario darles tratamiento antes de disponerlas al ambiente.

De los experimentos de oxidación con el reactivo Fenton y empleando concentraciones de aminas gastadas de 1,000 mg/L de DQO, se concluye que los mejores resultados de remoción (80%) se obtienen a valores de pH ácidos (2.8) dosis de hierro y H₂O₂ 1,000 y 10,000 mg/L respectivamente. Para aminas gastadas más concentradas (10,000 mg/L, DQO) y utilizando las mismas condiciones de reacción, el porcentaje de remoción se reduce a 50%.

El comportamiento de la DQO durante el tiempo de oxidación evaluado (5hr), sugieren que en una primera etapa de reacción Fenton, se remueven compuestos fácilmente oxidables lo cual ocurre durante los primeros 30 min, obteniéndose remociones del 30 % posteriormente el proceso de oxidación se ve disminuido debido a la presencia de compuestos recalcitrantes o a la posible formación de productos intermediarios de lenta degradación; sólo después de tres horas de 3 horas de reacción, se observa un incremento en la remoción llegando a alcanzar un 45% al final de las 5 hr de tratamiento.

Al ajustar el pH de la solución de amina gastada de 12 a valores ácidos de 5, se verificó un cambio de coloración de 29 UPt-Co a 60 UPt-Co, lo cual es indicativo de la presencia de productos termoestables resultado de las continuas operaciones de absorción-desorción que son sometidas las aminas durante su utilización en los procesos de endulzamiento de gas.

De la oxidación con ozono, se observó que los mejores resultados de remoción (60 %) se obtuvieron con soluciones de amina diluida (DQO, 100 mg/L), a pH de 5 y con dosis de 100 mg O₃/L. Cuando se tratan aminas diez veces más concentradas (DQO, 1,000 mg/L), la eficiencia de remoción se ve reducida drásticamente (8%), a pesar de mantener la misma relación dosis de ozono y concentración de amina (1:1;mg O₃/mg DQO) y no obstante que el oxidante se consume en un 95% durante el tratamiento.

Bajo tales condiciones, es probable que tanto la demanda de oxidante como la baja reactividad del ozono afecten el proceso de mineralización de materiales orgánicos disueltos. Sin embargo, las pruebas de biodegradabilidad mostraron que el ozono es capaz de acelerar el proceso de remoción del carbono orgánico disuelto (COD), reduciendo el tiempo de experimentación de 28 a 15 días para alcanzar el mismo porcentaje de remoción (75%) que el obtenido en el tratamiento con ozono

Para el caso de la combinación de ozono peróxido, a pesar de haber aplicado las mismas condiciones experimentales en términos de dosis de ozono, no se detectó remoción alguna ni de la DQO ni de COD. Lo anterior se puede atribuir a que bajo las condiciones de reacción ensayadas (pH de 2 a 5 ; O₃ de 500 mg O₃/L y H₂O₂ de 125 a 750 mg/L) la producción de radicales [•]OH no se vio favorecida.

De los métodos de oxidación evaluados, el reactivo Fenton presenta la ventajas en el tratamiento de aminas gastadas concentradas (DQO, 1,000 mg/L), lográndose obtener remociones significativa de materia orgánica (COD, 20%). Sin embargo se tiene el inconveniente de los requerimientos de altas dosis (1,000 mg/L Fe²⁺ y 10,000 mg/L H₂O₂) y la correspondiente formación de lodos fisicoquímicos mismos que tienen que se deshidratados y dispuestos en el ambiente en forma segura.

Con respecto a la oxidación con ozono dos aspectos pueden destacarse, el tratamiento no genera formación de lodos fisicoquímicos y se tienen remociones prácticamente del 100% de color inicial, 110 U pt-Co, en aminas gastadas.

De acuerdo al procedimiento estándar de biodegradabilidad aerobia rápida OECD 301 A, las aminas gastadas a una concentración inferior a 60 mg/L COD/L son biodegradables obteniéndose una remoción de COD superior al 80%.

Al realizar las pruebas de biodegradabilidad a muestras de aminas gastadas tratadas con el reactivo de Fenton, un resultado interesante fue haber encontrado que, en el control de degradación abiótica desde los 14 días de experimentación la remoción de COD fue importante (31%); esto se atribuye principalmente a una degradación por hidrólisis debido a que se descarta la influencia de procesos de degradación biológica, pérdida de gases o fotodegradación debido a los controles de la prueba de biodegradabilidad. En lo que se refiere a la remoción de COD en los frascos de prueba de biodegradabilidad, la oxidación con reactivo Fenton no tuvo influencia significativa sobre la rapidez de biodegradación con respecto a las muestras de aminas gastadas sin tratamiento.

Capitulo 5 Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

Se evaluó la oxidación química de aminas gastadas provenientes de procesos de endulzamiento de gas en refinerías, utilizando tres procesos fisicoquímicos (ozono, reactivo de Fenton y ozono-peróxido) para tratar soluciones diluidas de aminas gastadas provenientes de una refinería. Se concluyó que el reactivo Fenton y el ozono son métodos de oxidación para la depuración de aminas gastadas debido a que con estos métodos se pueden obtener remociones del 50% al 80% de la DQO aún para concentraciones de 10,000 y 1000 mg/L de aminas gastadas respectivamente y se pueden obtener eficiencias de degradación del 70% y 84%, teniendo como desventaja la generación de lodos para el reactivo Fenton. En lo que se refiere a la influencia de los procesos de oxidación sobre la biodegradabilidad de las aminas gastadas, el ozono presenta la ventaja con respecto al reactivo Fenton de que se propicia una mayor rapidez de remoción de COD; por su parte el reactivo Fenton provoca la generación de subproductos de degradación fácilmente hidrolizables lo cual puede representar una ventaja adicional si ya no se tiene la posibilidad de aplicar posteriormente algún tratamiento adicional como un proceso biológico.

Se evaluó el efecto de la oxidación química con ozono, reactivo de Fenton y ozono-peróxido, en reactores tipo discontinuo, sobre la concentración de aminas gastadas en términos de DQO. Se concluyó que para la oxidación de las aminas gastadas la selección del método más conveniente entre ozono y reactivo Fenton dependerá de cada caso en particular así como de un análisis de costos para cada tratamiento. Ambos métodos de oxidación presentan ventajas y desventajas, con el reactivo Fenton se logró llegar a la mineralización de la materia orgánica tal como lo evidencian las remociones de COD. No obstante lo anterior, es importante mencionar que, existen dos ventajas del método de oxidación con ozono con respecto al reactivo Fenton, la primera es que no se presenta la formación de lodo fisicoquímico y la segunda es la disminución del color durante la experimentación. Para el método de oxidación de ozono peróxido no se obtuvieron resultados positivos para la remoción de DQO.

Se establecieron las mejores condiciones experimentales de pH, la relación másica del reactivo de Fenton H_2O_2/Fe^{2+} , la dosis de Ozono, para la oxidación química de las disoluciones de amina gastada proveniente de la refinería de Salamanca, Guanajuato. De los experimentos de oxidación con el reactivo Fenton de aminas gastadas en una concentración de 1,000 mg/L, se concluyó que los mejores resultados de remoción de DQO (80%) se obtienen a valores de pH ácidos (2.8) con dosis de hierro y de peróxido de hidrógeno 1,000 y 10,000 mg/L, respectivamente. De los experimentos de oxidación con ozono de aminas gastadas a una concentración de 100 mg/L, se concluyó que los mejores resultados de remoción de DQO (60%) se obtienen a valores de pH 5 con dosis de ozono de 100 mg/L. Para el caso de los experimentos realizados con el sistema oxidante ozono-peróxido, a valores de pH 2.8 y 5, a pesar de haber aplicado las mismas condiciones experimentales que en el caso del ozono, no se detectó remoción alguna ni de DQO ni de COD.

Se determinó mediante un análisis comparativo entre los métodos de oxidación, el mejor tratamiento para las aminas gastadas de los tres propuestos utilizando un diseño experimental multivariable 2^3 con replicas al centro y posteriormente un análisis de superficie de respuesta. Se concluye que el reactivo Fenton es método de oxidación para la remoción de DQO en muestras diluidas de aminas gastada de refinería.

Se determinó la disminución de DQO de la amina gastada con el método de oxidación del reactivo Fenton con aminas gastadas de refinería, tomando como parámetro de respuesta la DQO y el COT. Los resultados de la disminución de DQO con el reactivo Fenton permitieron postular que en una primera etapa de reacción se forman productos intermediarios de lenta degradación; las graficas de remoción de DQO en función del tiempo muestran una disminución rápida desde el inicio de la reacción hasta la primera media hora estabilizándose los valores hasta 3 horas después y, posteriormente, se observa un incremento de remoción de DQO hasta alcanzar un valor estable a las 5 horas reacción.

Se evaluó la biodegradabilidad de las aminas gastadas pretratadas con la oxidación del reactivo de Fenton y ozono considerando la normatividad 301 A OECD. Se concluyó que al llevar a cabo la oxidación con ozono aumenta la rapidez de biodegradabilidad de la amina gastada en un 21 y 72% con respecto a las obtenidas para las aminas gastadas sin tratamiento, a los 7 y 15 días de experimentación, mientras que en el reactivo de Fenton se tiene una biodegradabilidad más lenta.

5.2 Recomendaciones

Se recomienda realizar experimentos adicionales con el sistema ozono-peróxido a valores de pH básico para propiciar la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, y con ello tener la posibilidad de degradar más fácilmente las aminas gastadas. En este mismo sentido se recomienda realizar estudios complementarios probando procesos de foto-oxidación y de oxidación anódica.

Es recomendable realizar estudios adicionales en modelos experimentales trabajando en régimen continuo en los que puedan probarse la combinación de procesos de oxidación química y de degradación biológica para definir a corto plazo un sistema de tratamiento de aminas gastadas viable desde los puntos de vista técnico, económico y ambiental.

Es recomendable realizar estudios complementarios para identificar los subproductos de degradación que se generan con los diferentes procesos de oxidación probados en el presente estudio.



Anexo 1

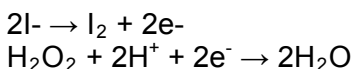


Determinación de la concentración de la solución madre de peróxido de hidrógeno

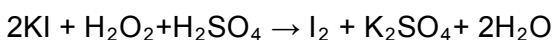
MÉTODO IODOMÉTRICO (Concentración > 10⁻³ M) (34 mg/L)

Por este método se pueden cuantificar las soluciones madres de peróxido de hidrógeno en medio ácido. La reacción de oxidación del yoduro a yodo es catalizada por la presencia de molibdato de amonio.

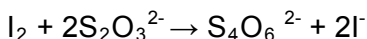
Las semi-reacciones son:



La reacción completa es:



La reacción de yodo con los iones tiosulfato es:



Por lo tanto, para conocer la concentración de una solución madre de peróxido con una concentración teórica de aproximadamente 300g/L hay que hacer una dilución 1:500 y determinarla mediante este método.

Para la determinación se introducen sucesivamente en un matraz Erlenmeyer:

- 0.162 g de KI
- 2 mL de una solución de H₂SO₄ 1N,
- 50 mL de la solución a cuantificar,
- 0.1 g de molibdato de amonio.

El yodo se forma a partir de una solución de tiosulfato de sodio 0.1N, en presencia de tiodeno o de una solución de almidón como indicador. Para la determinación, hay que titular con la solución de tiosulfato hasta que el color castaño de la mezcla contenida en el matraz cambie a color amarillo pálido. En ese momento hay que adicionar con la espátula una pequeña cantidad de tiodeno o 1 mL del indicador de almidón; la mezcla tomará una coloración azul intenso y se continúa titulando hasta que el color azul desaparezca.

La concentración de peróxido se calcula de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$[H_2O_2] \text{ (mg/L)} = \frac{V_{Na_2S_2O_3} * N_{Na_2S_2O_3} * 34}{VE * 2}$$

Donde:

V_{Na₂S₂O₃} = Volumen de solución titulante (L)

N_{Na₂S₂O₃} = Normalidad de la solución titulante (0.1 mol/L)

34 = Peso molecular del H₂O₂

VE = Volumen total de muestra (L)

-
- Preparación de solución de almidón como indicador (Standard Methods):

Para 5g. de almidón, adicionar una pequeña cantidad de agua fría y triturar en el mortero hasta obtener una pasta suave. Poner en un matraz de 1L con agua destilada hirviendo, agitar y dejar que sedimente durante toda la noche. Se utiliza el sobrenadante y se conserva con 1.25g de ácido salicílico, 4g de cloruro de zinc o con una combinación de 4g. de propionato de sodio y 2g. de azida de sodio por litro de solución de almidón.



Anexo 2



Determinación de la Demanda Química de Oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas NMX-AA-030-SCFI-2001

Material y equipo

- Espectrofotómetro NOVA
- Estufa
- Centrifuga
- Material
- Papel absorbente

Cristalería

- Pipetas graduadas de 5 y 10 mL
- Tubos de digestión con rosca
- Celda de cuarzo de 10mm
- Bureta 50mL

Soluciones y reactivos

- Método reflujó cerrado / método espectrofotométrico
- Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)
- Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$)
- Sulfato mercúrico ($HgSO_4$)
- Sulfato de plata (Ag_2SO_4)
- Biftalato de potasio patrón primario ($HOOC C_6H_4 COOK$)
- Disolución de sulfato de plata
- Disolución de digestión
- Disolución estándar de Biftalato

A continuación se menciona la manera en que se deben preparar las diluciones mencionadas anteriormente.

Disolución de sulfato de plata en ácido sulfúrico: Pesar aproximadamente y con precisión 15 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. La disolución formada debe mantenerse en la obscuridad para evitar su descomposición.

Disolución de digestión A (alta concentración): Pesar aproximadamente y con precisión 10,216 g de dicromato de potasio, previamente secado a 103 °C por 2 h, 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.

Disolución estándar de biftalato de potasio (1 mL = 1 mg de DQO): Deshacer los grumos y secar el biftalato de potasio a 120 °C, pesar aproximadamente y con precisión 0,851 g de biftalato de potasio, disolver en agua y aforar a 1 L. Esta dilución es estable hasta por 3 meses cuando se mantiene en refrigeración y si no se observa crecimiento biológico.

Procedimiento

Precalear a 150 °C la estufa para la digestión.

Colocar en los tubos de reacción 1,5 mL de la disolución de digestión A.

Tomar cuidadosamente 2,5 mL de muestra previamente homogeneizada dentro de los tubos de reacción, cerrar inmediatamente para evitar que se escapen los vapores, asegurarse de que están herméticamente cerrados. Suavemente invertir los tubos varias veces destapando después de cada inversión para liberar la presión.

Añadir cuidadosamente 3,5 mL de la disolución de digestión respectiva.

Colocar 2,5 mL de agua en un tubo para la determinación del blanco de reactivos.

Colocar todos los tubos en la estufa previamente calentada a 150°C y reflujar por 2 h.

Retirar los tubos de la estufa y dejar que los tubos se enfríen a temperatura ambiente, permitiendo que cualquier precipitado sedimente.

Medir la absorbancia en el espectrofotómetro, previamente calibrado o cuantificar por titulación.

Cálculos

Para los cálculos de la DQO se hizo la siguiente curva de calibración.

Tabla A2 Curva de calibración para cuantificar la DQO.

DQO mg/L	Absorbancia
0	0.068
80	0.079
160	0.160
240	0.200
400	0.270
480	0.282
560	0.320
640	0.397
720	0.455
800	0.499

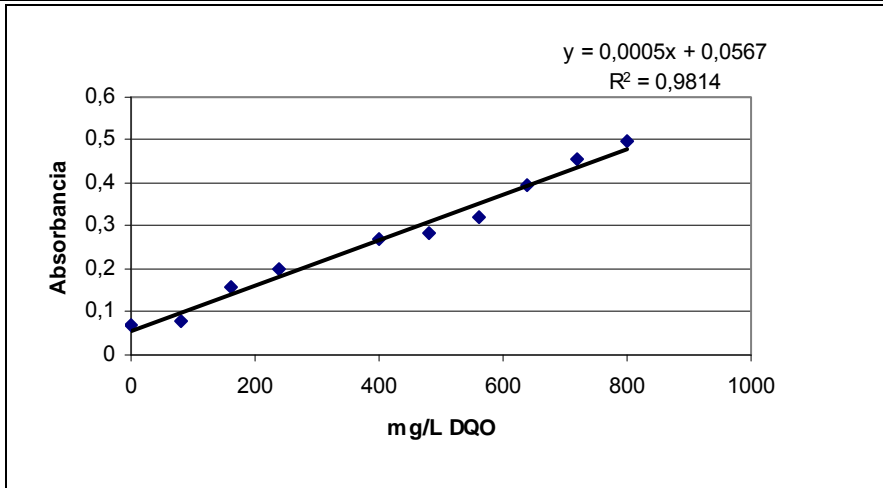


Figura A2.1 Curva de calibración para determinar la Demanda Química de Oxígeno DQO



Anexo 3



Cuantificación de la dosis de Ozono en la fase gas y dosis de reactivo.

Cuantificación de la dosis de Ozono en la fase gas y dosis de reactivo

Para el cálculo de la dosis aplicada de ozono se utilizó el siguiente procedimiento basado en la técnica iodométrico

1.-Se alimenta un flujo de oxígeno al ozonador el ozono generado es introducido a una lavador de gases con KI al 20%, con la siguiente fórmula se calcula el ozono en la fase gas.

$$[O_3]_{gas} = \frac{L \times M \times 24}{V}$$

Donde

L = Son los mililitros utilizados de la solución de tiosulfato de sodio (ml).

M = Molaridad del tiosulfato de sodio (mol/L).

24 = Relación del Ozono/yodo

V = Volumen de aire alimentado (L).

$$V = Q * t = 1 \frac{L_{gas O_2}}{\text{min}} * 5 \text{ min} = 5 L_{O_2}$$

Sustituyendo

$$[O_3]_{gas} = \frac{7 \text{ ml} * 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * 24 \text{ g/mol}}{5 L_{O_2}} = 3.36 \frac{\text{mg} O_3}{L_{O_2}}$$

Estos 3.36 mg de ozono están en 100 mL de muestra titulada en 255 mL tenemos

$$8.56 \text{ mg } O_3 / L_{O_2}$$

2.- Calculando el ozono en la fase gas se calcula la dosis aplicada.

$$D[O_3]_{Aplicada} = \frac{[O_3]_{gas} * Q * t}{V_{reactor}}$$

Para el sistema se tiene que el tiempo de ozonación varía de acuerdo al diseño de experimentos.

Para una dosis de Dosis de 100 mgO₃/L muestra

$$D[O_3]_{liq} = \frac{8.56 \frac{\text{mg} O_3}{L_{O_2}} * 1 \frac{L_{O_2}}{\text{min}} * 23 \text{ min}}{1.8 L_{muestra}} = 109.37 \frac{\text{mg} O_3}{L_{muestra}}$$

Dosis de 1000 mgO₃/L muestra

$$D[O_3]_{liq} = \frac{8.56 \frac{mgO_3}{L_{O_2}} * 1 \frac{L_{O_2}}{min} * 210.5 \text{ min}}{1.8 L_{muestra}} = 1001.04 \frac{mgO_3}{L_{muestra}}$$

Dosis de 550 mgO₃/L muestra

$$D[O_3]_{liq} = \frac{8.56 \frac{mgO_3}{L_{O_2}} * 1 \frac{L_{O_2}}{min} * 115.5 \text{ min}}{1.8 L_{muestra}} = 549.2 \frac{mgO_3}{L_{muestra}}$$

Dosis de 1306.7 mgO₃/L muestra

$$D[O_3]_{liq} = \frac{8.56 \frac{mgO_3}{L_{O_2}} * 1 \frac{L_{O_2}}{min} * 274.5 \text{ min}}{1.8 L_{muestra}} = 1305.4 \frac{mgO_3}{L_{muestra}}$$

Para las pruebas de ozono peróxido se mantuvo fija la dosis de ozono a 500 por lo que se ozono 105 min

$$D[O_3]_{liq} = \frac{8.56 \frac{mgO_3}{L_{O_2}} * 1 \frac{L_{O_2}}{min} * 105 \text{ min}}{1.8 L_{muestra}} = 499.3 \frac{mgO_3}{L_{muestra}}$$

Para el cálculo de la producción del generador de ozono en la fase gas se realizaron los siguientes experimentos. Se varió el flujo de oxígeno que se suministró al ozonador y se determinó la concentración de ozono en la fase gas a diferentes flujos y se obtuvo la siguiente gráfica

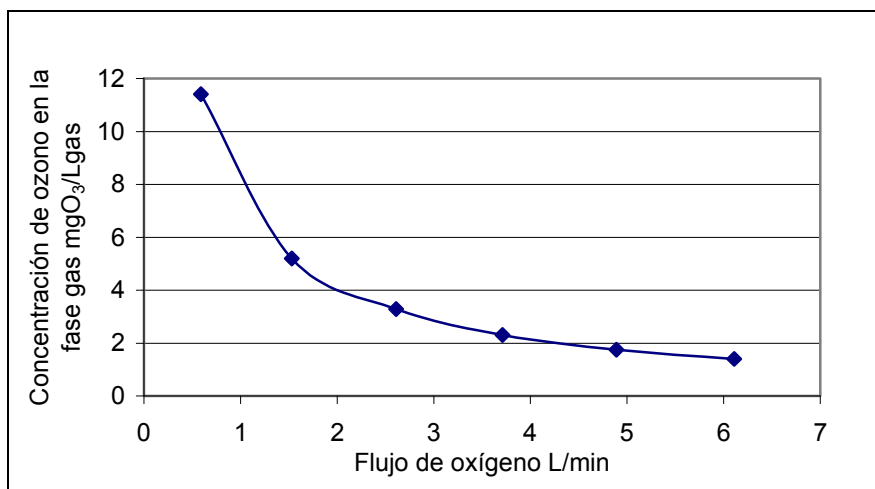


Figura A3.1 Concentración de ozono en la fase gas a diferentes flujos de oxígeno

En la gráfica A3.1 se observó como al aumentar el flujo de oxígeno disminuye la concentración de ozono en la fase gas. A continuación se toma un flujo de aire definido de 1 L/min para determinar la producción de ozono en la fase gas, con este flujo se determinan varios volúmenes que se harán pasar sucesivamente a través del ozonador para cuantificar el ozono generado por el equipo con estos valores se calcula el ozono producido en la fase gas y se grafica V_{gas} contra Ozono generado en la fase gas y con estos resultados se obtuvieron que a un flujo de 1L/min. La producción de ozono en la fase gas es de 8.56 mg/L aire como se observa en la gráfica.

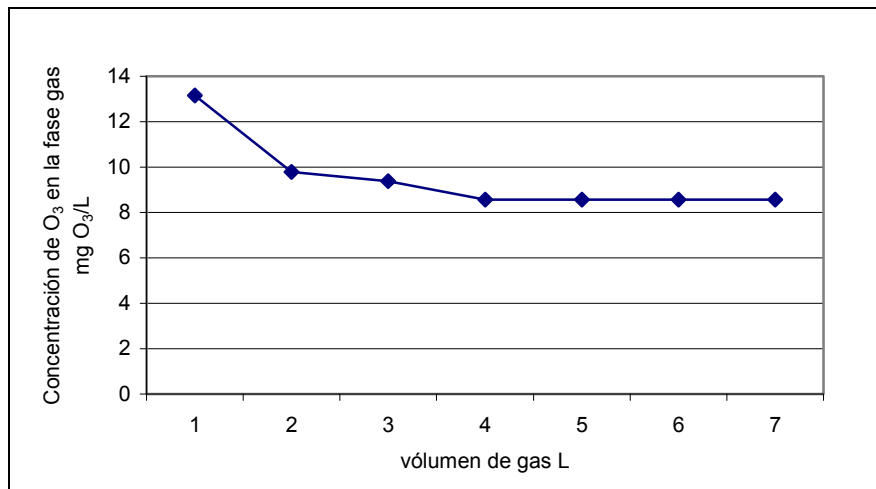


Figura A3.2 Producción del ozonador a un flujo de 1 L/min de oxígeno

Ya con esta producción de ozono en la fase gas podemos calcular la dosis de reactivo que se requiera de acuerdo al diseño experimental.

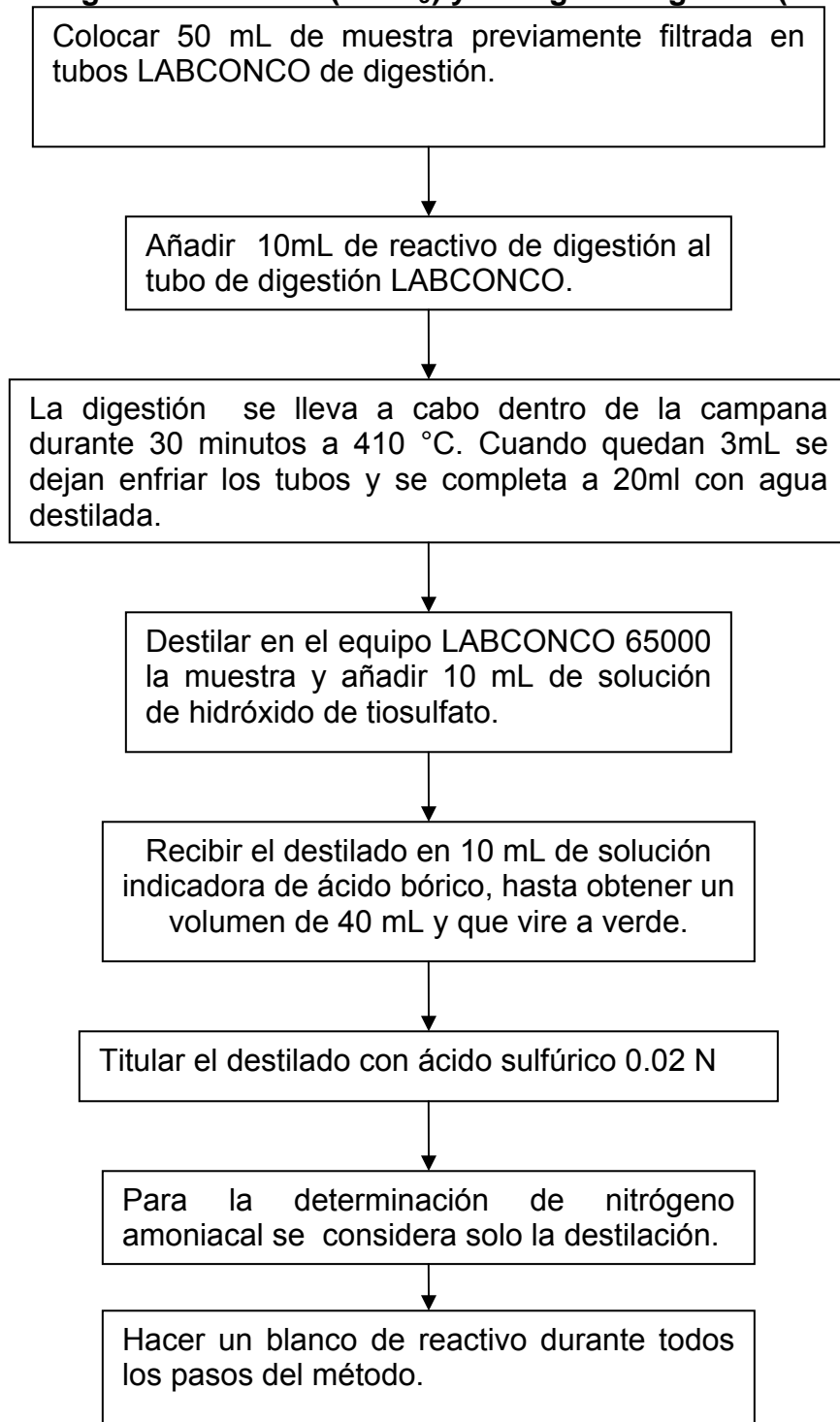


Anexo 4

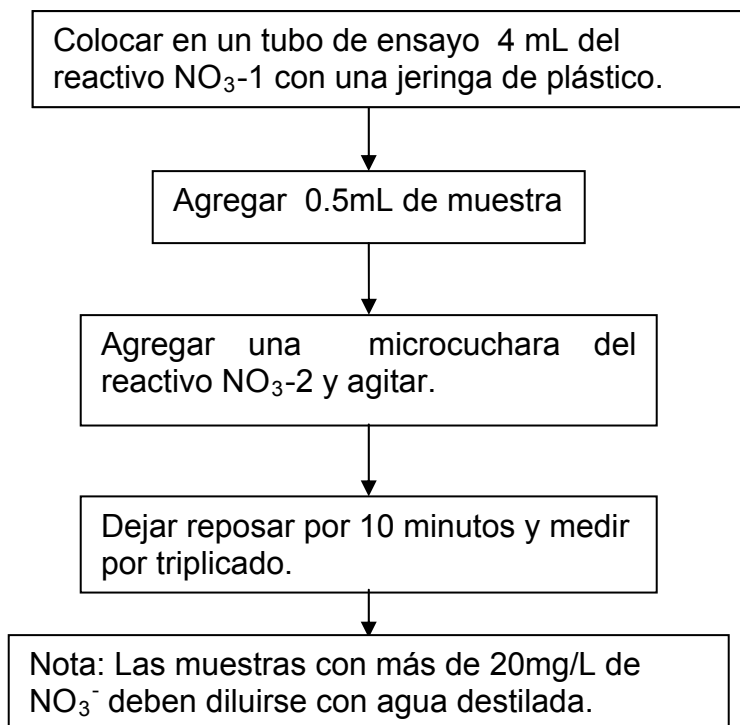


Parámetros de calidad para las pruebas adicionales de los métodos de oxidación ozono y reactivo Fenton

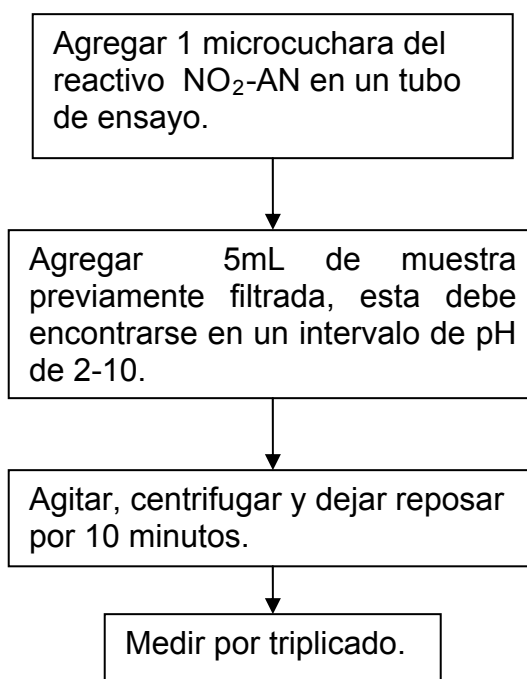
Nitrógeno Amoniacal (N-NH₃) y Nitrógeno Orgánico (N-Org)



Nitratos (N-NO₃⁻)



Nitritos (N-NO₂⁻)



Sulfuros (S^{2-})

Agregar 1 gota del reactivo S-1, 5 gotas de S-2 y S-3 en el tubo de ensayo.

Posteriormente agregar 5mL de muestra previamente filtrada, esta debe encontrarse en un intervalo de pH de 2-10.

Medir por triplicado.

Nota: Las muestras con más de 1.5 mg/L de S^{2-} deben diluirse con agua destilada.



Anexo 5



Pruebas de biodegradabilidad aerobia rápida (Prueba de disminución de COD 1992)

OECD 301-A "Prueba de disminución de COD" 1992 (Traducido por Ambriz, 1998).

Introducción

Las características de interés general con respecto a las pruebas de biodegradabilidad son discutidas en "*Procedimientos generales y preparaciones*", se sugiere su consulta antes de iniciar el trabajo experimental. Para este método en especial, la sustancia de prueba debe tener una solubilidad en agua de al menos 100 mg/L y no ser volátil. El contenido de carbono orgánico disuelto (COD) y la pureza o cantidades relativas de los principales componentes de la muestra deben de preferencia ser conocidos. La prueba es prácticamente la misma que la ISO 7827-1984. Es similar a la prueba de OECD modificada (301E) y su diferencia radica en que permite el uso de densidades microbianas más altas.

Fundamento de la prueba

Un volumen determinado de medio mineral preinoculado, conteniendo una concentración conocida de la sustancia de prueba (entre 10 y 60 mg COD/L) como única fuente de carbono orgánico es mantenida con aireación constante en la oscuridad o con luz difusa a 22 +/-2 °C. El curso de la degradación es monitoreado por medio del análisis de la concentración de COD a intervalos frecuentes de tiempo durante un período de 28 días. El grado de biodegradación es calculado a partir de la cantidad de COD removida (corregida por medio de un blanco de inóculo utilizado como control) con respecto al porcentaje de la concentración inicialmente presente en el medio. También puede calcularse la biodegradación primaria del compuesto original por medio de análisis químicos suplementarios realizados al principio y final del período de incubación.

Descripción del método

Equipo:

- Matraces Erlenmeyer de 250 mL a 2 L, dependiendo del volumen necesario para realizar el análisis de COD. Los matraces deben ser cuidadosamente limpiados, por ejemplo con solución de ácido clorhídrico-alcohol, enjuagados y secados antes de cada prueba.
- Agitador para contener los matraces cónicos, con control automático de temperatura o a temperatura ambiente constante y con suficiente fuerza como para mantener condiciones aerobias en todos los matraces.
- Aparato de filtración con membranas adecuadas.
- Analizador de COD
- Medidor de oxígeno disuelto, para comprobar que los matraces se encuentran bajo condiciones aerobias
- Centrífuga

Agua

Debe de utilizarse agua desionizada o destilada, libre de concentraciones inhibitorias de sustancias tóxicas (ejemplo Cu^{2+}). No debe de contener más de un 10% de carbono orgánico disuelto, pues introduciría un error a la sustancia de prueba. Se requiere agua

con alta pureza para eliminar valores altos del blanco. La contaminación del agua puede ser causada por impurezas propias, por las resinas de intercambio iónico y material contaminado de bacterias y algas.

Para cada corrida de pruebas, usar un sólo lote de agua a la que previamente se le habrá determinado la concentración de COD presente.

Soluciones patrón de medio mineral

Preparar las siguientes soluciones patrón usando reactivos de grado analítico:

Solución a:

Fosfato monobásico de potasio, KH_2PO_4 8.50 g
Fosfato dibásico de potasio, K_2HPO_4 21.75 g
Fosfato dibásico de sodio dihidratado, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 33.40 g
Cloruro de amonio, NH_4Cl 0.50 g
Disolver en agua y aforar a 1 L. El pH de la solución debe ser 7.4

Solución b:

Cloruro de calcio, anhidro, CaCl_2 27.50 g
o
Cloruro de calcio dihidratado, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 36.40 g
Disolver en agua y aforar a 1 L

Solución c:

Sulfato de magnesio heptahidratado, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 22.50 g
Disolver en agua y aforar a 1 L

Solución d:

Cloruro de hierro (III) hexahidratado, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.25 g
Disolver en agua y aforar a 1 L

Nota: En caso de no querer preparar la solución inmediatamente antes de su uso, añadir una gota de HCl concentrado o 0.4 g de EDTA por litro. Si se forma un precipitado en las soluciones patrón, reemplazadas con soluciones recién preparadas.

Preparación del medio mineral

Mezclar 10 mL de solución (a) con 800 mL de agua, añadir 1 mL de solución (b), (c) y (d). Aforar a 1 L con agua.

Soluciones patrón de sustancias de prueba

Cuando la solubilidad de la sustancia de prueba excede 1 g/L, disolver 1-10 g, de sustancia de prueba o de referencia en agua y aforar a 1 L. Otra opción es preparar soluciones patrón en medio mineral o añadir la sustancia directamente al medio mineral, permitiendo su completa disolución antes de continuar con el procedimiento de montaje.

Inóculo

El inóculo puede derivarse de una gran variedad de fuentes: lodos activados, efluentes de aguas residuales, aguas superficiales, suelo o una mezcla de éstos.

Inóculo a partir de lodos activados

Colectar una muestra fresca de lodos activados, a partir de un tanque de aireación de planta de tratamiento de aguas residual es o un reactor a escala de laboratorio que trate principalmente aguas residuales domésticas. Si es necesario, remover las partículas gruesas por filtración a través de un tamiz fina y mantener el lodo bajo condiciones aerobias.

Alternativamente, después de retirar las partículas gruesas, centrifugar (por ejemplo 1100 g durante 10 minutos). Descartar el sobrenadante. El lodo debe ser lavado con medio mineral. Resuspender el lodo concentrado en medio mineral para obtener una concentración final de 3-5 g de sólidos suspendidos/L. Mantener en aireación hasta su uso.

El lodo puede ser obtenido de una planta de tratamiento convencional. Sin embargo, si fue obtenido de una planta con alta tasa de tratamiento, o si se sospecha de la presencia de inhibidores, debe ser lavado. Mezclar perfectamente el lodo y dejar sedimentar o centrifugar. Descartar el sobrenadante y resuspender el lodo lavado en el mismo volumen de medio mineral. Repetir el procedimiento hasta que se considere que el lodo está libre del exceso de sustrato o inhibidores. Después de resuspender por completo, o con el lodo sin tratar, tomar una muestra para la determinación del peso seco de los sólidos suspendidos.

Otra alternativa es homogenizar el lodo activado para obtener una concentración de 3-5 g de sólidos suspendidos/L. Tratar el lodo en una mezcladora a velocidad media durante 2 minutos. Dejar sedimentar el lodo mezclado por 30 minutos o más si se requiere, decantar el líquido que será utilizado como inóculo (10 mL/L de medio mineral).

Otras fuentes de inóculo

El inóculo puede obtenerse del efluente secundario de una planta de tratamiento o de un reactor de laboratorio que trate principalmente aguas domésticas. Colectar una muestra fresca y mantenerla bajo condiciones aerobias durante el transporte. Dejar sedimentar por 1 hora o filtrar a través de filtro de papel grueso. Guardar el sobrenadante decantado o filtrado aerobio hasta su uso. Este tipo de inóculo será utilizado en una proporción de más de 100 mL por litro de medio mineral.

Otra fuente de obtención del inóculo es el agua superficial. En este caso, colectar una muestra de agua superficial de río, lago, etcétera y mantenerla bajo condiciones aerobias hasta su uso. Si es necesario, concentrar el inóculo por filtración o centrifugación.

Preacondicionamiento del inóculo

El inóculo puede ser preacondicionado, pero no preadaptado a la sustancia de prueba. El preacondicionamiento consiste en mantener en aireación el lodo activado (en medio mineral) o el efluente secundario por 5-7 días a la temperatura de prueba. El preacondicionamiento en ocasiones provee de precisión al método de prueba,

disminuyendo el valor del blanco.

Preparación de matraces

A modo de ejemplo, tomar 800 mL de medio mineral y colocarlos en matraces de 2 litros, añadir el volumen suficiente de solución patrón de la sustancia de prueba y de referencia, según sea el caso, para obtener una concentración equivalente entre 10 y 60 mg COD/L. Registrar el pH, ajustar el valor a 7.4. Inocular los matraces con el lodo activado u otra fuente de inóculo para obtener una concentración final no mayor de 30 mg sólidos suspendidos totales/L. Preparar también controles del inóculo en el medio mineral pero sin la sustancia de referencia.

De ser necesario, utilizar un matraz para verificar el posible efecto inhibitorio de la sustancia de prueba por medio de la inoculación de una solución conteniendo concentraciones comparables de la sustancia de prueba y de referencia en el medio mineral.

De igual manera, si se requiere verificar la degradación abiótica de la sustancia de prueba, utilizar un matraz conteniendo una solución estéril sin inóculo. Dicha solución se esteriliza a través de filtración por membrana (0.2-0.45 μm) o mediante la adición de una sustancia tóxica con la concentración apropiada. Si se utiliza la filtración a través de membrana, tomar las l muestras asépticamente para mantener condiciones de esterilidad.

Adicionalmente, si se sospecha que la sustancia de prueba puede ser adsorbida en vidrio, lodo, etc., de acuerdo a los resultados obtenidos previamente, se debe incluir un matraz que contenga solución de sustancia de prueba, el inóculo y un agente esterilizante.

Aforar todos los volúmenes a 1 L con medio mineral y mezclar perfectamente. Tomar una muestra de cada matraz para determinar la concentración inicial de COD por duplicado. Tapar los matraces con papel aluminio, de manera que se permita el libre intercambio de aire entre el matraz y la atmósfera circundante. Finalmente, colocar los matraces en la incubadora con agitación e iniciar la prueba.

Distribución de los matraces

En una corrida típica, se utilizan los siguientes matraces:

- Matraz 1 y 2 que contiene la sustancia de prueba y el inóculo (suspensión de prueba, una sola dilución)
- Matraz 3 y 4 que solamente contiene inóculo y medio mineral (blanco del inóculo).
- Matraz 5 que contiene el compuesto de referencia y el inóculo (control del procedimiento); y cuando sea necesario también incluir:
 - Matraz 6 que contiene la sustancia de prueba y el agente esterilizante (control de degradación abiótico estéril).
 - Matraz 7 que contiene la sustancia de prueba, el inóculo y el agente esterilizante (control de adsorción).
 - Matraz 8 que contiene la sustancia de prueba, el compuesto de referencia y el inóculo (control de toxicidad).

Procedimiento

Cuantificación de COD

A lo largo del período de prueba, determinar las concentraciones de COD de las muestras en cada matraz por duplicado a intervalos de tiempo conocidos. Es obligatorio cuantificar la concentración de COD en la suspensión de prueba y el blanco del inóculo al mismo tiempo. Se recomienda monitorear la concentración de COD en los demás matraces. Sin embargo, esto no siempre es posible.

Muestreo

Tomar una muestra compuesta por el volumen mínimo de la suspensión de prueba necesaria para cada determinación de COD. Antes de realizar el muestreo eliminar cualquier pérdida por evaporación en los matraces, mediante adición de agua en la cantidad necesaria para recuperar el volumen anterior 16. Mezclar perfectamente el medio de cultivo, para que el material adherido a la pared del matraz sea redissuelto o resuspendido. Filtrar a través de membrana o centrifugar la muestra inmediatamente después de ser tomada. Analizar el filtrado o centrifugado el mismo día, de otra manera almacenar a 2-4 °C por un máximo de 48 h o a -18°C para periodos más largos.

Frecuencia de muestreo

Asegurar que un número suficiente de muestras sean tomadas para permitir valorar el porcentaje de remoción del periodo de 10 días a ser valorado. El nivel de aceptación para las pruebas de biodegradabilidad rápida aerobia es de 70% de remoción de COD, este debe ser alcanzado en un periodo de 10 días dentro de los 28 días que dura la prueba. El periodo de 10 días inicia cuando el grado de biodegradación ha alcanzado un 10% de COD y debe terminar antes del día 28 de la prueba. No se proponen tiempos de muestreo específicos. Si los análisis son llevados a cabo el día del muestreo, programar la siguiente considerando los resultados del mismo. Si son preservadas, tomar muestras diariamente o cada 2 días. Analizar primero las últimas muestras (28 días), y por selección de muestras apropiadas, es posible obtener una buena descripción de la curva de biodegradación con relativamente pocas determinaciones. Por supuesto, si las últimas muestras (28 días) no muestran degradación, el experimento se da por terminado.

Datos y reporte

Los datos obtenidos deberán ser organizados en una hoja de datos.

El porcentaje de degradación (D_t) correspondiente a cada tiempo de muestreo, puede ser obtenido a través las determinaciones por duplicado de COD en cada matraz con sustancia de prueba y registrando el valor promedio para verificar la validez de la prueba. El cálculo es realizado aplicando la siguiente ecuación:

$$D_t = \frac{1 - C_t - C_{bl(t)}}{C_0 - C_{bl(0)}} \times 100$$

donde:

D_t = % de degradación al tiempo t,

C_0 = concentración inicial promedio de COD en el medio de cultivo inoculado conteniendo la sustancia de prueba (mg COD/L),

C_t = concentración promedio de COD en el medio de cultivo inoculado conteniendo la sustancia de prueba al tiempo t (mg COD/L),

$C_{bl(0)}$ = concentración inicial promedio de COD en el blanco inoculado en el medio mineral

(mgCOD/L),

$C_{bl(t)}$ = concentración promedio en el blanco inoculado en el medio mineral al tiempo t (mgCOD/L).

Todas las concentraciones son determinadas experimentalmente. Si la prueba ha cumplido con los criterios de validez, construir una gráfica para seguir el curso de la biodegradación, utilizando los valores promedio los matraces con la sustancia de prueba. Calcular y reportar el porcentaje de remoción alcanzado en la meseta, al final de la prueba y/o en el periodo de diez días según sea apropiado.

Cuando estén disponibles datos de análisis químicos específicos, calcular la biodegradabilidad primaria. Para ello aplicar la siguiente fórmula:

$$D_t = \frac{S_b - S_a}{S_b} \times 100$$

donde:

D_t = % de degradación primaria al tiempo t, normalmente 28 días,

S_a = Cantidad residual de la sustancia química en el medio incubado al final de la prueba (mg),

S_b = Cantidad residual de la sustancia química en el control de degradación abiótico al final de la prueba (mg).

Cuando se incluye un control de degradación abiótico estéril, calcular el porcentaje de degradación abiótica a partir de:

$$\% \text{ de degradación} = \frac{C_{s(0)} - C_{s(t)}}{C_{s(0)}} \times 100$$

donde:

$C_{s(0)}$ = Concentración de COD en el control estéril al día cero,

$C_{s(t)}$ = Concentración de COD en el control estéril al día t.

Validez de la prueba

La prueba se considera como válida si la diferencia de los valores por duplicado de remoción de la sustancia química en la meseta, al final de la prueba o durante el período de 10 días es menor que 20% y si el porcentaje de degradación del compuesto de referencia ha alcanzado el nivel de aprobación a los 14 días. Si cualquiera de estas condiciones no es alcanzada, la prueba debe ser repetida. Debido a lo estricto de los métodos, los valores bajos no necesariamente significan que la sustancia de prueba no sea biodegradable a condiciones ambientales, pero indica que se requerirán otras determinaciones para establecer la biodegradabilidad de la misma.

Si en el control de toxicidad, que contiene la sustancia de prueba y el compuesto de referencia, se alcanza menos de 35% de degradación cuantificada como disminución de COD en 14 días, se puede considerar que la sustancia de prueba presenta un efecto inhibitorio. La corrida deberá ser repetida, utilizando concentraciones más bajas de la sustancia de prueba (si esto no afecta la precisión en la determinación de COD) y/o una mayor concentración de inóculo, pero no mayor de 30 mg sólidos/L.

- **Tiempo lag:** En casi todas las curvas de degradación puede ser observado. Se define normalmente como el tiempo desde la inoculación hasta que el porcentaje

radación ha alcanzado al menos un 10% de remoción del contenido inicial de COD. El tiempo lag es altamente variable y poco reproducible. Se expresa en días.

- **Fase de degradación:** Se define como el intervalo de tiempo entre el final de la fase lag hasta que se alcanza aproximadamente un 90% de nivel máximo de degradación. Se expresa en días.
- **Período de 10 días:** Los 10 días posteriores a que se ha alcanzado un 10% de degradación.



Anexo 6



Cálculo de las dosis de Fe²⁺ y de H₂O₂ para el reactivo Fenton.**i Dosis de Fe²⁺**

Se calcularon las diferentes concentraciones del Fe²⁺ de la siguiente manera, se partió de la sal de FeSO₄.7H₂O cuyo peso molecular es 278.02 g/mol y la cantidad de hierro presente en la formula molecular es de 55.8g/mol por lo que:

$$\frac{X \text{ g } Fe_2SO_4}{X \text{ L}} * \frac{55.8 \text{ g } Fe}{278.02 \text{ } Fe_2SO_4} = X \text{ g } \frac{Fe^{2+}}{L}$$

Ejemplo para 1000 mg/L ó 1g/L

$$X \text{ g } Fe_2SO_4 = 1 \text{ g } \frac{Fe^{2+}}{L} \frac{278.02 \text{ } Fe_2SO_4}{55.8 \text{ g } Fe^{2+}} * 1L = 4.9 \text{ g } / L$$

Se pesa 4.9 g y ase agregan a 1L de agua a tratar para obtener una concentración de 1000mg/L de Fe²⁺ en solución

ii Dosis de H₂O₂

Se partió de que el reactivo a utilizar tiene las siguientes características:

Densidad de 1.11g/L y una concentración de 30% en peso

Se hizo una dilución de X mL de H₂O₂ al 30% para calcular la concentración del reactivo

$$X \text{ mL } H_2O_2 * 0.3\% * \frac{1110 \text{ mg}}{\text{mL } H_2O_2} = X \frac{\text{mg } H_2O_2}{L_{sol}}$$

Ejemplo para 1000 mg/L H₂O₂

$$X \text{ mL } H_2O_2 = 1000 \frac{\text{mg } H_2O_2}{L_{sol} * 0.3\% * 1110 \text{ mg } H_2O_2} = \frac{3.00 \text{ mL } H_2O_2}{L} =$$

Se miden 3 mililitros y se agregan a 1 litro de agua a tratar



Referencias



Referencias

1. ABEDINZADEGAN A. (2001). Improve contaminant control in amine systems, *Hydrocarbon Processing*, Vol. 80, (10), pp. 102C-102I.
2. ALCÁNTAR F. Y NAKAZAWA A. (2007). Pruebas biológicas por lotes para la degradación de aminas gastadas provenientes de refinerías. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.
3. ÁLVAREZ R., CARDARILLI R., OTALORA L., CLAVÉ J. Y CASAS G., (2002). Intervención e inspección de torre despojadora de CO₂ (stripping) en planta de tratamiento de aminas Jornadas Sobre Operación y Mantenimiento de Plantas de Aminas. Tartagal Salta Argentina, abril 2002.
4. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 19 ed., New York, 1995.
5. ARCAND R. L. and ARCHIBAL F.S., (1998). Ozonation as a treatment for mechanical and chemical pulm mill effluents, *Ozone Sci. Eng.*, Vol.18, pp. 363-384.
6. BALCIOGLUI. A. and ÖTKER M., (2003). Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes, *Chemosphere*, Vol. 50, pp. 85-95.
7. BARBUSIŃSKI K., (2004). The use of Fenton's reagent for the treatment of maleic anhydride process concentrated wastewaters *Przemysl Chemiczny*, Vol. 83 (6), pp. 285-290.
8. BELTRÁN FERNANDO J., (2004). Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems. Ed. Lewis publishers.
9. BOX G. E. P. and WILSON K. G., (1951). On the experimental attainment of optimum conditions, *Journal of the Royal Statistical Society*, Vol. 13, pp. 1-45.
10. BUFFLE M.O. and VON GUNTEN U., (2006). Phenols and amine induced HO[•] generation during the initial phase of natural water ozonation, *Environmental science & technology* Vol. Vol. 40, no9, pp. 3057-3063.
11. CARINI D., VON GUNTEN, U., DUNN, I. J. and MORBIDELLI M. (2001). Ozonation as pre treatment step for the biological batch degradation of industrial wastewater containing 3 methyl-pyridine, *Ozone Sci. Eng.*, Vol. 23, pp. 189-198.
12. CASERO I., SICILIA D., RUBIO S. AND PÉREZ-BENDITO D., (1997). Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent *Water Research* Vol. 31, Issue 8, pp. 1985-1995.
13. CHAMARRO E. M., ESPULGAS S., (2001). Use of Fenton reagent to improve Organic Chemical Biodegradabilidad. *Water research* Vol. 35, N° 4, pp 1047-1051.
14. CHOUDARY B. M., VENKAT R. C. H., VEDA P. B., BHARATHI B. and LAKSHMI K. M., (2004). Oxidation of secondary and tertiary amines by a solid base catalyst *Journal of Molecular Catalysis A*. Vol. 217 81–85.
15. CONTRERAS S., PIATKOWSKA J., RODRÍGUEZ M., SANS C., and ESPLUGAS S., (2005). Biodegradability Improvement of Aqueous 2,4 Dichlorophenol And Nitrobenzene Solutions By Means of Single Ozonation *Ozone Science & Engineering*, Vol. 27, 381 – 387.
16. CONTRERAS S., RODRIGUEZ M., AL MOMANI F., SANS C. and ESPLUGAS S., (2003). Contribution of the ozonation pre-treatment to the biodegradation of aqueous solutions of 2,4-dichlorophenol, *Water Research*, Vol. 37.

-
17. CORNELL J. A., (1984). How to apply Response Surface Methodology, American Society for Quality Control, Milwaukee, WI.
 18. DU Y., MINGHUA Z. and LEI L., (2007). Kinetic model of 4-CP degradation by Fenton/O₂ system, water Research, Vol. 41 pp.1121-1133
 19. DURÁN M. A., GONZÁLEZ L. E., DURÁN DE BAZÚA C., MALPICA J., RAMÍREZ Z. R.M. (2003). Fenton's reagent and coagulation - flocculation as pretreatments of combined wastewater for reuse. Water Science and Technology, Vol. 47, No. 11, pp 145- 151.
 20. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), (1996) Hazardous Waste Minimization and Management Environmental Protection Emergency, Waste Minimization for Selected Residuals in the Petroleum Refining Industry. December 1996..
 21. FIGUEROA P. G. (2003). Optimización de una superficie de respuesta utilizando JMP IN, Departamento de Matemáticas Universidad de Sonora, Mosaicos Matemáticos No. 11.
 22. GARCÍA M. V. (2006). Wet oxidation processes for water pollution remediation. Tesis doctoral, Facultad de Química, Universidad de Barcelona, España.
 23. GUTIÉRREZ H., DE LA VARA S. R. (2004) Análisis y diseño de experimentos, Ed Mc Graw-Hill Interamericana.
 24. HAMMEL K., KALYANARAMAN B., and KENT, T. 1986. Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons and dibenzo (p)- dioxins by Phanerochaete chrysosporium Ligninase. Journal of biological chemistry. Vol. 261. pp.16948-16952.
 25. HOIGNE, J, BADER H., HAAG W. R. AND STAEHELIN J., (1985). Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. Inorganic compounds and radicals, Water Research Vol. 19, no. 8, pp. 993-1004.
 26. IKEHATA K., GAMAL M. and DIN E. L. (2004). Degradation of Recalcitrant Surfactants in Wastewater by Ozonation and Advanced Oxidation Processes, A Review Ozone Science & Engineering, Vol. 26, pp. 327 – 343.
 27. IOMMI M., (2002). Control analítico de una planta de aminas y su relación con las variables operativas. Primeras Jornadas Sobre Operación y Mantenimiento de Plantas de Aminas, Tartagal Salta Argentina, abril 2002.
 28. KISHORE K. DEY G. and MUKHERJEE. T., (2005), OH radical reactions with ethanolamines: Formation of reducing as well as oxidizing radicals Res.Chem.Intermed., Vol. 31, No. 9, pp. 857-844.
 29. KOS, L and PERKOWSKI J. (1999). Application of ozone and hydrogen peroxide in textile wastewater treatment, Fibers and textiles in Western Europe, April-June, pp.61-64.
 30. LANGLAIS B., RECKHOW D. and BRINK D., (1991). Ozone in Water Treatment: Application and Engineering , Cooperative Research Report AWWA Research Foundation, CRC Press, Paris, France, p. 569
 31. LARSON R., and WEBER E. J. (1994). Reaction mechanisms in environmental organic chemistry. Ed. Lewis publishers.
 32. LAZCANO-ARRIOLA L. M., ORTIZ-RAMÍREZ J. A., RAMÍREZ-ZAMORA R. M., DURÁN-MORENO A. (2003) Evaluación de la biodegradabilidad de diferentes aguas residuales pretratadas con el método de Fenton. XIV Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ambiental del 12 al 14 de Mayo de 2004, en Mazatlán, Sinaloa.
-

-
33. LEDAKOWICZ, S. and SOLECKA, M. (2001) Influence of ozone and advanced oxidation processes on biological treatment of textile wastewater, *Ozone Sci. Eng.*, Vol.23, pp. 327-332.
 34. LIN. C., TSAI T., LIU J.-C. and CHEN, M.C. (2001), Enhanced biodegradation of petrochemical wastewater using Ozonation and BAC advanced treatment system, *Water Res.*, 35, pp.699-704.
 35. LITTER M. I. (2005). *Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares. Curso solar safe water* Posibilidades de las nuevas tecnologías para la provisión de agua segura. Puerto Iguazú, Misiones, Argentina, 14 y 15 de octubre del 2005.
 36. MARA T. S. CARLOS S. (2000), *Wet Air Oxidation of Refinery Spent Caustic: A Refinery Case Study*. Technical Report No. 427, Refinaria de Petroleos de Manginhos, Rio de Janeiro, Brazil.
 37. MARBÁN C. D. A. (2006), *Degradación de alcanolaminas utilizadas en los procesos de desulfuración de gas natural*. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.
 38. MARTÍNEZ G. A. (2002). *Pretratamiento Fenton para la remoción de fenoles y DQO de sosas gastadas de refinería* Tesis Maestría UNAM facultad de ingeniería.
 39. MEZZANOTTE V., CANZIANI R., SARDI E. and SPADA L. (2005), Removal of Pesticides by a Combined Ozonation/Attached Biomass Process Sequence *Ozone: Science & Engineering*, Vol. 27, pp.327 – 331.
 40. MIJAYLOVA N. P., MOELLER C. G. and JUÁREZ H. M., (2003), Alternative Treatment Strategy for Tannery Water Reuse and Material Recovery, *Water science and Technology*, Vol. 50(2),pp 121-130.
 41. MILLÁN H. S. E. (2005). *Oxidación de tensoactivos aniónicos en agua residual utilizando el reactivo de Fenton*. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental, Facultad de Química, UNAM.
 42. MONTGOMERY D. C., (2002). *Diseño y Análisis de Experimentos*, Editorial Limusa, Segunda Edición.
 43. MONTGOMERY, H.A.C., (1967). The determination of biochemical oxygen demand by respirometric methods. *Water Research.*, Vol.1 pp. 632-640.
 44. OLMOS A. (2004) *Physicochemical Characterization of Spent Caustic from the OXIMER Process and Sour Waters from Mexican Oil Refineries*. American Chemical Society. No. 18, p. 302-304.
 45. ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT, (1992), *Guidelines for the Testing of Chemicals / Section 3: Degradation and Accumulation Test No. 301: Ready Biodegradability*.
 46. PACHECO H. (2002). *Formación de espumas en plantas de aminas*, Primeras Jornadas Sobre Operación y Mantenimiento de Plantas de Aminas, Tartagal Salta Argentina, abril 2002.
 47. PÉREZ-MOYA M., GRAELLS M., DEL VALLE L. J., CENTELLES E. and MANSILLA D. H. (2007), Fenton and photo-Fenton degradation of 2-chlorophenol, *Multivariate analysis and toxicity monitoring*, *Catalysis Today* Vol.124.
 48. POZNYAK T. and VIVERO J., (2005). Degradation of Aqueous Phenol and Chlorinated Phenols by Ozone. *Ozone: Science & Engineering*, 2, 447 – 458.
 49. PRASAD, J., TARDIO J., AKOLEKAR D. B., BHARGAVA S. K. and GROCOTT S. C. (2004) *Catalytic Wet Oxidation of Stripped Sour Water from an Oil-Shale Refining Process*. *Industrial and Engineering Chemistry Research* Vol. 43 No.20, pp. 6363-6368.
-

-
50. PREIS S., KAMENEV S., KALLAS J. and MUNTER R. (1995), Advanced oxidation processes against phenolic compounds in waste water treatment. *Ozone Sci. Eng.*, Vol. 17, pp. 399- 418.
 51. RADESTKI C.M., ROSA S M.C., ROSA E. V .C., DE SOUZA SIERRA M.M. and SIMIONATTO E. L., (2002). Ozonation of textile wastewater, physico-chemical and phytotoxic aspects, *Environ. Technol.*, Vol. 46, pp. 121-125.
 52. RODRÍGUEZ A., LETÓN P., ROSAL R., DORADO M., VILLAR S. and SANZ J. (2006). Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Informe de vigilancia tecnológica, Dirección General de Universidades e Investigación España, Universidad de Barcelona.
 53. RUBILAR O, DIEZ M. C. and GIANFREDA L., 2008, Transformation of Chlorinated Phenolic Compounds by White Rot Fungi *Environmental Science and Technology*, Vol.38 pp. 227–268.
 54. SÁNCHEZ M., GOROSITO C., ABADIE C. and MARCANTONI E., (2002). Programa de paro de plantas de aminas. Primeras Jornadas Sobre Operación y Mantenimiento de Plantas de Aminas, Tartagal Salta Argentina, abril 2002.
 55. SHIH-HSIUNG S. and HUNG-SHAN W. (2000). Treatment of olefin plant spent caustic by combination of neutralization and Fenton reaction, *Water Research*. Vol. 35, No. 8, pp 2017–2021.
 56. SIGGE G. O., (2001). Use of ozone and hydrogen peroxide in the post-treatment of USAB treated alkaline fruit cannery effluent, *Water Sci. Technol.*, Vol. 44, pp.69-74.
 57. SIMKINS S. and ALEXANDER M. (1984). Models for mineralization kinetics with the variables of substrate concentration and population density, *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol 47, pp. 1299-1306.
 58. TAKAHASHI N. and TOMOYA K. (2006). Removal of Dissolved Organic Carbon and Color from Dyeing Wastewater by Pre-ozonation and Subsequent Biological Treatment, *Ozone Science & Engineering*, Vol. 28, pp. 199-205.
 59. TAKAHASHI N., KUMAGAI T., SHIMIZU M., SUZUKI T. and OHTSUKI T., (2007). Removal of dissolved organic carbon and color from dyeing wastewater by pre-ozonation and subsequent biological treatment using test-scale plant Ozone. *Science and Engineering*, Vol. 29, pp.139-145.
 60. VAZQUEZ-RODRIGUEZ G. A. y BELTRAN-HERNANDEZ R. I., (2004). Pruebas normalizadas para la evaluación de la biodegradabilidad de sustancias químicas, *INCI*, Vol. 29, no.10, p.568-573.
 61. VÁZQUEZ-RODRÍGUEZ G., PALLUY F., GOMA G. and ROLS J. L., (1999). Procedures in ready biodegradability testing: effects of the inoculation and the monitored parameter, *Environ. Technol.* 20, pp. 301-308.
 62. VILLAFUERTE M., (2002). Factor de ensuciamiento en intercambiadores de calor, *Jornadas Sobre Operación y Mantenimiento de Plantas de Aminas*, Tartagal Salta Argentina, abril 2002.
 63. WATKINS B.D. (1997). Ozonation of swine manure wastes to control odors and reduce the concentrations of pathogens and toxic fermentation metabolites, *Ozone Sci. Eng.*, Vol.19, pp. 425-437.
 64. Wu J.J., Muruganandham M., Chang L.T., Yang J.S. and Chen S.H., (2007). Ozone-Based Advanced Oxidation Processes for the Decomposition of N-Methyl-2-Pyrrolidone in Aqueous Medium, *Ozone: Science & Engineering*, Vol. 29, pp.177 – 183.
-

Páginas Web consultadas

1. Comisión Nacional para el Ahorro de Energía
<http://www.conae.gob.mx/wb/CONAE/CONA_refinacion_petroleo>
2. Environmental Protection Agency
<http://www.epa.gov/osw/hazard/wastetypes/wasteid/petroleum/study_p1.pd...>
3. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
<<http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Pages/normasoficialesmexicanasvigentes.aspx>>
4. Organisation for Economic Co-operation and Development
<<http://www.oecdbookshop.org/oecd/display.asp?lang=en&sf1=DI&st1=5LMQCR2K7QMW#OtherThings>>
5. Merck 116205 Hoja de seguridad dietanolamina
http://www.merckchemicals.com.mx/dietanolamina/mda116205/p_uuid?WFSimpleSearch_NameOrID=dietanolamina+&PortalCatalogUUID=qfyb.s1Ob_AAAAEY_RtbyjFK&BackButtonText=search+results