



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

EVALUACIÓN DE BIODISPERSANTES DE AZUFRE EN LA REGENERACIÓN DE CATALIZADORES GASTADOS

TRABAJO DE TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

AIDE MARISOL CARMONA RODRÍGUEZ

ASESOR: DR. JORGE ARTURO ABURTO ANELL

2012

DEDICADA A:

MIS AMADOS PADRES:

Porque siempre han estado a mi lado y me han brindado su apoyo incondicionalmente, porque han tenido fe en mi y han sido mi mayor inspiración. Y por dejarme mis estudios como la mejor herencia.

LOS AMO

MIS QUERIDOS HERMANOS:

Porque a su lado he aprendido las lecciones de la vida y porque siempre han estado junto a mí en esta hermosa aventura llamada vida.

GRACIAS

MI HIJA LUZ XIMENA:

Porque con tu llegada a mi vida, me obsequiaste la mayor felicidad y a tu lado Dios me dio la lección más grande de la vida, porque me demostró que un ser tan pequeño y frágil puede ser más fuerte e inquebrantable.

TE AMO MI PEQUEÑA GUERRERA

MI ASESOR DR. JORGE A. ABURTO ANELL

Aprender, querer avanzar siempre un poco más...

Podemos hacerlo solos, pero la mayoría de las veces necesitamos de una guía, de alguien que nos enseñe a descubrir y a valorar los secretos de sabiduría que encierra el camino; y usted lo hizo excelente.

FUE UN PLACER HABER SIDO SU ALUMNA.

ÍNDICE

OBJETIVOS	5
HIPÓTESIS	5
RESUMEN	7
INTRODUCCIÓN	9
Capítulo 1.	
ANTECEDENTES	12-33
Procesos de eliminación de ácido sulfhídrico (H ₂ S)	
<i>Proceso Claus</i>	12-14
<i>Proceso Súper Claus</i>	15
Regeneración de catalizadores gastados	
<i>Procesos fisicoquímicos</i>	18-19
<i>Procesos Biológicos</i>	20-21
Determinación de compuestos de azufre.....	23-28
Propiedades, aplicaciones y producción de biotensoactivos.....	30-33
Capítulo 2.	
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	34-48
<i>Determinación de concentración micelar crítica (CMC) de biodispersantes por tensión superficial mediante el método del anillo</i>	36-39
<i>Determinación de concentración micelar crítica (CMC) de biodispersantes mediante espectrofluorometría</i>	41-42
<i>Determinación de isothermas de adsorción de los biodispersantes sobre el catalizador</i>	44-45
<i>Determinación de la dispersión de azufre generada a partir de la aplicación de los agentes biodispersantes sobre el catalizador aplicando cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC)</i>	47-48
Capítulo 3.	
DISCUSIÓN Y RESULTADOS EXPERIMENTALES	50-62

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	64
REFERENCIAS	65-66
ANEXO I: REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA DETERMINACIÓN DE LA CMC MEDIANTE TENSIOMETRÍA	68-71
ANEXO II: REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA DETERMINACIÓN DE LA CMC MEDIANTE ESPECTROFLUOROMETRÍA	73-80

OBJETIVOS

GENERAL:

- ✚ Evaluar el uso de biodispersantes en la regeneración, reúso ó disposición de catalizadores gastados de oxido de titanio (TiO_2) envenenado con azufre, proveniente del proceso Claus.

PARTICULARES:

- ✚ Determinar experimentalmente la TS (Tensión Superficial) de los biodispersantes por medio del método del anillo.
- ✚ Determinación de CMC (Concentración Micelar Critica) de los biodispersantes mediante espectrofluorometría y a partir de la obtención de la curva experimental de TS vs concentración de biodispersante.
- ✚ Determinar de forma experimental, si la solución de biodispersantes favorece la dispersión de azufre contenido en la superficie del catalizador y en qué proporción.

HIPÓTESIS:

Mediante la evaluación de los biodispersantes, se espera reducir la cantidad de contaminantes (S^0) depositados sobre el catalizador, logrando que dichos contaminantes se desprendan de la superficie del catalizador para dispersarse en una fase acuosa biodegradable.

RESUMEN



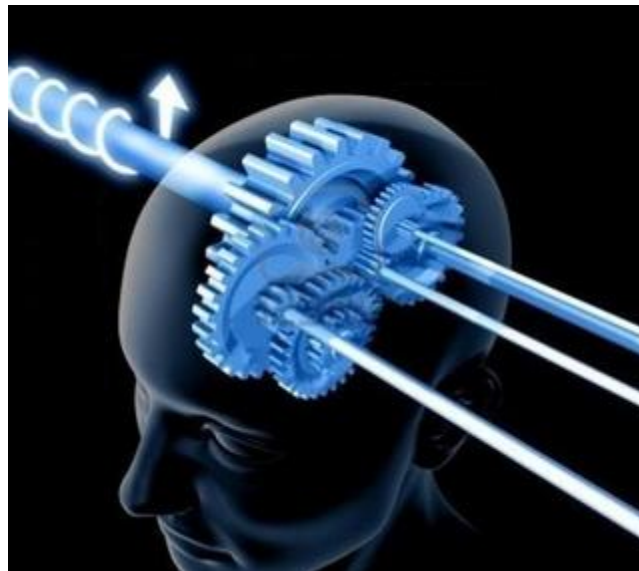
RESUMEN

Se evaluaron diferentes biodispersantes para la regeneración de catalizadores desactivados de óxido de titanio. Primeramente se caracterizaron dichos biodispersantes (denominados LS52, LS10, AH y LA), en base a su concentración micelar crítica por medio de tensiometría y espectrofluorometría, a diferentes concentraciones del biodispersante, de este modo se estableció un rango de concentración para elaborar las isotermas de adsorción.

Los resultados experimentales se ajustan al modelo de Langmuir y sus parámetros fundamentales, con la información anterior fue posible determinar la capacidad de adsorción (q_m) y la afinidad (k_m). Al evaluar estas propiedades, el biodispersante que se adsorbió en mayor cantidad al catalizador, fue el denominado (AH), además, se estableció la concentración óptima para su empleo.

Sin embargo, se desea que el biomaterial seleccionado tenga también un valor adecuado de afinidad que permite dispersar al azufre, el mejor material para ser seleccionado fueron las soluciones acuosas de LS52. Se determinó en promedio un 2% de dispersión en comparación con los diferentes candidatos a la temperatura ambiente. Finalmente si se realizan las corridas experimentales a 50°C, se logra una dispersión de azufre del 11.29% como máximo.

INTRODUCCIÓN



INTRODUCCIÓN:

Es trascendente tener en cuenta la importancia que representan los catalizadores en un sistema reaccionante, ya que pueden dar lugar a la aparición de nuevas formas de reacción que en su ausencia serían difíciles o totalmente imposibles de generar.

En virtud de que el empleo de los catalizadores se ha incrementado año con año y por ende los desechos de los mismos, la regeneración de catalizadores, es un problema actual, en base a los principios del desarrollo sustentable, se pretende regenerar reutilizar o disponer el catalizador (bióxido de titanio en particular).

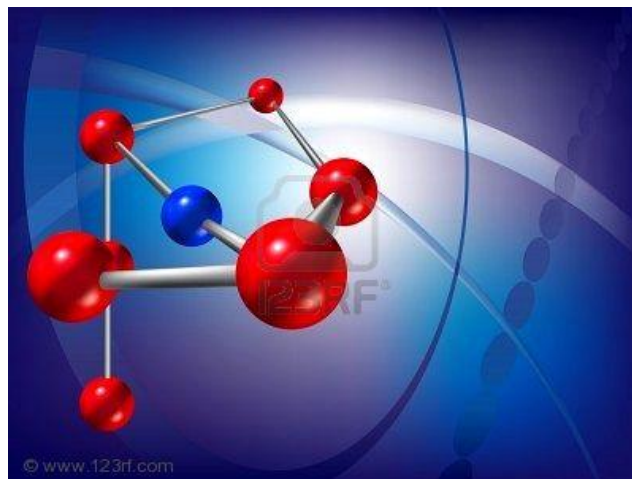
Por otra parte los tensoactivos son moléculas anfifílicas que reducen la tensión superficial. Estos materiales son obtenidos a partir de síntesis química o biológica, estos últimos presentan ventajas como baja toxicidad además de ser biodegradables y compatibles con el medio ambiente. Además, la presencia de biodispersantes en un medio acuoso incrementa la solubilidad en agua y disponibilidad de compuestos orgánicos, siendo ésta una de sus principales propiedades para su aplicación en el área de la biotecnología ambiental para la remoción y biodegradación de contaminantes (bioremediación) y en aplicaciones industriales (emulsificadores y desemulsificadores).

Se les denomina biotensoactivos ya que provienen de la naturaleza; ya sea de la corteza de árboles, plantas, etc. hasta su producción por medio de bacterias.

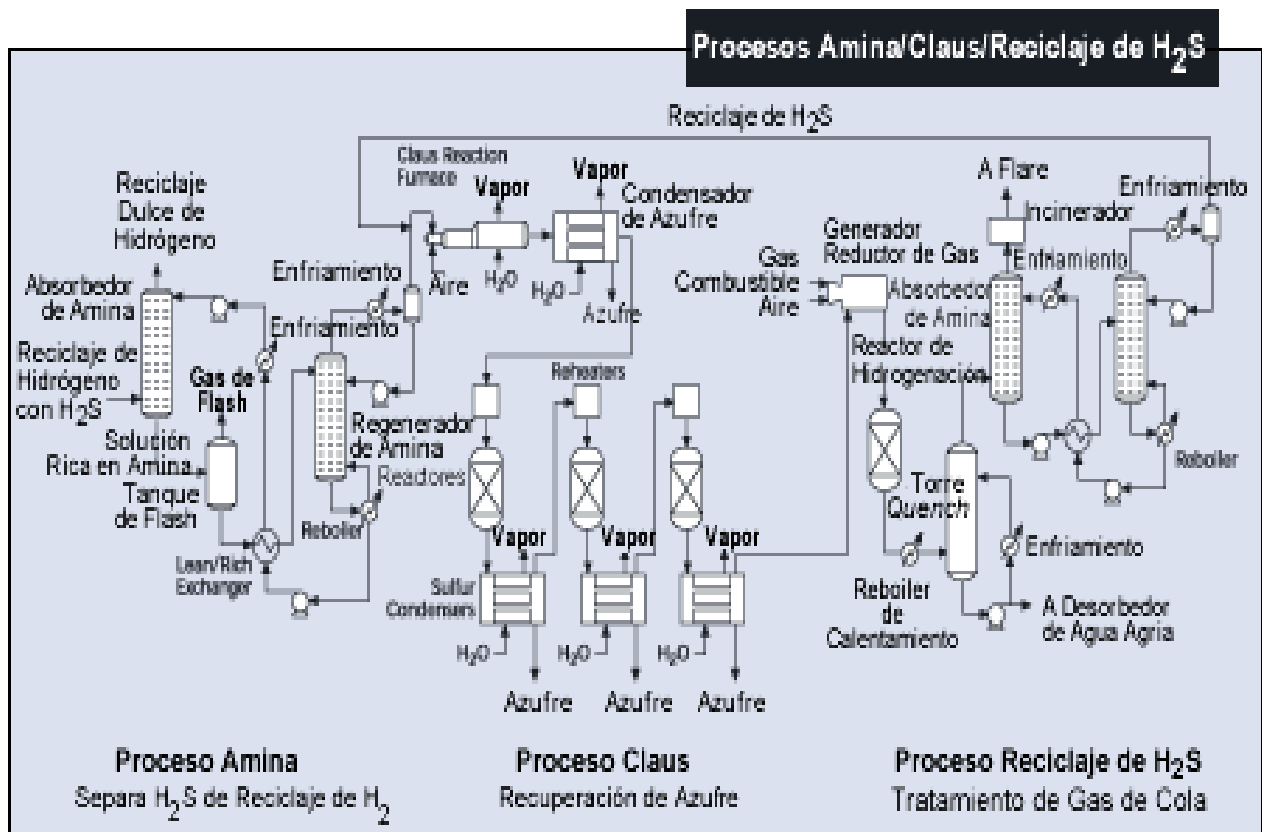
Debido a las propiedades que caracterizan a los biotensoactivos, en este trabajo se emplean estos materiales en solución acuosa para la regeneración del catalizador óxido de titanio envenenado con azufre; el objetivo, es dispersar las especies de azufre contenidas en la superficie del mismo catalizador.

Capítulo 1

ANTECEDENTES



I. PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE ÁCIDO SULFHÍDRICO (H₂S)



1.1 PROCESO CLAUS

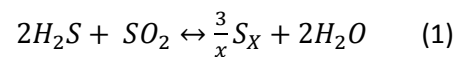
El ácido sulfhídrico es un subproducto de la industria del gas natural y refinación de aceites crudos de alto contenido en azufre. El proceso Claus es comúnmente empleado para eliminar el ácido sulfhídrico mediante una conversión del mismo a azufre elemental.

En el proceso Claus se recupera normalmente de 95 a 97% de ácido sulfhídrico de la corriente de alimentación, el cual es transformado en azufre elemental.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

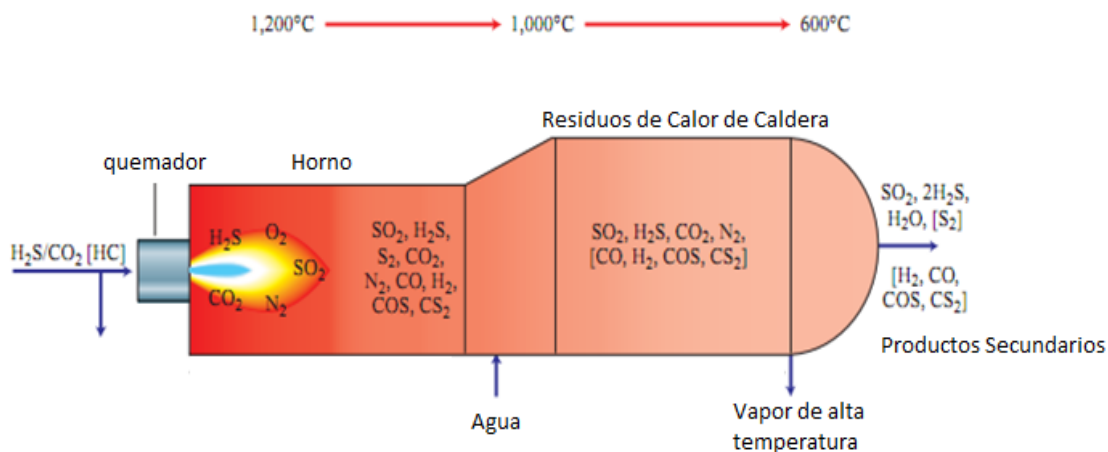
El proceso Claus se divide en dos etapas: una térmica y otra denominada catalítica. Esta última etapa suele subdividirse dos etapas catalíticas.

La base fundamental del proceso es la conocida reacción Claus:

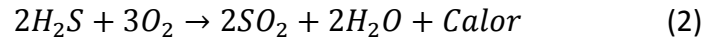


Esta es una reacción endotérmica reversible (1), que ocurre tanto en la etapa térmica como en la catalítica.

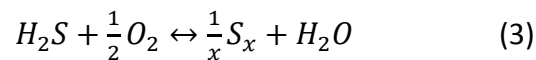
ETAPA TÉRMICA



En la etapa térmica se obtiene el SO₂ (dióxido de azufre) necesario para la reacción Claus, por lo que se requiere quemar un tercio de H₂S (ácido sulfhídrico) en un horno a altas temperaturas (600 a 1200°C) y a una presión de 70 kPa empleando aire de acuerdo a la siguiente reacción:



Esta combustión genera una gran cantidad de calor, el cual es recuperado en forma de vapor en la sección WHB (residuos de calor de la caldera) del horno; aunque la recuperación de azufre se inicia en esta primera etapa, no es posible para una planta Claus transformar todos los compuestos de azufre a azufre elemental debido a que la reacción general (3) representa un equilibrio.



La corriente que sale del horno se alimenta a un condensador donde se separa el azufre del resto de los componentes de la corriente, dicho azufre se condensa y es enviado a un tanque contenedor de azufre, mientras que el resto de los gases son enviados hacia la segunda etapa del proceso denominada catalítica.

ETAPA CATALÍTICA

La etapa catalítica cuenta con dos reactores de lecho fijo conectados en serie los cuales operan a temperaturas que van desde 200 hasta 315°C.

Ambos reactores son alimentados con la corriente que proviene de la etapa térmica, la cual está compuesta de H₂S (Ácido sulfhídrico), SO₂ (Dióxido de azufre), H₂O (Agua) y pequeñas trazas de CS₂ (Disulfuro de carbono), CO (Monóxido de carbono), COS (Sulfuro de Carbonilo) e H₂ (Hidrógeno).

El primer reactor (R-1) cuenta con un catalizador de TiO₂ (Dióxido de titanio) y el segundo reactor (R-2) está empacado con un catalizador de Al₂O₃ (Alúmina), ambos catalizadores favorecen a la reacción Claus (1), así como la hidrólisis de CS₂, en el caso del catalizador de dióxido de titanio y la hidrólisis de COS la cual es favorecida por el catalizador de alúmina; a la salida de cada reactor se cuenta con un condensador donde es enfriado el azufre hasta su punto de rocío y es enviado a un tanque almacenador de azufre, mientras el resto de los componentes gaseosos, denominados gases de cola son enviados a un quemador.

La eficiencia de conversión de ácido sulfhídrico a azufre elemental va de 94 a 95%, sin embargo dicha eficiencia puede incrementarse con la adición de otro reactor en la etapa catalítica del proceso, lo cual depende de las posibilidades y requerimientos de la planta. Para favorecer aun más el proceso es importante mantener las condiciones de temperatura estables ya que los aumentos de temperatura reducen la oxidación de ácido sulfhídrico a un 75%.

A continuación se muestra la ilustración que representa el proceso Claus convencional.

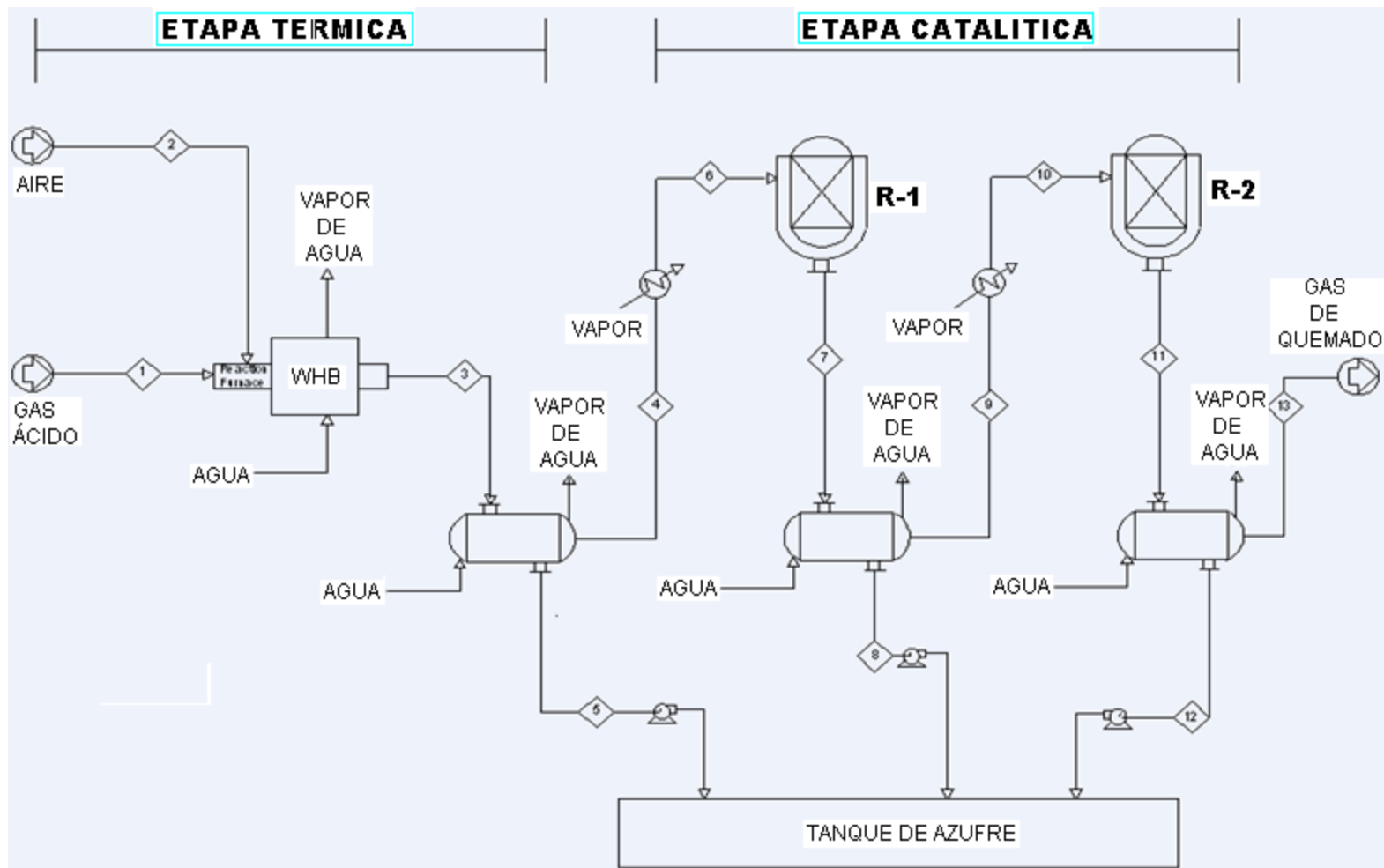


FIG.1 PROCESO CLAU CONVENCIONAL

I.II PROCESO SÚPER CLAUS

El proceso Súper Claus es uno de los métodos más empleados hoy en día para la eliminación de H_2S en la industria petroquímica.

Al igual que el proceso Claus, este proceso cuenta con una etapa térmica y una etapa catalítica, esta última etapa presenta una modificación ya que a diferencia del proceso Claus convencional, el proceso Súper Claus cuenta con tres reactores (Figura 2).

Los dos primeros reactores (R-1 y R-2) trabajan bajo el mismo fundamento que el proceso Claus, en el tercer reactor (R-3) se realiza una oxidación selectiva de H_2S el cual es empacado con catalizador a base de óxidos metálicos activos; el ácido sulfhídrico es transformado a azufre elemental con baja formación de SO_2 . La eficiencia de la oxidación selectiva es superior al 85% logrando así un 99% de recuperación de azufre (sin hidrogenación) y 99.4% (con hidrogenación).

La calidad del azufre recuperado es tal que se utiliza como materia prima para otros procesos, ya que la pureza del azufre recuperado es de 99.9%.

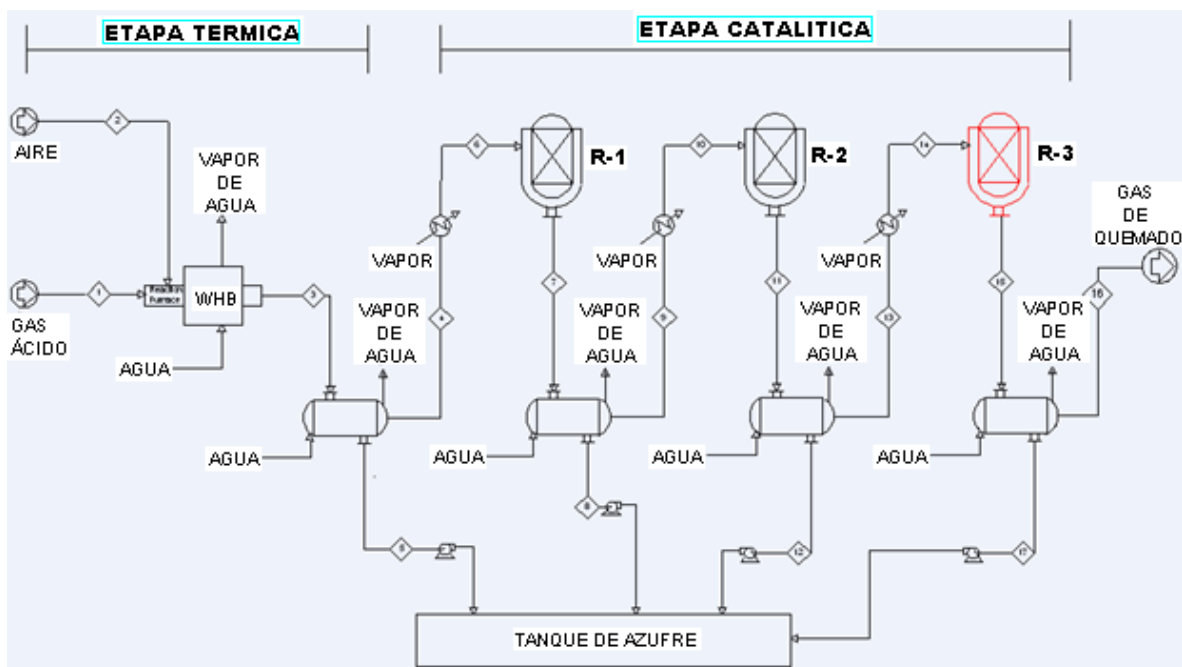


Fig. 2 Proceso Súper Claus

II. REGENERACIÓN DE CATALIZADORES GASTADOS



En la industria de producción y refinación del petróleo así como en un sin número de industrias químicas son comúnmente empleados procesos catalíticos, debido a la necesidad de los mismos es posible la existencia de una inmensa variedad de catalizadores.

Los catalizadores son fundamentales para dar lugar a los sistemas reaccionantes, sin embargo, sufren cambios en actividad y selectividad debido a los diferentes agentes contaminantes que se depositan sobre ellos a lo largo de los diferentes procesos en los cuales son empleados así como a diversos fenómenos que generen dicha desactivación, esto puede ocurrir en meses o años dependiendo del tipo de catalizador y el proceso en el cual se emplea.

Una vez que la actividad y la selectividad del catalizador han disminuido se recurre a la regeneración del mismo, la cual depende del mecanismo que haya causado la desactivación. La gran mayoría de los casos de desactivación de catalizador son generados por dos principales fenómenos:

- Envenenamiento
- Sinterización

El *envenenamiento* es considerado como la quimiadsorción de sustancias denominadas venenos, los cuales al entrar en contacto con el catalizador bloquean el centro activo ocasionando la desactivación del mismo. Sin embargo, cabe resaltar que muchos casos de envenenamiento son irreversibles por lo que hay que sustituir el catalizador.

La *sinterización* es un proceso de degradación térmica que ocurre a temperaturas por arriba de 500°C, la cual es favorecida en presencia de agua generando así la desactivación del catalizador por disminución de área específica debido a la deposición de cristales sobre el mismo. Ya que la gran mayoría de los casos de desactivación térmica por sinterización son irreversibles, es importante controlar las condiciones de operación donde se emplea el catalizador para evitar que esta se produzca.

La regeneración de catalizadores en particular se ha llevado a cabo en su mayoría empleando procesos fisicoquímicos, sin embargo, hoy en día se ha incursionado en los procedimientos biológicos generando así tecnología más limpia.

II.1 PROCESOS FISICOQUIMICOS

Para la regeneración de catalizadores, se encuentran en su gran mayoría procesos fisicoquímicos dentro de los cuales comprenden principalmente etapas térmicas; aunque la base fundamental de estos procesos sea un incremento de temperatura para incinerar los contaminantes que se encuentran depositados sobre el catalizador desactivado, el método puede llegar a variar ya sea en temperatura, en la solución que se esté empleando para el mojado del catalizador o la corriente gaseosa para el secado del mismo y/o para realizar impregnaciones.

Dichas variaciones se deben a que se regeneran diferentes tipos de catalizadores, ya que hoy en día se cuenta con una gran variedad de los mismos para los diferentes procesos catalíticos, además de que la desactivación de estos se lleva a cabo a diferentes condiciones y por diferentes agentes contaminantes.

1. Proceso de regeneración de un catalizador inactivo debido a la presencia de carbón (Patente 4,038,209)

Este proceso está enfocado a la regeneración de catalizadores inactivos debido a la acumulación de 3 al 20% de carbón sobre la superficie del mismo; para la regeneración, la mejora consiste en una serie de pasos que se describe a continuación.

- En principio, se realiza el mojado del catalizador con agua, de modo que se cubra a su totalidad el catalizador, durante un lapso de aproximadamente 1 hora.
- Posteriormente, se pone en contacto el catalizador mojado con una corriente gaseosa rica en oxígeno a una temperatura entre 300-600°F, evaporando sustancialmente toda el agua contenida en el catalizador y al mismo tiempo se elimina parte de los depósitos de carbón.
- Una vez seco el catalizador se aumenta la temperatura de la corriente gaseosa en un rango de 600-900°F, degradando así el resto de los depósitos de carbón que no lograron ser eliminados en la etapa anterior, obteniendo así un catalizador libre de carbón.

Este procedimiento debe realizarse con control estricto de temperatura, de lo contrario si se excede dicho parámetro el catalizador queda totalmente inservible, ya que al llevarse a cabo la combustión en la quema de carbón se genera una reacción exotérmica que podría elevar excesivamente la temperatura y al mismo tiempo desactivar el catalizador por sinterización dejándolo totalmente inservible.

2. *Regeneración de catalizadores heterogéneos*

Este proceso es empleado para restaurar la actividad de los catalizadores de óxido de sílice que contienen titanio, que son comúnmente empleados para la epoxidación de olefinas con un hidroperóxido orgánico.

Antes de iniciar el proceso de regeneración, se puede realizar un pretratamiento al catalizador el cual consiste en un lavado con una mezcla de solventes que contienen principalmente agua, cetonas, ésteres, éteres, alcoholes, hidrocarburos aromáticos, esto con la finalidad de remover sustancias que se encuentran adheridas al catalizador gastado, posteriormente el catalizador puede o no secarse para iniciar con la regeneración del mismo.

El tratamiento de regeneración comienza calentando el catalizador en presencia de una corriente rica en oxígeno a una temperatura mayor a 400°C sin exceder los 1000°C, la temperatura es relativamente baja al iniciar el tratamiento y va incrementando poco a poco hasta llegar a los 900°C, eliminando así parte de las impurezas orgánicas contaminantes del mismo.

A este proceso se le han realizado mejoras, esto con la finalidad de incrementar la eficiencia de dicha regeneración; puesto que después del pretratamiento con la mezcla de solventes el catalizador se impregna con tetracloruro de titanio (TiCl_4) disuelto en un hidrocarburo, dicho solvente se selecciona por su alto grado de volatilidad para que este pueda ser fácilmente eliminado del catalizador, enseguida se comienza con la calcinación, la cual se puede realizar con una corriente de oxígeno o un gas inerte como nitrógeno, neón, argón o helio o con una mezcla de los mismos, dicha calcinación se realiza a 700°C durante un lapso de 24 horas, obteniendo así un catalizador regenerado.

Posteriormente se pone a reaccionar el catalizador regenerado con vapor de agua (esta reacción se puede realizar al mismo tiempo que la calcinación) a no más de 650°C durante 6 horas, esto con la finalidad de reducir la cantidad de haluro residual debido al tetracloruro de titanio.

La impregnación y regeneración total del catalizador puede llevarse a cabo dentro de un reactor de lecho fijo; los tiempos de calcinación así como el gas que se emplee son seleccionados según el grado de eficiencia que se desee alcanzar, es decir, hasta el grado en el que se desea aumentar la actividad y selectividad del catalizador tratado.

II.1 PROCESOS BIOLÓGICOS

Hoy en día los procesos biológicos se han convertido en la base fundamental en la investigación y aplicación de los mismos para llevar a cabo procesos químicos y nuevas formas de regeneración de catalizadores, esto con la finalidad de lograr un proceso cada vez más limpio y obtener los mismos resultados que con un proceso químico convencional.

Al igual que en los procesos fisicoquímicos para la regeneración de catalizadores, los procesos biológicos suelen aplicarse variando las metodologías de sus procedimientos según el tipo de catalizador a regenerar y el contaminante que se desea remover de la superficie del mismo. Sin embargo la regeneración de catalizadores solo es factible para un número limitado de sistemas catalíticos y solo puede efectuarse un par de veces.

A continuación se describen algunos procedimientos de regeneración de catalizadores por vía biológica.

A. Proceso de integración de bacterias para el tratamiento de un catalizador gastado que contiene níquel

En este proceso en particular, se utilizó un catalizador que fue empleado para la hidrogenación de aceites vegetales, mediante el cual se generó la desactivación del catalizador debido a la deposición de aceite vegetal, ácidos grasos y subproductos de la hidrogenación sobre la superficie del mismo.

Este proceso parte de la cuantificación de níquel que se logra recuperar de la superficie del catalizador al realizar dos lavados del catalizador gastado con xileno durante un lapso de aproximadamente una hora a una temperatura de 60 °C, posteriormente se adiciona ácido nítrico el cual es diluido con agua destilada, dicha solución es filtrada y analizada por espectrofotometría de absorción atómica, determinando así un contenido de 41mg de níquel por gramo de catalizador.

Al mismo tiempo simultáneamente se cultiva la cepa *A. thiooxidans*, empleando hierro como medio de cultivo y azufre elemental en polvo como fuente de energía en capsulas de aluminio con tapón de goma a 4 °C manteniendo un pH de 5.

Para poder realizar una caracterización y determinación de la eficiencia de este proceso se describe la realización de una lixiviación con ácido sulfúrico a diferentes concentraciones, empleando como estándar una solución concentrada de 1000 ppm de níquel; por otra parte una biolixiviación donde la cepa que se cultivó es empleada para producir ácido sulfúrico mediante la oxidación bacteriana de azufre elemental dentro de una columna conectada en serie con una segunda columna que contiene catalizador gastado, a la cual

es alimentado el ácido producido en la primer columna comenzando así con la biolixiviación.

Las alícuotas obtenidas son centrifugadas y posteriormente analizadas mediante espectrofotometría de absorción atómica para cuantificar el níquel, por otra parte se adiciona bario a la solución para cuantificar los sulfatos mediante un método turbidimétrico.

Se menciona que es un método eficiente al realizar recirculación en el sistema logrando así una recuperación de níquel de ente 71 a 92%, siempre y cuando la cepa sea remplazada continuamente.

B. Estudio del potencial microbiológico en la recuperación de metales a partir de catalizadores agotados

Los metales pesados, tales como el cobalto y el níquel pueden estar presentes en la estructura de catalizadores de hidroprocesamiento pueden acumularse sobre la superficie de los mismos.

Generalmente los catalizadores agotados son dispuestos en rellenos y si el valor del metal que contienen de forma directa (en su estructura) o indirecta (envenenamiento) es alto, este es vendido para la recuperación de dichos metales, para lo cual se emplean técnicas metalúrgicas que terminan generando más desechos; de aquí parte la originalidad de esta investigación, a lo largo de la cual se describe la evaluación del potencial de microorganismos extraídos de suelos contaminados con metales y de minas.

Dicho trabajo parte de la colección de muestras y su previo análisis por espectrofotometría de plasma para determinar el contenido de Ni^{2+} y V^{4+} , caracterizando así los sitios de donde serán tomadas las muestras para generar el ambiente adecuado para el crecimiento microbiano, posteriormente se planea recopilar el DNA metagenómico para realizar la clonación de dichos microorganismos y adecuarlos para cada tipo de catalizador.

Este estudio aun no se encuentra concluido en su totalidad, sin embargo se tiene contemplado realizar la recuperación de níquel y cobalto de los catalizadores por medio biolixiviación con bacterias del genero thiobacillus ya que tienen la capacidad de oxidar minerales sulfurados, permitiendo liberar los metales contenidos en el catalizador.

Aunque existen diversos métodos eficientes para recuperar metales, en su gran mayoría generan más contaminantes convirtiéndose estos en una problemática ambiental, hoy en día pretenden sustituirse por procesos biológicos que nos permitan la recuperación de dichos metales y a su vez disminuir el impacto ambiental en comparación con los procesos convencionales.

IV. DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS DE AZUFRE



DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS DE AZUFRE

La calidad de los productos de los procesos de refinación suelen tener variaciones, debido a los diferentes compuestos de azufre que se encuentran presentes, por lo cual es importante contar con métodos que permitan la detección y cuantificación de los compuestos de azufre más comunes en la industria petrolera.

Estudios de polarografía para la determinación de compuestos de azufre en fracciones de petróleo

La polarografía es una técnica analítica que permite el análisis de trazas de elementos metálicos a bajas concentraciones que van desde 1 a 0.1 ppm. Se realiza a partir del control de voltaje aplicado a una celda electroquímica que contiene el material a analizar, donde se generan oxidaciones y reducciones, las cuales a su vez generan una corriente que representa la concentración de la traza del material presente.

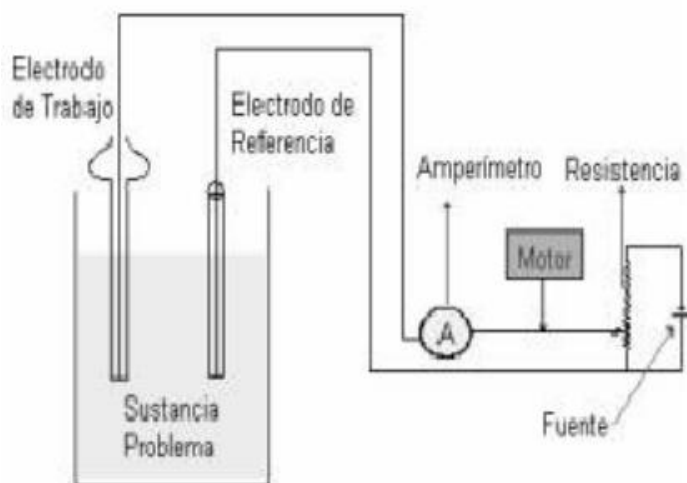


FIG. 3. Esquema de un polarógrafo básico

En la figura 3 se representa el esquema básico de un polarógrafo de dos electrodos, conformado por una fuente y un divisor de voltaje accionado por un motor, un electrodo de referencia y otro de trabajo el cual proporciona un amplio rango catódico ya que está conformado por Hg y un microamperímetro sensible.

En este estudio en particular, la polarografía es empleada para detectar diferentes especies de azufre tales como azufre elemental, disulfuro y ter-butyl disulfuro. Uno de los factores que influye en la determinación de azufre empleando este método es el pH, puesto que a bajas concentraciones 0-5 ppm de azufre la meseta del polarograma que se genera se mantiene constante, de lo contrario se observa una pendiente positiva prolongada, este cambio logra observarse a partir de una concentración 20 ppm de azufre. En virtud de que esta determinación se realizó en fracciones de petróleo, el cual presenta alta viscosidad fue necesario emplear un diluyente, el cual está conformado por una mezcla de solventes de benceno-metanol para el caso de azufre elemental ya que esta mezcla demostró no influir en la determinación de dicho elemento.

Dichos efectos de disminución de pH en función de la concentración son apreciables en la siguiente polarograma.

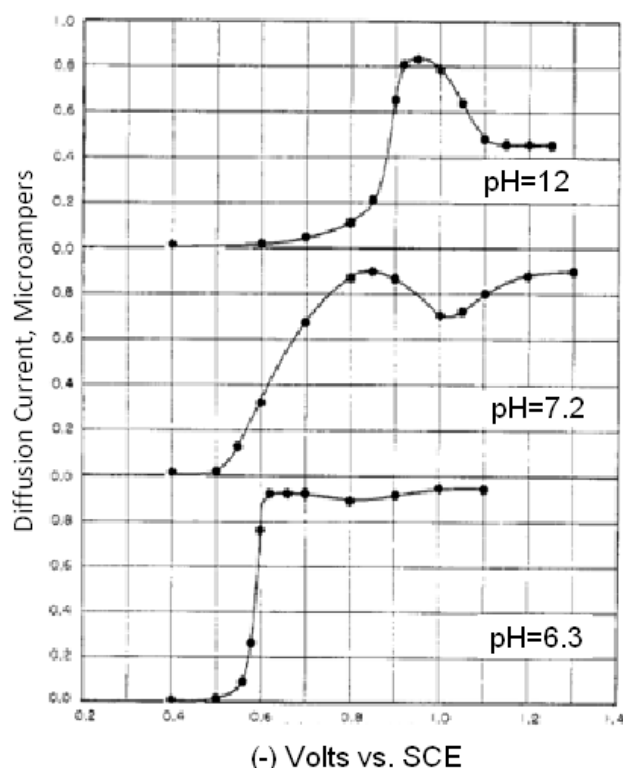


FIG. 4 Efectos del pH en los polarogramas de la determinación de azufre en fracciones de petróleo

Para la determinación de los disulfuros alifáticos se realizaron varias mezclas de solventes, dentro de las cuales era empleado el benceno, sin embargo, no se observaron resultados positivos por lo cual no se continuo empleando dicho solvente como parte de la formulación.

Se describe a lo largo del artículo que después de realizar diversas pruebas con diferentes formulaciones para obtener el diluyente adecuado al realizar la determinación de disulfuros alifáticos en fracciones de petróleo se consiguió obtener resultados positivos empleando la siguiente mezcla:

- Alcohol isopropílico 40% vol.
- Metanol 40% vol.
- Agua destilada 20% vol.
- 0.025 M de hidróxido de tetra-n-butil amonio

Donde el alcohol isopropílico, metanol y el agua fueron de gran utilidad para diluir fracciones de petróleo pesadas y ligeras, mientras que el hidróxido de tetra-n-butil amonio fue empleado como soporte electrolítico.

En el siguiente polarograma se observa las diferentes especies de disulfuros alifáticos que fueron posibles detectar.

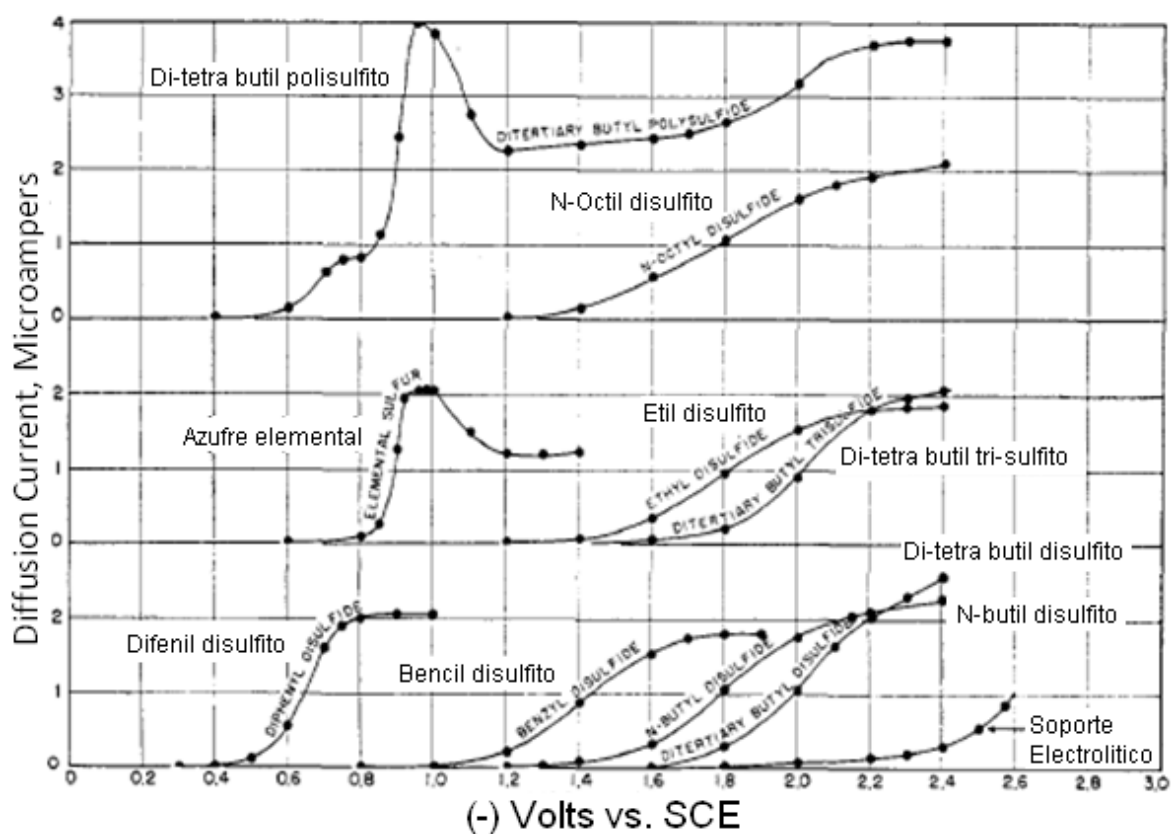


FIG. 5. Polarogramas de compuestos de azufre y azufre elemental

Esta formulación resulto tener éxito, convirtiéndose en una de las técnicas más empleadas en las plantas refinadoras de petróleo para determinar el contenido de compuestos de azufre en sus productos midiendo de manera indirecta la eficiencia de sus plantas y por ende sus procesos.

Azufre: Nunca más un elemento silencioso

Con anterioridad era difícil detectar la presencia de los diferentes tipos de especies de azufre, por lo cual se le denominaba elemento silencioso, después de los estudios realizados por Farideh Jaliliehwand, se considera que los problemas para la identificación del mismo se reducen en magnitud.

El método empleado para la determinación de especies de azufre en este trabajo es:

- Radiación de rayos X con espectrografía XANES

La radiación de rayos X es generada a partir de un sincrotrón, con una variable continua y un amplio rango de energías que van desde un poco de cientos de eV hasta más de un centenar de keV.

La muestra que es expuesta a dichos rayos absorbe parte de la radiación, la profundidad de penetración de los rayos X, depende del ángulo de incidencia; dicha absorción disminuye con el aumento de energía de los rayos X, sin embargo, un incremento repentino conocido como bordes de absorción, se genera cuando la energía de los rayos X supera la energía de enlace. Para el azufre los bordes de absorción se generan a partir de 2,472 eV.

Se describe que los ensayos fueron realizados empleando muestras extraídas de la naturaleza, en un principio se inicio por identificar cada especie de azufre que pudiera estar presente en la muestra a analizar para identificar los picos característicos de cada especie en los espectros generados.

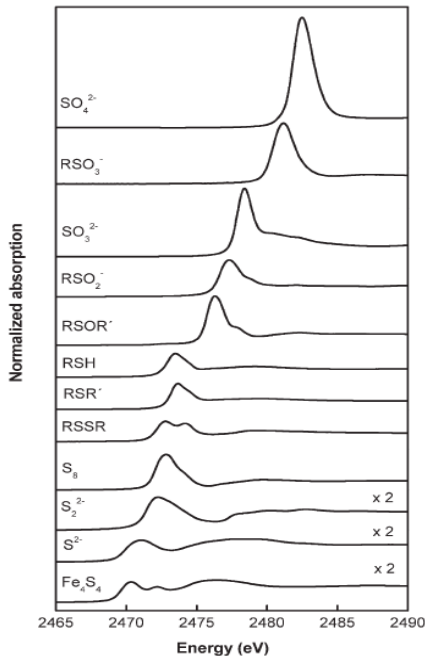


FIG. 6 Espectros de compuestos de azufre

En la figura 6 se encuentran representados algunos espectros generados a partir de estándares que fueron preparados para la identificación correcta de las diferentes especies de azufre, para el caso de el espectro de azufre elemental se empleo una solución del mismo con p-xileno.

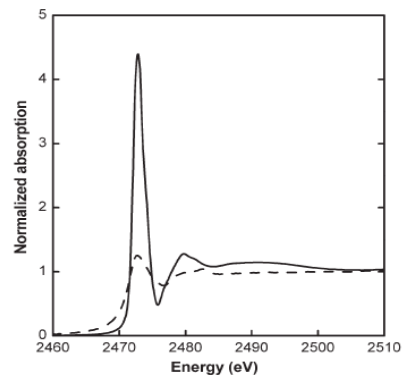


FIG. 7. Espectro de azufre elemental

En la figura 7, la línea continua representa el espectro de azufre elemental presente en una solución acuosa con p-xileno y la línea punteada representa el mismo elemento en una capa de polvo fino.

Una vez conocido el pico de cada especie de azufre, el autor procedió a analizar diversas muestras, entre ellas la hoja de magnolia obteniendo así los siguientes espectros (Figura 8).

La línea continua representa el espectro de la muestra (hoja de magnolia) y la línea punteada el estándar adecuado al espectro obtenido por la muestra para corroborar que los componentes son:

- Pico 1. 24% tiol (-SH)
- Pico 2. 17% tioéter (R-S-R)
- Pico 3. 7% de disulfuros
- Pico 4. 6% de sulfóxidos
- Pico 5. 9% de sulfonato
- Pico 6. 37% de sulfato

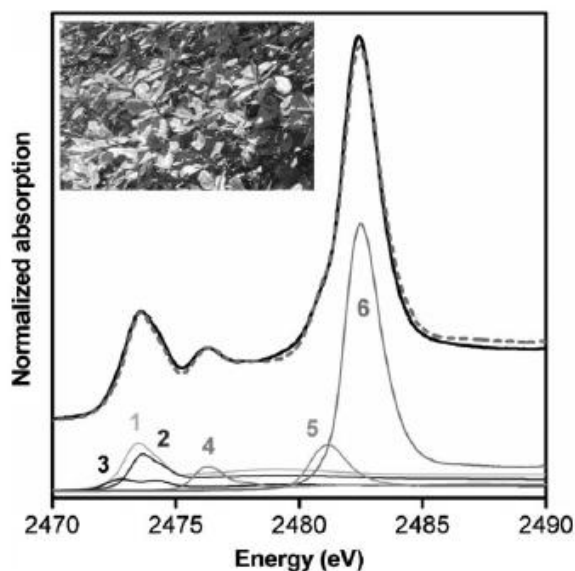


FIG. 8. Espectroscopia XANES de hoja de magnolia

Por medio de estos métodos, fue posible identificar las diferentes especies de azufre y así conocer más a fondo la forma del espectro que cada especie al ser analizados espectroscópicamente.

Lo cual nos facilita todas las tareas relacionadas, ya que al realizar un análisis de esta naturaleza y empleando los métodos antes mencionados, con el simple hecho de consultar la forma del espectro a las condiciones adecuadas, sabremos de qué especie se trata.

Esta técnica resulto ser de gran utilidad y aplicada en particular en el área biológica determinando y cuantificando de forma exitosa la cantidad de las especies de azufre contenidas en una muestra de origen natural.

Medición cuantitativa de la formación de azufre en cultivos en estado estacionario y estado transiente de las especies Thiobacillus

El azufre es un elemento abundante en la corteza terrestre, se encuentra en grandes cantidades en forma de sulfuros (como la pirita constituida por 53.4% de azufre y 46.4% de hierro) y sulfatos (sulfato de calcio, CaSO_4). También se encuentra presente en combustibles fósiles formando dióxido de azufre y en el gas natural como ácido sulfhídrico que al quemarse en presencia de oxígeno se da origen a el azufre elemental.

En este artículo en particular, se logró la formación de azufre elemental a partir de las especies Thiobacillus en estado estacionario y transiente, siendo este elemento el principal producto en condiciones estrictamente controladas con oxígeno, sin embargo no se pretende tomar importancia relevante a la formación de azufre que se describe, ya que la parte importante de interés en este artículo es la medición de azufre.

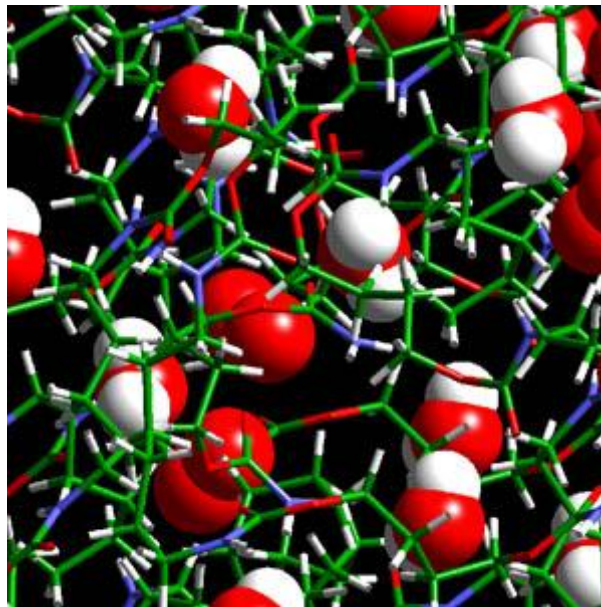
Una vez obtenido el azufre por vía bacteriana se procedió a la determinación y cuantificación de azufre; el azufre generado se separó del resto del medio por centrifugación y filtración.

El azufre obtenido se solubilizó en acetona para poder ser cuantificado a partir de HPLC (Cromatografía de líquidos de alta resolución), empleando una columna Nucleosil de 18 Carbonos, con un eluyente conformado por 97% de metanol y 3% de agua, manejando un caudal de 1 ml/min de dicho eluyente y detección por UV a 217 nm.

Obteniendo así espectros que permitieron cuantificar la cantidad de azufre lograda por vía bacteriana.

De este modo la cromatografía ha resultado ser una técnica de gran utilidad para determinar y separar compuestos; al ser un método de separación nos facilita la tarea al determinar y cuantificar compuestos en una mezcla, estas ventajas han hecho de esta técnica un método comúnmente empleado hoy en día.

**V. PROPIEDADES, APLICACIONES Y
PRODUCCIÓN DE BIOTENSOACTIVOS**



PROPIEDADES, APLICACIONES Y CLASIFICACIÓN DE LOS TENSOACTIVOS Y BIOTENSOACTIVOS

La industria de extracción y transformación del petróleo a menudo emplea tensoactivos en la limpieza de los tanques de almacenamiento, incrementando así la solubilidad de los compuestos orgánicos no miscibles en fase acuosa con los que a menudo trabaja, sin embargo, hoy en día la industria petrolera ha comenzado a estudiar más a fondo estos tensoactivos, por las ventajas que ha obtenido en el lavado de sus tanques, puesto que el objetivo principal de su estudio es lograr un transporte de crudos más eficiente.

Los tensoactivos son empleados para vencer las fuerzas de tensión superficial de los líquidos, dichos cambios pueden ser determinados a partir de un tensiómetro.

La concentración de tensoactivo a la cual se alcanza la mínima tensión superficial se denomina concentración micelar crítica (CMC). La CMC es un parámetro que caracteriza a los tensoactivos, ya que por arriba de esta concentración el tensoactivo se encuentra en forma de monómero en la solución y por debajo de la misma forma micelas. En la figura 9 se puede apreciar la estructura básica de un tensoactivo hasta la formación de micelas en base a la concentración.

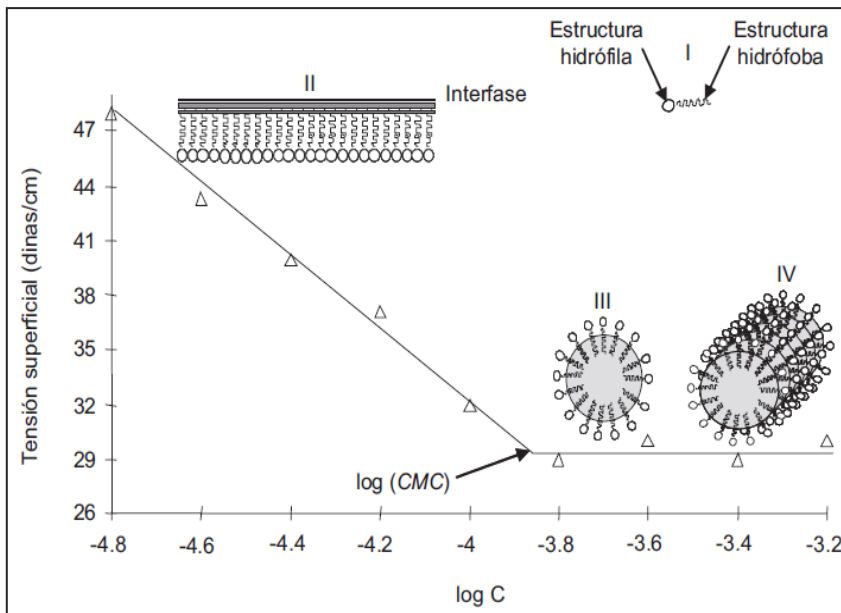


FIG. 9. Representación esquemática en el arreglo de las moléculas del tensoactivo alrededor de la concentración micelar crítica.

- I. Molécula de tensoactivo
- II. Tensoactivo en forma de monómero por debajo de la CMC.
- III. Al alcanzar la CMC el tensoactivo forma micelas.
- IV. Por arriba de la CMC se forman estructuras cilíndricas de micelas.

Es importante determinar la CMC de cada tensoactivo ya que por arriba de esta concentración no se logra un mayor incremento de solubilidad de compuestos ni descenso notable de la tensión superficial (TS), por lo cual no resulta óptimo emplear concentraciones mayores.

Hay otras tres propiedades que caracterizan a los tensoactivos, tales como:

- Número de agregación (n_a)
- Balance hidrofílico-lipofílico (HLB)
- Punto nube (PN)

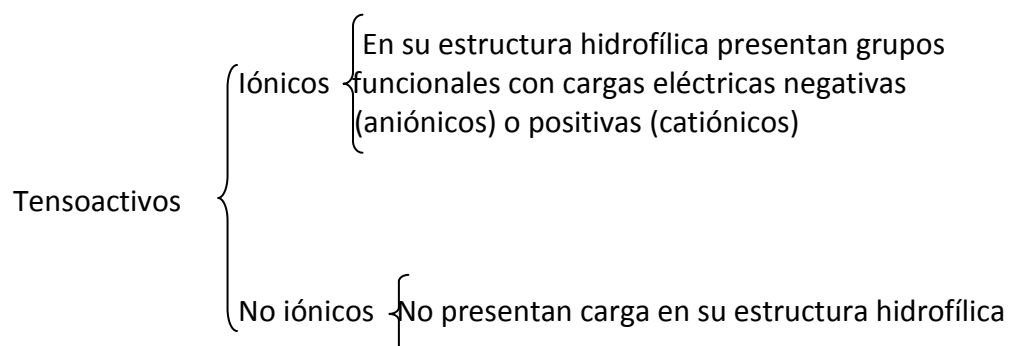
El n_a , indica el número de moléculas en promedio que se encuentran formando micelas, sin embargo también a sido empleado para estimar el radio intermicelar de los tensoactivos.

El HLB, es un valor que representa la capacidad de un tensoactivo para formar emulsiones estables en sistemas aceite-agua o agua-aceite. En la tabla siguiente se mencionan algunas aplicaciones generales de los tensoactivos según su HLB.

VALOR DE HLB	APLICACIÓN
4-6	Emulsionantes para sistemas agua-aceite
7-9	Agentes humectantes
8-18	Emulsionantes para sistemas aceite-agua
13-15	Detergentes
10-18	Solubilizadores

Punto nube, es un parámetro más que nos permite caracterizar a los tensoactivos siendo la temperatura el punto clave, puesto que a determinada temperatura los tensoactivos, generalmente no iónicos pierden solubilidad en una solución acuosa presentado turbidez en la solución en forma de nube.

Los tensoactivos químicos pueden clasificarse según su estructura hidrofílica como:



A continuación se representa la estructura de algunos tensoactivos iónicos y no iónicos:

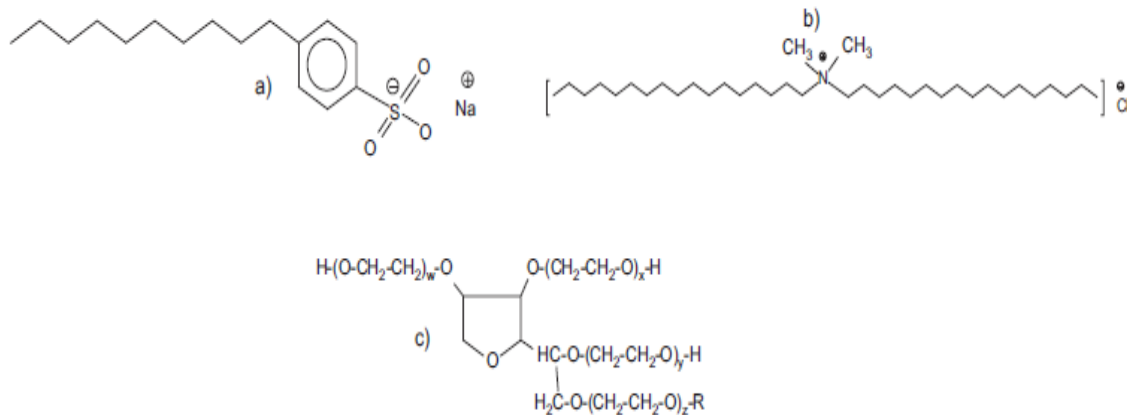
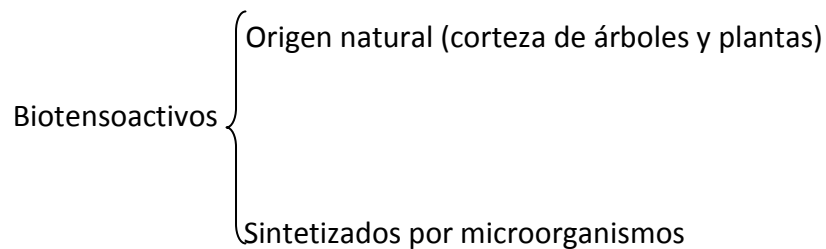


FIG. 10. Tensoactivos por síntesis química: a) Tensoactivo aniónico: dodecil bencen sulfonato de sodio (LAS); b) Tensoactivo catiónico: cloruro cuaternario de amonio (QAC); c) Tensoactivo no iónico polioxietileno sorbitol éster (POSE).

A partir de la década de los 90 se han llevado a cabo investigaciones para la síntesis de una nueva clase de tensoactivos denominados biotensoactivos, los cuales son caracterizados por poseer más de una parte hidrofóbica y más de un grupo hidrofílico, característica que permite una mayor actividad superficial que los tensoactivos convencionales.

Los biotensoactivos más estudiados son los glicolípidos, lipopéptidos, lipoproteínas, fosfolípidos, ácidos grasos y tensoactivos poliméricos. En este tipo de biotensoactivos la parte hidrofóbica esta constituida principalmente por los ácidos grasos saturados e insaturados y la parte hidrofílica esta constituida principalmente por las siguientes estructuras: aminoácidos, péptidos aniónicos y catiónicos y carbohidratos. Cabe destacar que los biotensoactivos se clasifican de dos diferentes tipos, según su procedencia:



El estudio de los biotensoactivos continúa hoy en día, por ser compuestos biodegradables, no tóxicos y compatibles con la naturaleza, esperando así darles innumerables aplicaciones; sin embargo su aplicación se ve limitada por sus costos de producción y propiedades en comparación con los tensoactivos sintetizados por vía química.

Algunas aplicaciones de los biotensoactivos a nivel fisiológico son:

- ✚ Capacidad para formar emulsiones y solubilizar compuestos insolubles en fases acuosas, como son los hidrocarburos.
- ✚ Adherencia y liberación de células en superficies.
- ✚ Facilitar el transporte de hidrocarburos a nivel de membrana.
- ✚ Actividad antibiótica, principalmente por algunos biotensoactivos principalmente lipopéptidos y glicopéptidos.

También suelen tener aplicaciones en el área agrícola, ya que son empleados por su actividad insecticida y herbicida.

Una de las problemáticas de mayor impacto ambiental, que ha resultado ser un campo de aplicación para los biotensoactivos es generado por los derrames de petróleo en sistemas acuosos, donde se aplica la bioremediación de dichos sistemas, empleando biotensoactivos directamente o la implantación de cepas que generan dichos biotensoactivos, facilitando así la tarea de remoción de este combustible.

La industria petrolera hoy en día a dado una aplicación potencial a los microorganismos generadores de biotensoactivos, para incrementar la eficiencia en la recuperación de petróleo, denominando esta técnica como MEOR (Microbial Enhanced Oil Recovery), se basa en la implantación de estos microorganismos con el objetivo de reducir la tensiones interfaciales presentes entre el petróleo, la superficie solida del material rocoso y la fase acuosa al interior de los poros. Al disminuir estas fuerzas se mejora la fluidez de los hidrocarburos a través de los poros de la roca, promoviendo así la recuperación de crudo residual.

Otra aplicación importante de los biotensoactivos obtenidos por vía microbiana, es en la limpieza de tanques de almacenamiento de crudo para los sistemas petróleo-agua siendo el tensoactivo emulsán el más empleado en esta técnica.

Los tensoactivos cuentan con propiedades que permiten su aplicación en el área de cosméticos para la fabricación de shampoo, repelentes, insecticidas, toallas anti-acné, entre otros. También suelen ser empleados en el área de alimentos para la solubilización de aromas y como modificadores de las características reológicas de productos derivados de la carne. Sin embargo, el campo de la investigación continúa con diversos estudios con la finalidad de aplicar estos biotensoactivos a la bioremediación y obtención y/o recuperación de productos de forma más limpia que en los procesos convencionales.

Capítulo 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL



***DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN
MICELAR CRÍTICA (CMC) DE
BIODISPERSANTES POR TENSIÓN SUPERFICIAL
MEDIANTE EL MÉTODO DEL ANILLO***

DETERMINACIÓN DE CMC DE BIODISPERSANTES POR TS MEDIANTE EL MÉTODO DEL ANILLO

Materiales y reactivos

MATERIAL	REACTIVOS
Vaso de precipitados de 250 ml.	Agua destilada
Balanza analítica	LS PM 10184
Tensiómetro DuNouy	LS PM 52000
Caja Petri	Lignina alcalina
Pipeta 10 ml.	Ácido húmico
Micropipeta de 100-1000 ml.	
Espátula	
Termómetro	
Encendedor	

Calibración del Tensiómetro Du Nouy



Tensiómetro DuNouy

1. Sujetar el bazo nivelador con los tornillos D
2. Remover cuidadosamente el anillo del contenedor (Debe darse un cuidado muy minucioso al anillo; este no debe tocarse directamente con las manos, por lo cual se sugiere emplear unas pinzas al trabajar con el mismo.)
3. Limpiar el anillo en una flama, colocándolo momentáneamente en la zona oxidante (roja). Flamear únicamente la porción del anillo que estará sumergida en el líquido a medir y no sobrecalentar para evitar que se deforme o afloje de su soporte.
4. Para calibraciones posteriores limpiar el anillo con su solvente (Acetona) antes de flamear en un mechero.

5. Colocar el anillo limpio y seco en el gancho H con mucho cuidado, teniendo la precaución de no doblarlo.
6. Cortar una tira de papel y colocarla sobre el anillo a manera de plataforma.
7. Liberar el brazo nivelador y girar el botón A hasta que el índice I se libere y su imagen en el espejo esté en línea con la línea de referencia del espejo.
8. Liberar el sujetador del dial C y rotar el dial S hasta que el vernier B indique aproximadamente 0 (cero).
9. Apretar el sujetador del dial C y rotar el dial por medio del ajuste fino F hasta que el vernier lea exactamente 0 (cero).
10. Colocar sobre el papel una masa con peso conocido entre 500 y 800mg.
11. Girar el botón A hasta que el índice I este nuevamente sobre la línea de referencia.
12. Registrar la lectura del dial con error aproximado de 0.01
13. Determinar cuál debería ser la lectura del dial con la siguiente ecuación:

$$P = \frac{M * g}{2L}$$

Donde:

P: Lectura del dial o tensión superficial aparente en dinas*cm⁻¹

M: Peso que se coloca en el anillo sobre el papel expresado en g

g: Valor de la gravedad del lugar donde será usado el tensiómetro, expresada en cm seg⁻²

L: Circunferencia media (promedio de la circunferencia interna y externa) del anillo. Para el tensiómetro modelo: 70545 es de 5.992 cm en el contenedor del anillo.

14. Si la lectura registrada es más grande que el valor calculado por 0.5 dinas cm⁻¹, ajuste la tuerca G para acortar el brazo nivelador. Si la lectura del dial es menor que el valor calculado por 0.5 dinas cm⁻¹ ajuste la tuerca G para alargar el brazo.
15. Repetir el procedimiento de calibración reajustando la posición cero con el papel sobre el anillo después de cada ajuste de la tuerca G hasta que la lectura del dial este de acuerdo con la calculada.
16. Si el tensiómetro ha sido correctamente calibrado cada unidad del dial representa exactamente una tensión superficial o interfacial de 1 dina/cm.
17. Después de que la calibración ha sido completada, remover el papel del anillo y ajustar nuevamente a la posición cero. Girar el botón A hasta que el índice I y su imagen especular este exactamente en línea con la línea del espejo.
18. Liberar el sujetado dial C y rotar el dial hasta que el cero esté cercano a la posición del cero del vernier. Apretar el sujetador y con el tornillo fino realizar un ajuste fino realizar un ajuste fino hasta que no quede en cero.
19. Para cerciorarse de que el tensiómetro este calibrado correctamente se sugiere que realice como mínimo 10 determinaciones de la TS del agua, como una referencia, si las determinaciones son aproximadas a 72 dinas/cm, el tensiómetro está listo para usarse.

Preparación de la solución de biodispersante

Para cada biodispersante se prepara una solución concentrada con un máximo de 3000 ppm.

1. Realizar el cálculo de la cantidad de biodispersante en (g) a emplear, con respecto al volumen de la disolución (ml) y el % peso de la solución.

$$\%Peso = \frac{\text{masa del soluto (g)}}{\text{volumen de la disolución (ml)}} * 100$$

2. Pesar la cantidad de biodispersante requerida para la solución concentrada.
3. Se adiciona el biodispersante al agua y mezcla.
4. A partir de la solución concentrada se preparan 14 muestras de diferentes concentraciones, diluyendo dicha solución.
5. Se toma como base un volumen de 10 ml para cada solución y se realiza el cálculo para determinar la cantidad de agua y de solución concentrada requerida para lograr una nueva concentración.

$$mL \text{ de Solución concentrada} = \frac{\text{Concentración} * 10 \text{ mL}}{\text{Concentración}}$$

$$mL \text{ de } H_2O = 10 - ml \text{ de Sol. Concentrada}$$

6. Preparar dichas muestras en la caja petri y homogenizarlas.

Determinación de TS de los biodispersantes

Para medir la TS de un líquido coloque el anillo limpio y seco en el brazo nivelador.

1. Poner la muestra de solución de biodispersante en la caja petri.
2. Colocar la caja petri sobre la mesa de muestra y con el tornillo elevar la mesa hasta que el anillo este sumergido por lo menos 5 mm dentro del líquido.
3. Bajar el ensamble hasta que el anillo esté justo debajo de la superficie del líquido y centrado respecto del contenedor.
4. Disminuir más la altura del líquido por medio del tornillo, bajar el anillo justo hasta la superficie del líquido y el índice esté en cero.
5. Incrementar la torsión del cable rotando el botón al mismo tiempo que se baja la mesa de muestra con el tornillo manteniendo el índice en cero hasta que la superficie del líquido se dilate. Continuar ajustando con el botón y el tornillo simultáneamente hasta que se rompa la película.
6. Tomar lectura del dial en el punto de ruptura de la película que es la fuerza que se ejerce sobre el anillo, o la tensión superficial aparente (P).
7. Con las lecturas registradas con respecto a cada concentración, realizar la gráfica TS vs Concentración.
8. Una vez graficados los resultados obtenidos con respecto a cada biodispersante, calcular la CMC determinando la tercera derivada en "Origin Pro 8.0".

***DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN
MICELAR CRÍTICA (CMC) DE
BIODISPERSANTES MEDIANTE
ESPECTROFLUOROMETRÍA***

DETERMINACIÓN DE CMC DE BIODISPERSANTES MEDIANTE ESPECTROFLUOROMETRÍA

Materiales y reactivos

Material	Reactivos
Vaso de precipitado de 50 ml.	Agua destilada
Balanza analítica	Acetonitrilo
Micropipeta 1000 μ L	LS PM. 10,184
Celda de cuarzo para fluorometría de 3 ml.	LS PM. 52000
Espátula	Lignina Alcalina
Espectrofotómetro UV-VIS acoplado a una PC con control de temperatura	Ácido Húmico
Micropipeta de 100-100 μ L	Pireno
Matraz aforado de 10 ml.	Metanol

Determinación de la CMC de biodispersante mediante espectrofluorometría

1. Se prepara una solución stock que contiene la molécula sonda (pireno) disolviendo 5 mg en 10 ml. de metanol.
2. La solución anterior se diluye 20 veces y que se referirá como Pi (tomar con pipeta una alícuota de 0.5 ml. de la solución stock de pireno y poner dentro de matraz volumétrico de 10 ml. y aforar con metanol).
3. Se prepara la solución del biodispersante a evaluar en una concentración máxima alrededor de 3000 ppm que llamaremos solución stock de la cual partiremos para preparar todas las mezclas a diferentes concentraciones de biodispersante.
4. Se realizan los cálculos correspondientes para obtener diferentes concentraciones del biodispersante en un rango de 0 a 3000 ppm a partir de la solución stock del punto 3.
5. Se prepara en una celda de cuarzo para fluorometría la solución que contiene el pireno y el biodispersante a evaluar. Para ello, se toma una alícuota de 50 μ L de la solución Pi con una pipeta automática y se transfiere a la celda de fluorescencia de cuarzo. Se añade el volumen de la solución surfactante que permita obtener una concentración en la celda de 0-3000 ppm y se completa el volumen de la celda a 3 ml. con agua destilada.
6. Previo al análisis de fluorometría se determina el máximo de absorción del pireno (50mL/3mL) mediante espectrofotometría UV-vis en una celda de cuarzo y se determina el espectro UV-vis en un rango de 190-600 nm a 25°C.

-
7. Se procede a medir la emisión de fluorescencia en un espectrofluorómetro Shimadzu RF-5301PC. Se realiza un barrido del espectro utilizando una longitud de onda de excitación de 334 nm. La longitud de onda de emisión se mantiene en el rango de 350 a 650 nm. Este procedimiento se repite para cada valor de concentración del biodispersante en evaluación. Es importante que entre cada variación de concentración, la celda se limpie perfectamente con acetonitrilo (ACN), ya que es un buen disolvente de pireno.
 8. Para cada espectro y concentración del biodispersante, se calcula el centro espectral de masas (CEM), mediante la ecuación:

$$CEM = \frac{\sum(\lambda) * I(\lambda)}{\sum I(\lambda)}$$

9. Posteriormente, se construye la gráfica del valor de CEM en función de la concentración del biodispersante. Se determina el máximo cambio del valor de CEM con respecto a la concentración del biodispersante y que corresponde a la concentración micelar crítica (CMC) del biodispersante. La obtención de la tercera derivada de la curva resultante permite determinar de manera más sencilla y precisa la concentración micelar crítica.

***DETERMINACIÓN DE ISOTERMAS DE
ADSORCIÓN DE LOS BIODISPERSANTES
SOBRE EL CATALIZADOR***

Determinación de isothermas de adsorción de los biodispersantes sobre el catalizador

Materiales y reactivos

Material	Reactivos
Vaso de precipitado de 50 ml.	Agua destilada
Balanza analítica	Acetonitrilo
Micropipeta 1000 µL	LS PM. 10,184
15 tubos de vidrio	LS PM. 52000
Espátula	Lignina Alcalina
Analizador de carbón orgánico total acoplado a una PC	Ácido Húmico
Micropipeta de 100-100µL	Catalizador TiO ₂
Filtros de nylon	
Jeringas de vidrio 5 ml.	

Estabilización del equipo analizador de carbón orgánico total

1. Abrir el aire (la llave debe de quedar en dirección horizontal a la línea de la tubería). La presión del manómetro debe indicar regularmente 400Kpa (60psi).
2. Encender el equipo COT (botón de la izquierda, parte inferior)
3. Enseguida se enciende la computadora que se encuentra en comunicación con el equipo
4. Acceso al software TOC-Control
5. Antes de establecer conexión entre la computadora y el COT por medio del software, verificar que en menú Instrument Conditions se encuentren activados FURNACE y ASI USED (automuestreador de muestras líquidas).
6. Enseguida debe establecerse la conexión entre la software-TOC, activando CONECT del menú MEASURE. (Inicia el calentamiento de la cámara de combustión)
7. Dejar que el equipo realice su chequeo de rutina
8. Verificar si hay flujo de aire (rotámetro= 150 ml/mn)
9. Al mismo tiempo debe verificar la evolución de las condiciones, línea base y temperatura del horno de combustión desde el menú principal con VIEW: Background monitor, la temperatura a alcanzar es de 680°C).

Preparación de las muestras y obtención de resultados

1. Se prepara una solución concentrada de biodispersante (3000 ppm)
2. Se pesa aproximadamente 50 mg de catalizador en 15 tubos, el catalizador debe estar molido y libre de humedad.
3. Posteriormente se agrega la cantidad adecuada de solución de biodispersante como de agua destilada para alcanzar la concentración deseada dentro de los tubos que contienen el catalizador.
4. Una vez listos los tubos se colocan en el disco rotatorio a una velocidad de 30 vueltas por minuto durante 1 hora.
5. Transcurrido el tiempo se filtran las muestras en los tubos del analizador de carbón y se colocan en el carrusel automuestreador.
6. Posteriormente se programa la corrida en analizador de carbón orgánico total y se espera a que la corrida termine para poder recabar datos.
7. Una vez obtenidos los datos se realiza el cálculo de la cantidad de biodispersante que logró adsorberse sobre la superficie del catalizador (ppm biodispersante * g catalizador).
8. Posteriormente se realiza la gráfica concentración de biodispersante*g. de catalizador vs concentración de biodispersante adsorbido*g. de catalizador.
9. Una vez obtenida la gráfica se realiza el ajuste de la misma a la ecuación de Langmuir, para obtener los valores de q_m y k_m correspondientes a cada biodispersante.

***DETERMINACIÓN DE LA DISPERSIÓN DE
AZUFRE GENERADA A PARTIR DE LA
APLICACIÓN DE LOS AGENTES
BIODISPERSANTES SOBRE EL CATALIZADOR
APLICANDO CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS
DE ALTA RESOLUCIÓN***

Determinación de la dispersión de azufre generada a partir de la aplicación de los agentes biodispersantes sobre el catalizador aplicando cromatografía de líquidos de alta resolución

Materiales y reactivos:

Material	Reactivos
Viales de vidrio 1ml. con tapa	Azufre elemental (S ⁰)
Espátula	Acetona (CH ₃) ₂ CO
Balanza analítica	Dimetil sulfóxido C ₂ H ₆ SO
Micropipeta de 1000 µL	Tetrahidrofurano C ₄ H ₄ O
HPLC acoplado a una PC	Tolueno C ₇ H ₈
Columna de sílica	Metanol CH ₃ OH
Matraz kitasato 1L	Agua destilada
Filtros de nylon	
Mortero	
Jeringas de vidrio de 5 ml.	
Papel filtro	
Manguera para vacío	
Frasco de vidrio	
Estufa	
Puntas para micropipeta	
Algodón	

Determinación del contenido de azufre sobre el catalizador

A. Prueba de solubilidad de azufre elemental

1. En cada vial se pesa 10 mg de azufre elemental
2. Posteriormente a cada vial se le adiciona 1 ml de cada solvente (acetona, tolueno, metanol, thf, dimetil sulfóxido)
3. Se tapa cada vial y se agita vigorosamente
4. Después de un lapso de 5 cinco minutos se observa cada vial para identificar que solvente nos proporciona mayor solubilidad de azufre elemental.

B. Determinación del contenido de azufre en el catalizador TiO_2

1. Una vez identificado el solvente que favorece la solubilidad de azufre se procede a realizar una curva de calibración (solvente – azufre) variando la concentración de azufre en un rango de 0 a 1000 ppm.
2. Se toma una muestra de catalizador gastado, se tritura y se introduce a la estufa a 50 °C, eliminando así la humedad del mismo, una vez seco se introduce al desecador.
3. Posteriormente se toma una muestra significativa de catalizador (50 mg) y se introduce a un tubo de vidrio, adicionándole 2 ml de solvente.
4. Listo y cerrado el tubo se coloca en el agitador rotatorio a una velocidad de 30 rpm durante un lapso de 2 horas.
5. Transcurrido el tiempo se filtra la muestra y se coloca en un vial para posteriormente ser analizada por HPLC y así cuantificar la cantidad de azufre contenido en el catalizador gastado.
6. Este procedimiento se realiza 3 veces para obtener repetitividad en los datos.

C. Dispersión de azufre a partir de solución de biodispersante a temperatura ambiente.

1. Se preparan las soluciones de los diferentes tensoactivos (LS52, LS10, Ac. Húmico y LA) a la mayor concentración de la isoterma de absorción.
2. Para cada solución se preparan 3 tubos de vidrio con 50 mg de catalizador gastado, previamente molido y seco, al mismo tiempo se preparan 4 tubos extras denominados controles, 3 con 50 mg de catalizador y 5 mililitros de agua y el restante compuesto por la misma cantidad de catalizador y THF.
3. Posteriormente se adiciona 5 mililitros de cada solución de biodispersante en los tubos correspondientes y se colocan en el agitador rotatorio durante un lapso de 24 horas.
4. Transcurridas las 24 horas se filtran las muestras a vacío, empleando como filtro algodón, dicho algodón se coloca dentro de otro tubo de vidrio y se le adiciona THF; dichos frascos se colocan sobre el agitador rotatorio durante 2 horas.
5. Enseguida se analizan las muestras y los controles por HPLC, para conocer la cantidad de azufre que logro dispersarse.
6. Esta parte experimental se repite de la misma forma a 50°C, para observar si se logra una mayor eficiencia en la dispersión de azufre a mayor temperatura.

Capítulo 3

DISCUSIÓN Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

DISCUSIÓN Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

Determinación de la CMC de los biodispersantes mediante tensiometría y espectrofluorometría.

En la siguiente tabla se muestra la concentración obtenida por dilución que se realizó para el caso del biodispersante LA así como la reducción de la tensión superficial que se logró a cada concentración.

Biodispersante evaluado: L.A.
Concentración de la solución patrón: 3022 ppm

(ppm) LA	TS (dn/cm)	S.D.
0	69.02	0.83
100	59.19	1.98
200	43.13	1.34
300	39.33	2.75
400	39.18	0.99
500	34.06	1.20
600	29.3	0.45
700	24.78	0.31
800	23.36	0.54
900	21.28	0.44
1000	21.32	0.52
1500	21.1	0.82
2000	21.24	0.58
2500	21.38	0.43
3022	21.3	0.67

TABLA 1. Datos correspondientes al ensayo para la determinación de la CMC del biodispersante LA

Una vez obtenidos los resultados experimentales, se procedió a realizar el gráfico representativo de los mismos y el cálculo de la tercera derivada en "Origin Pro 8.0", para evaluar la CMC (Figura 1.)

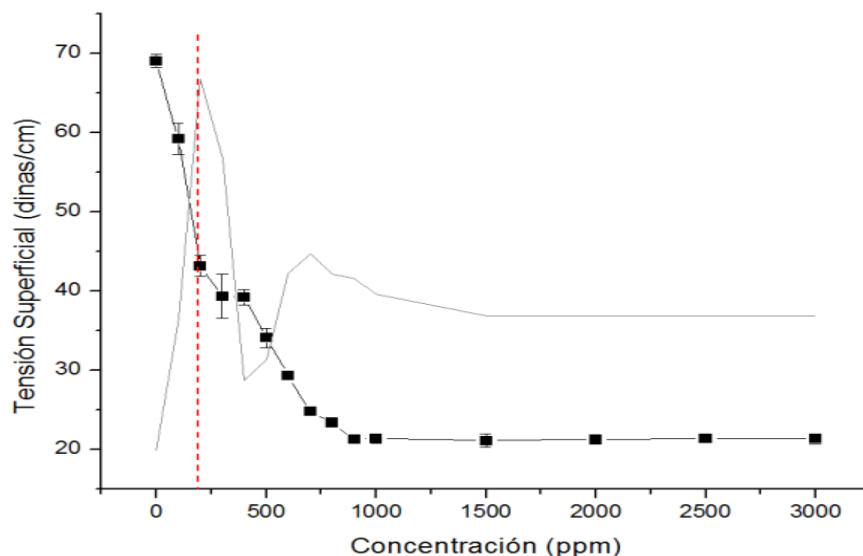


Figura 1. Determinación de la CMC mediante el tensiómetro Dunouy del biodispersante LA.

La determinación de la CMC para el resto de los biotensoactivos evaluados se realizó de la misma manera (VER ANEXO I para los tensoactivos restantes), la tabla 2 muestra los resultados obtenidos.

Biodispersante	TS Mínima Lograda (dinas/cm)	CMC (ppm)
LA	21.3	200
LS 52	41.12	300
LS 10	39.54	200
AH	40.2	40

Tabla 2. Valores de la CMC y la tensión superficial en el valor de la CMC de diferentes agentes biodispersantes

Los biotensoactivos son moléculas que se caracterizan por disminuir la tensión superficial del agua, por lo cual resulta importante determinar la CMC, ya que es la concentración de biotensoactivo a la cual se alcanza la mínima tensión superficial y se da la formación de micelas. Este fenómeno de formación de micelas puede ser utilizado para solubilizar compuestos orgánicos apolares en la fase acuosa o bien que sobre las micelas se adsorban compuestos insolubles en agua.

Entre los resultados obtenidos se encontró que los cuatro biotensoactivos evaluados reducen la tensión superficial del agua tal y como se reporta en otros estudios (15). Para el caso en particular de LS52, se logra disminuir la tensión superficial de manera considerable alcanzando un valor de la concentración micelar crítica (CMC) de 300 ppm. En tanto que los biodispersantes LA Y LS10 tienen un valor de CMC de 200 ppm; mientras que AH es de sólo 40 ppm.

Obtención de la CMC por Espectrofluorometría

Ya que en la literatura no se cuenta con información acerca de los biodispersantes evaluados, y con la finalidad de realizar un comparativo para obtener mayor certeza de los resultados, se determinó la CMC mediante la técnica de fluorometría, empleando pireno como molécula fluorófora.

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos por espectrofluorometría, al evaluar el biodispersante LA a diferentes concentraciones.

Los valores correspondientes para el centro espectral de masas (CEM), se calcularon empleando la siguiente ecuación:

$$CEM = \frac{\sum(\lambda) * I(\lambda)}{\sum I(\lambda)}$$

Donde:

λ : es longitud de onda (nm)

I: intensidad de onda (nm)

Este cálculo se realizó para cada espectro obtenido a las diferentes concentraciones de la solución. Posteriormente se realizó el gráfico representativo de dichos resultados y empleando origin pro 8.0 se realizó el cálculo de la tercera derivada conociendo así el valor de la CMC (Figura 2).

El CEM nos representa los cambios de intensidad de fluorescencia para el pireno en un intervalo de longitud de onda, esto se debe a las variaciones de concentración del biodispersante en la solución, generando así un medio cada vez más polar para el pireno.

Dichos cambios observados en el valor de CEM en función de la concentración, nos representan a partir de la tercera derivada el valor de la CMC.

Concentración (ppm)	CEM (nm)
0	396.588635
100	398.207625
200	408.409734
300	413.460196
400	425.271785
500	425.620839
600	430.104046
700	429.043265
800	426.595707
900	428.486625
1000	424.734155
1500	424.683806
2000	424.15548
2500	427.76542
3006	426.502669

Tabla 3. Resultados experimentales correspondientes a LA

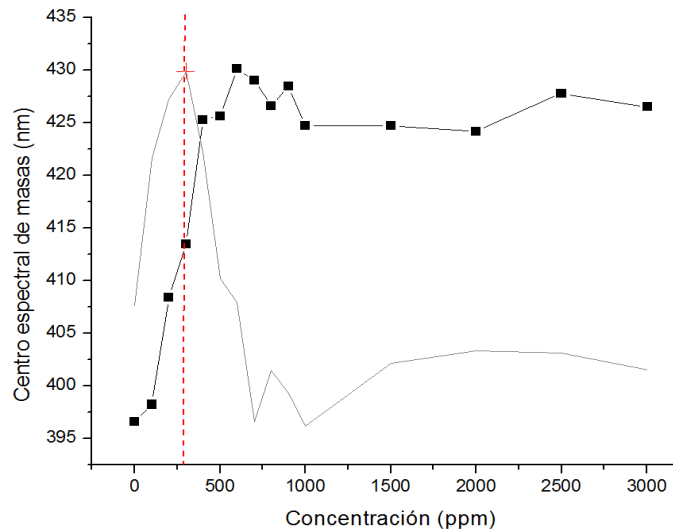


Figura 2. Efecto de la concentración del biodispersante **LA** sobre el centro espectral de masas y obtención del valor de la CMC por espectrofluorometría.

En la Figura 2 se observa que a concentraciones por debajo de las 300 ppm de LA el valor del CEM presenta variaciones notables, indicando así que la formación de micelas aun no alcanza un equilibrio; sin embargo es notable que por arriba de dicha concentración la curva tiende a ser asintótica, debido a que la formación de micelas a llegado al equilibrio; es decir, que aunque la concentración de LA se incremente más ya no habrá más formación de micelas puesto que habremos sobrepasado el valor de la CMC.

De esta forma, se determinó el valor de la CMC del resto de los biodispersantes evaluados. (Ver ANEXO II)

En la Tabla 4, se puede observar el valor de concentración micelar crítica (CMC) obtenida por fluorometría y tensión superficial para cada biodispersante. Es claro que el biodispersante AH, forma micelas a una menor concentración en comparación con los demás biodispersantes. Sin embargo, la tensión superficial mínima es muy similar para éste biosiperante y LS52, seguido de LS10. El biodispersante LA alcanza la máxima disminución de la tensión superficial con un valor de 21.3 dn/cm.

Biodispersante	TS Mínima Lograda (dinas/cm)	CMC x TS (ppm)	CMC x Fluorometría (ppm)
LA	21.3	200	300
LS 52	41.12	300	200
LS 10	39.54	200	100
AH	40.2	40	40

Tabla 4. Comparación de los valores de CMC obtenidos por TS y por fluorometría de los diferentes biodispersantes evaluados

Determinación de isotermas de adsorción de los biodispersantes sobre el catalizador

Una vez que nos fue posible conocer algunas propiedades de superficie como el valor de la TS y CMS para cada uno de los biodispersantes evaluados, se procedió a la determinación de las isotermas de adsorción de los biodispersantes sobre el catalizador gastado de óxido de titanio, con la finalidad de conocer si son o no capaces de adsorberse sobre la superficie del catalizador y afines al mismo, logrando así la lixiviación del azufre que se encuentra adsorbido sobre la superficie del catalizador.

En la tabla 5, se reportan los resultados obtenidos al realizar el ajuste de las isotermas de adsorción de cada biodispersante sobre el catalizador gastado (TiO₂), empleando la ecuación de Langmuir.

BIODISPERSANTE	Langmuir				
	q _m (ppm/g de Cat.)	Error	K _m (ppm/g de Cat.)	Error	r ²
LS52	3405.6719	417.643	2.5e-4	8.805e-5	0.91244
LA	17731	2128.7	7.03E-05	2.38E-05	0.91048
AH	30100	5999	5.16E-05	2.06E-05	0.94676
LS 10	3700	988.51	1.39E-04	7.01E-06	0.9479

Tabla 5. Ajuste de las Isotermas de adsorción de los biodispersantes sobre el catalizador gastado de TiO₂

La ecuación de Langmuir está definida por:

$$q_e = \frac{q_m * K_m * C_e}{1 + K_m * C_e}$$

Donde:

q_e = concentración de biodispersante adsorvida en el equilibrio

q_m = capacidad de adsorción

K_m = afinidad

C_e = Concentración en el equilibrio

Existen diversos tipos de isothermas de adsorción como Freundlich, modelo BET, Temkin y Langmuir (3), sin embargo, se decidió realizar el ajuste con el modelo de Langmuir ya que es el modelo que describe de manera más sencilla el tipo de adsorción en monocapa. En nuestro caso, la adsorción de moléculas del biodispersante sobre una superficie sólida, es decir, el catalizador gastado (Figura 3).

Los parámetros de la ecuación que nos permiten caracterizar a los biotensoactivos evaluados son la capacidad de adsorción y la afinidad. Con dicho modelo, entre mayor es el valor de *q_m*, la capacidad de adsorción del biotensoactivo sobre el catalizador es mayor. En el caso del valor de *k_m*, su incremento indica una mayor afinidad entre el biodispersante y el catalizador.

Por los resultados obtenidos representados en la tabla 5, se observa que los biodispersantes LA Y AH muestran una capacidad de adsorción mayor en un orden de magnitud sobre el catalizador gastado en comparación con LS52 Y LS10. Sin embargo, los valores de *k_m* muestran que los biodispersantes LA Y AH tienen una menor afinidad sobre la superficie del catalizador gastado, por lo que la gran capacidad de adsorción puede atribuirse a una de tipo no específico. En el caso de los biodispersantes LS52 y LS10, el mayor valor de la *k_m* nos indica que la adsorción es de tipo específico sobre algunos sitios del catalizador gastado.

En las siguientes figuras es posible apreciar el ajuste que se realizó para cada biodispersante de azufre.

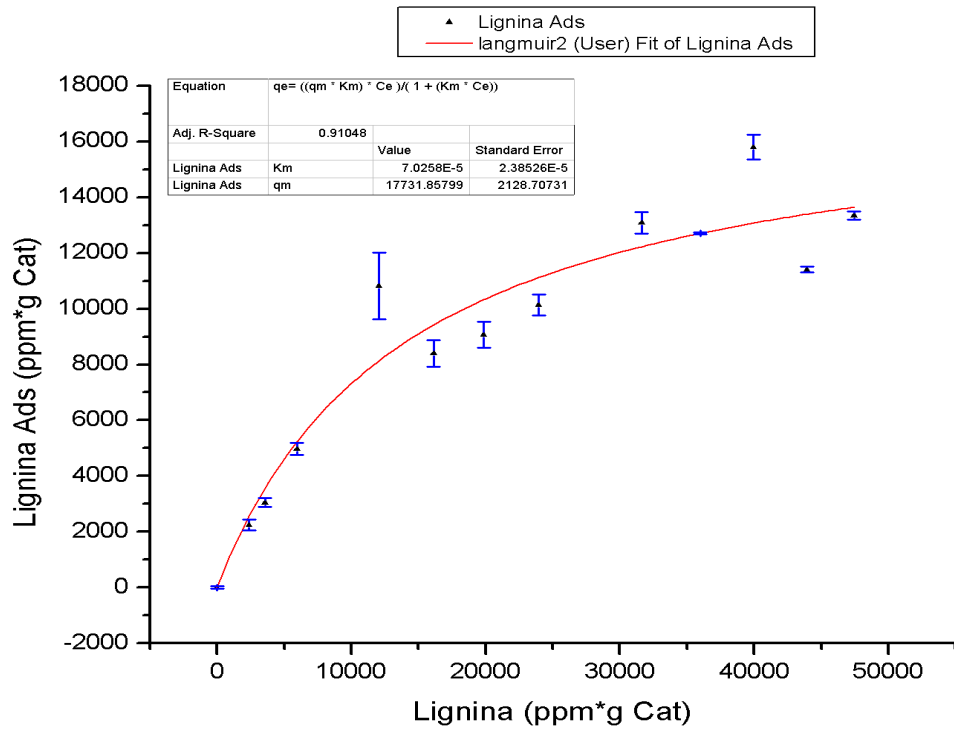


Figura 3. Isotherma de adsorción de LA sobre el catalizador gastado y su ajuste a la ecuación de Langmuir

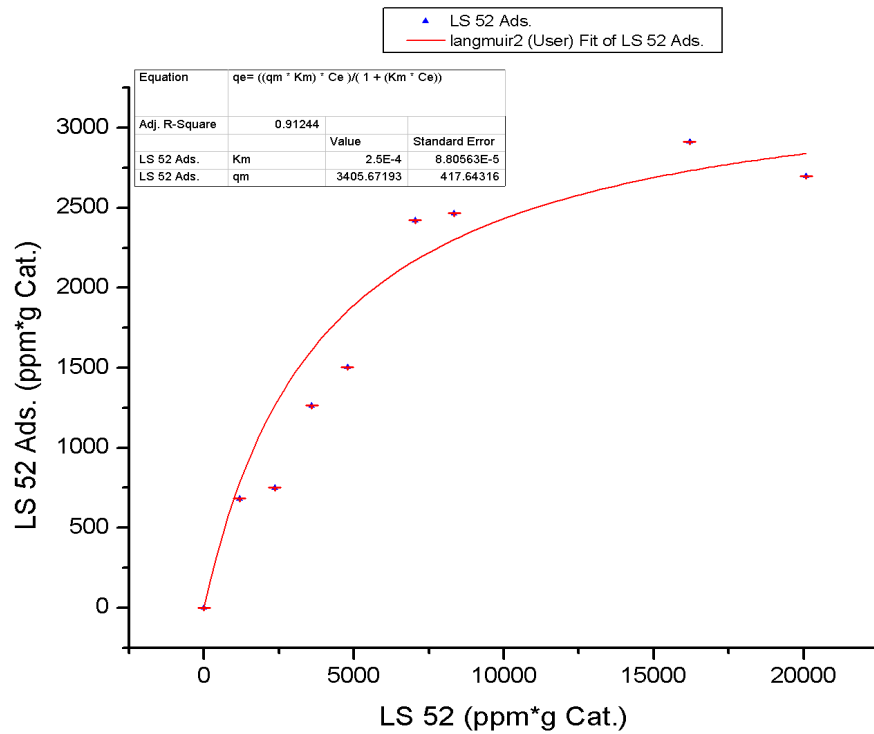


Figura 4. Isotherma de adsorción de LS52 sobre el catalizador gastado y ajuste a la isoterma de Langmuir

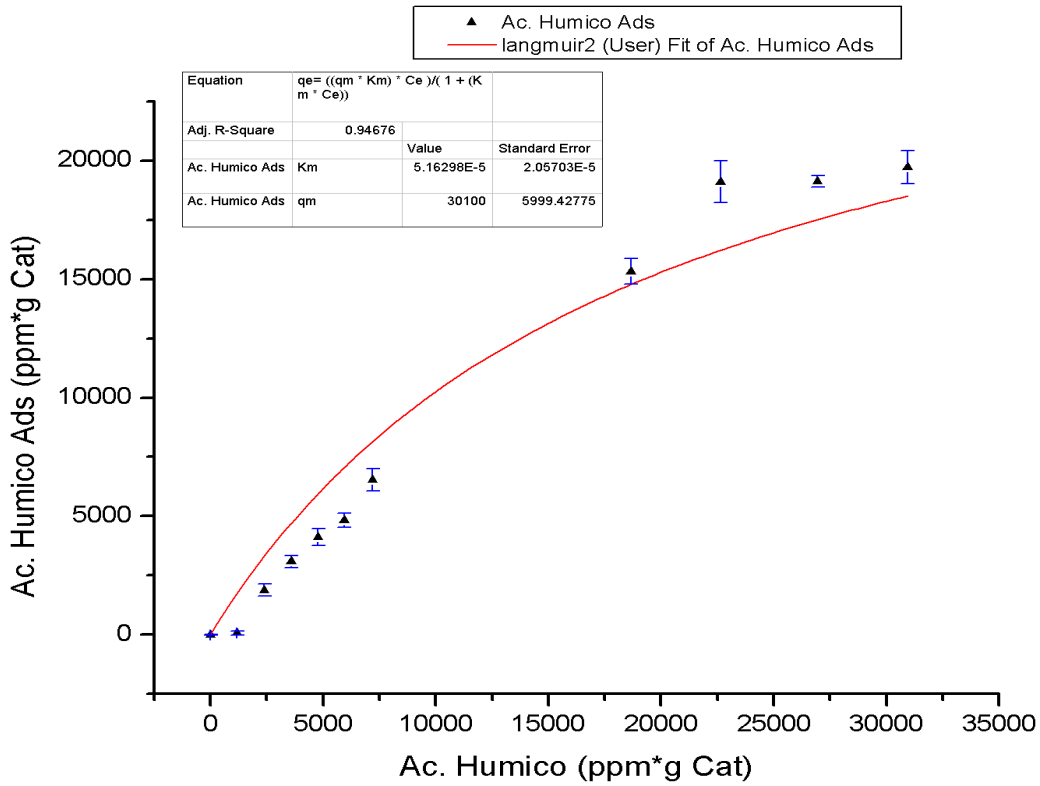


Figura 5. Isotherma de adsorción de AH sobre el catalizador gastado y su correspondiente ajuste a la isoterma de Langmuir

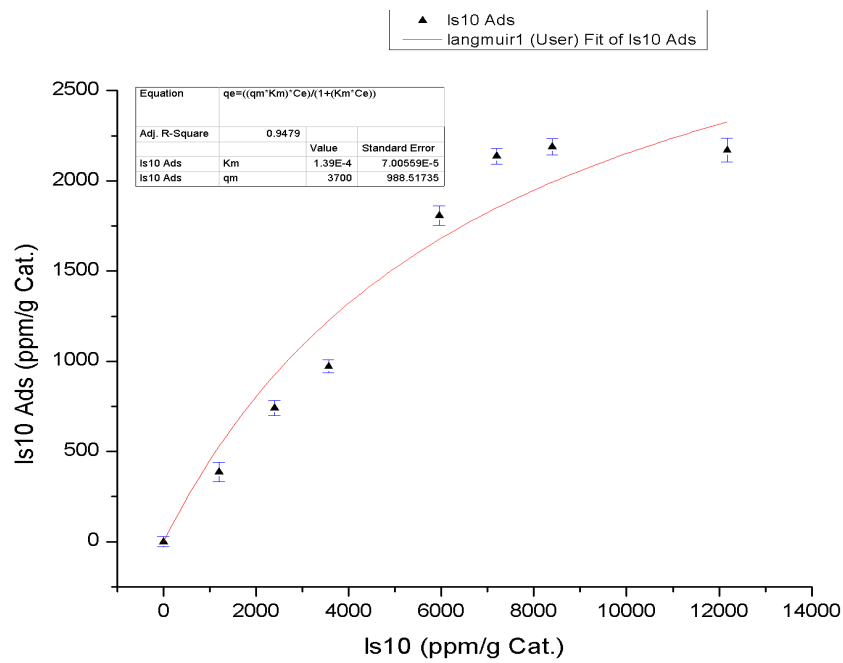


Figura 6. Isotherma de adsorción de LS10 sobre el catalizador gastado y su ajuste a la ecu. de Langmuir

Los gráficos anteriores representan el ajuste de cada isoterma de adsorción a la ecuación de Langmuir de los biodispersantes evaluados sobre el catalizador gastado.

Como se puede observar, la tendencia de los gráficos es muy similar, ya que hay una relación proporcional entre la concentración de biodispersante en la solución y la concentración del mismo adsorbida sobre la superficie del catalizador; al incrementar la concentración del biodispersante en la solución, aumenta la concentración del biodispersante que se adsorbe sobre la superficie del catalizador, hasta llegar a un punto en el cual ya no resulta óptimo continuar incrementando la concentración de dicho biodispersante, puesto que la adsorción ha llegado a su equilibrio.

Determinación de la dispersión de azufre generada a partir de la aplicación de los agentes biodispersantes sobre el catalizador

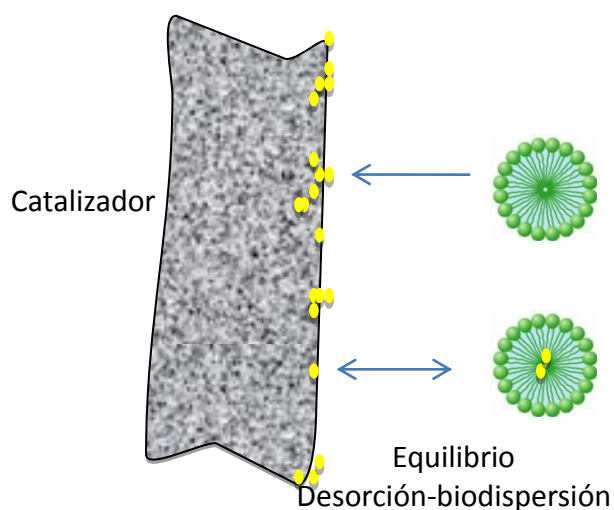
Primero se determinó la cantidad de azufre presente en el catalizador gastado, a partir de una digestión del catalizador con Tolueno (disolvente de azufre), durante un lapso de 24 hrs con agitación continua a 50 °C, de la mezcla obtenida se tomó una alícuota que fue analizada por medio del HPLC (Tabla 6).

mg de Catalizador	ml de Tolueno	ppm Azufre	% Azufre
50.7	2	1,078.39	4.25

Tabla 6. Determinación del contenido de azufre en el catalizador

Una vez conocido el porcentaje de azufre presente en el catalizador, fue posible establecer el máximo de recuperación del mismo al realizar la dispersión empleando los biodispersantes.

DISPERSION DE AZUFRE POR LOTE



Esquema 1. Desorción de azufre. Los biodispersantes hacen biodisponible al azufre dispersándolo en la fase acuosa al establecer un equilibrio desorción-biodispersión

Al evaluar la dispersión de azufre, se encontró que a temperatura ambiente no es favorable dicha dispersión para ningún biodispersante evaluado, ya que se obtuvo un máximo de dispersión de 2% en general, y que coincide con el control utilizado (sólo agua destilada). Puesto que la dispersión alcanzada no es factible, se modifica la metodología realizando un incremento de temperatura a 50 °C.

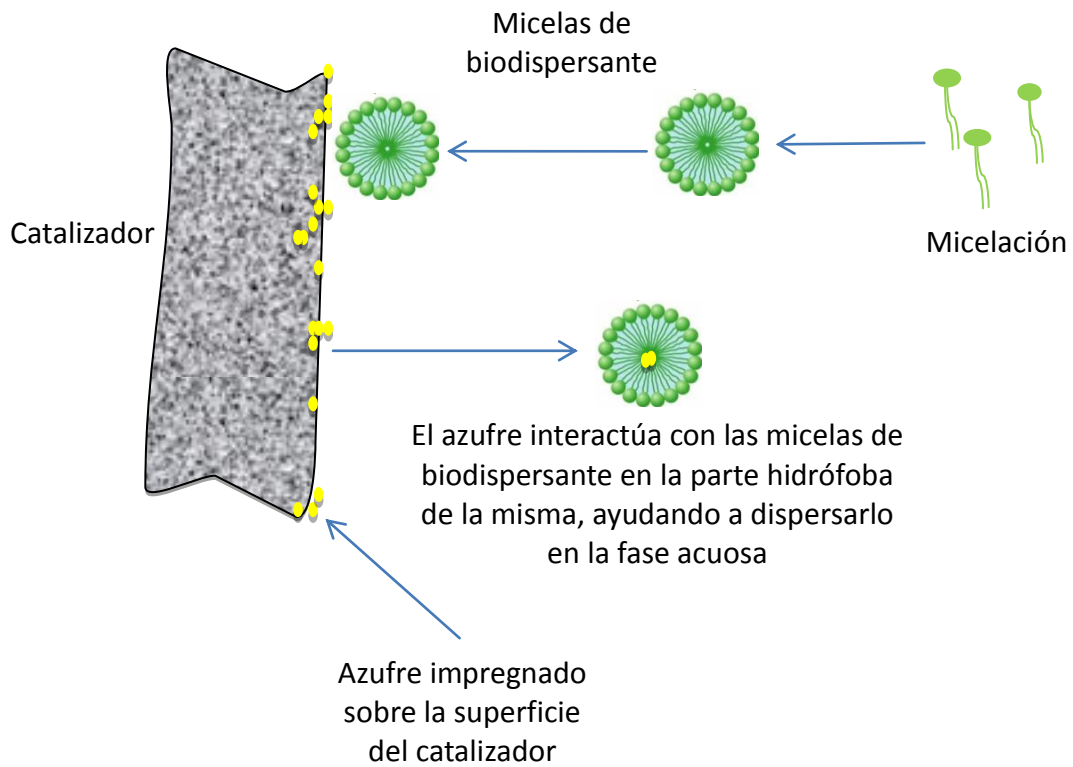
Después de realizar al menos tres repeticiones por cada tratamiento, se logró dispersar el azufre del catalizador gastado a 50°C (Tabla 7).

BIODISPERSANTE	S disperso (ppm)	% S Disperso
LA	46.30	1.24%
LS10	231.48	8.07%
LS52	384.79	11.29%
AH.	81.94	1.95%
CONTROL	91.33	2.14%

Tabla 7. Dispersión de Azufre del catalizador gastado utilizando diferentes biodispersantes a 50°C

Como puede observarse en la tabla 7, el máximo porcentaje de dispersión de azufre se logro con LS52 al incrementar la temperatura a 50°C; logrando así un máximo de dispersión de azufre del 11.29%; seguido de LS10 con 8.07%.

Tal y como se supuso al realizar los ajustes de las isotermas de adsorción el biodispersante LS52 y LS10 resultaron ser los mejores biodispersantes con una mayor afinidad hacia el catalizador gastado. Por lo que se adsorben en la superficie del catalizador gastado y desplazan las interacciones S-catalizador, formando uno nueva catalizador-biodispersante (LS52 o LS10), permitiendo así la dispersión del azufre en la fase acuosa (Esquema 2).



Esquema 2. Llegada del biodispersante a la superficie del catalizador, desplazando al azufre hacia la fase acuosa

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

A lo largo de la realización de este trabajo experimental se lograron todos nuestros objetivos, denominando así a los biotensoactivos como biodispersantes de azufre.

La evaluación de los biodispersantes se logró de manera exitosa, conociendo así algunas de sus propiedades como CMC entre otras; sin embargo la dispersión de azufre, no fue la suficiente como para emplear esta metodología a nivel industrial puesto que el máximo de dispersión alcanzado fue 11.29% con LS52.

Aunque no se logro regenerar el catalizador al 100% mediante el uso de biodispersantes, la investigación puede retomarse para diversas directrices, en particular, LS52 en conjunto con microorganismos consumidores de azufre, de esta manera se continúa la investigación en bioprocesos.

En ocasiones el catalizador regenerado sufre roturas, de ser así, se sugiere utilizarlo en otra aplicación como la fabricación de pellets que seria más económico que reprocesarlo, sin embargo ambos materiales fueron recuperados con éxito recuperando nuevamente su tiempo de vida entre 10 y 12 años.

Por el momento, es recomendable recuperar el azufre impregnado en el catalizador mediante una extracción sólido líquido, empleando tolueno o tetrahidrofurano para reducir el impacto ambiental que se esta generando, y continuar investigando por la vía biológica para encontrar una metodología más limpia.

REFERENCIAS

1. Bosio V., Viera M. y Donati E., Journal of Hazardous Materials. Integrated bacterial process for the treatment of a spent nickel catalyst.
2. Maynard E. Hall., (April 1953). Polarographic studies of sulfur compound in petroleum fractions, Vol. (25).
3. Levine, Fisicoquímica, Química de las superficies.
4. Jorge Aburto, Antonio Mendez-Orozco, Sylvie Le Borgne (2004). Hydrogels as adsorbents of organosulphur compounds currently found in diesel. Chemical Engineering and Processing, Vol. (43).
5. Jorge Aburto, Eugenio Flores Oropeza, Beatriz Zapata, María de Lourdes Mosqueira, Rafael Martínez Palou, Luis Manuel Quej Aké, Flavio Vázquez Moreno (Octubre 2008). Manual para la determinación de la concentración micelar crítica de tensoactivos mediante espectrofluorometría.
6. Hermann J. Môckel Retention of sulphur and sulphur organic in reversed phase liquid chromatography.
7. Armin Fiechter. Biosurfactants: moving towards industrial application. Pag. 208-217
8. Richmond T. Bell and M. S. Agruss. The Pure Oil Company, Chicago, Ill. Vol. 13, No. 5
9. J. B. Green, S. K. T. Yu, C. D. Pearson, and J. W. Reynolds, National Institute for Petroleum and Energy Research, P. O. Box 2128, Bartlesville, Oklahoma.
10. Farideh J. Sulfur: not a "silent" element any more (2006), Chemical Society Reviews.
11. Maynard E. Hall, Humble Oil & Refining Co (Abril 1953)., Baytown, Tex, Vol. 25, No. 4.
12. Meyer B. Elemental sulfur (1976), «Chemical Reviews». Vol. 76, pag. 367-388.
13. McManus D. (1998) Hydrogen sulphide removal from gas streams using homogeneous chelated iron oxidation catalysts, in: Proceedings of the Gas processors association European chapter meeting, London, 18 February
14. Leticia M. Torres, Boris I. Kharisov. Recuperación de V y Mo de catalizadores gastados de la industria petroquímica (2001), Parte I. Principios y método de recuperación.
15. Jean-Louis Salager, Surfactantes en solución acuosa (1993). Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.

-
16. J.L. López Fontán, J. Costa, J.M. Ruso, G. Prieto and F. Sarmiento, A nonparametric approach to calculate critical micelle concentrations: the local polynomial regression method (2004), The European Physical Journal E.

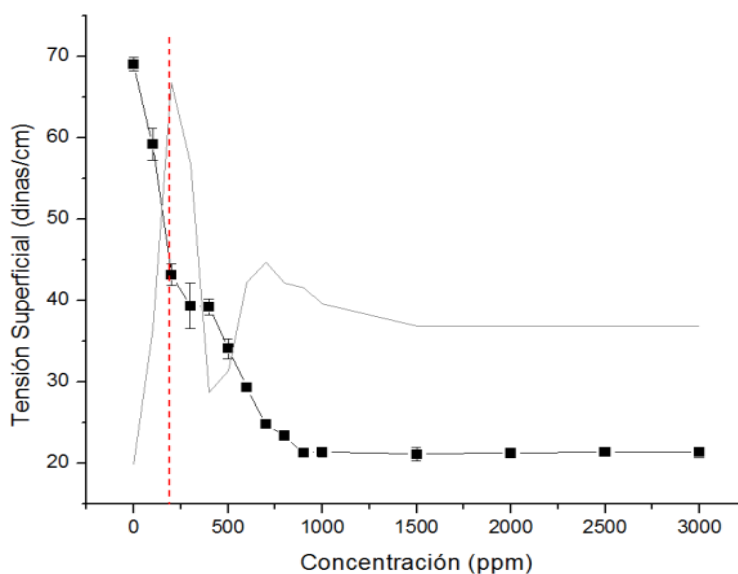
ANEXO I
REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA
DETERMINACIÓN DE LA CMC DE LOS
BIODISPERSANTES MEDIANTE
TENSIÓMETRO DUNOUY

A continuación se muestra la representación gráfica de los resultados experimentales obtenidos en la determinación de la CMC mediante tensiometría para cada biodispersante evaluado.

1. Biodispersante evaluado: L.A.
Concentración de la solución: 3022 ppm

Ppm LA	TS (dn/cm)	S.D.
0	69.02	0.83
100	59.19	1.98
200	43.13	1.34
300	39.33	2.75
400	39.18	0.99
500	34.06	1.20
600	29.3	0.45
700	24.78	0.31
800	23.36	0.54
900	21.28	0.44
1000	21.32	0.52
1500	21.1	0.82
2000	21.24	0.58
2500	21.38	0.43
3022	21.3	0.67

TABLA I. Datos correspondientes al ensayo para la determinación de la CMC del biodispersante LA

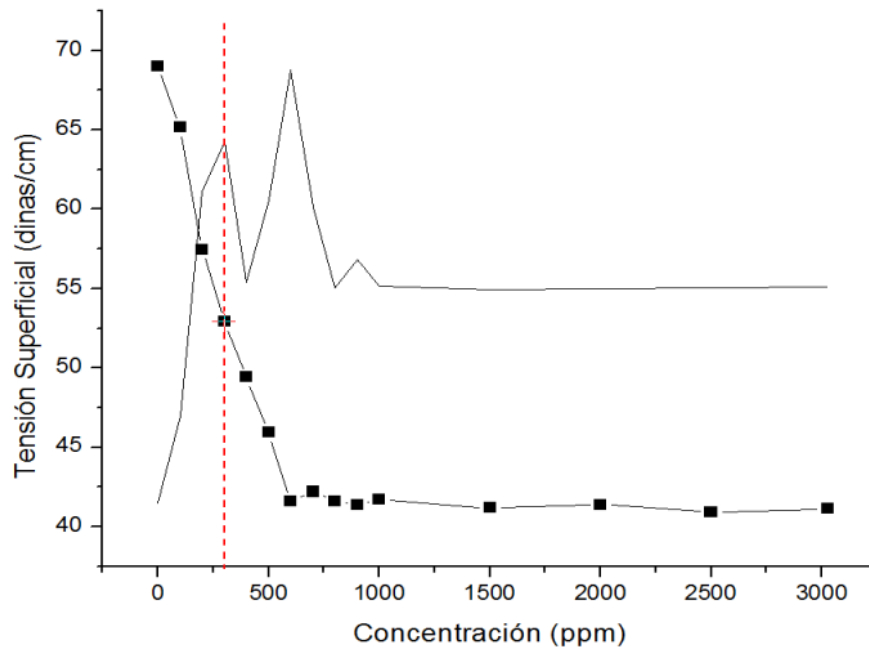


Gráfica I. Determinación de la CMC mediante el tensiómetro Dunouy del biodispersante LA.

2. Biodispersante evaluado: LS52
Concentración de la solución: 3026 ppm

ppm	TS (dn/cm)	S.D.
0	69.02	0.83
100	65.18	0.88
200	57.48	1.85
300	52.92	0.93
400	49.42	0.44
500	45.96	0.82
600	41.58	0.79
700	42.2	0.71
800	41.62	0.53
900	41.38	1.22
1000	41.7	0.60
1500	41.18	0.98
2000	41.4	1.02
2500	40.9	1.03
3026	41.12	0.95

TABLA I.I Datos correspondientes para la determinación de la CMC para el biodispersante LS52

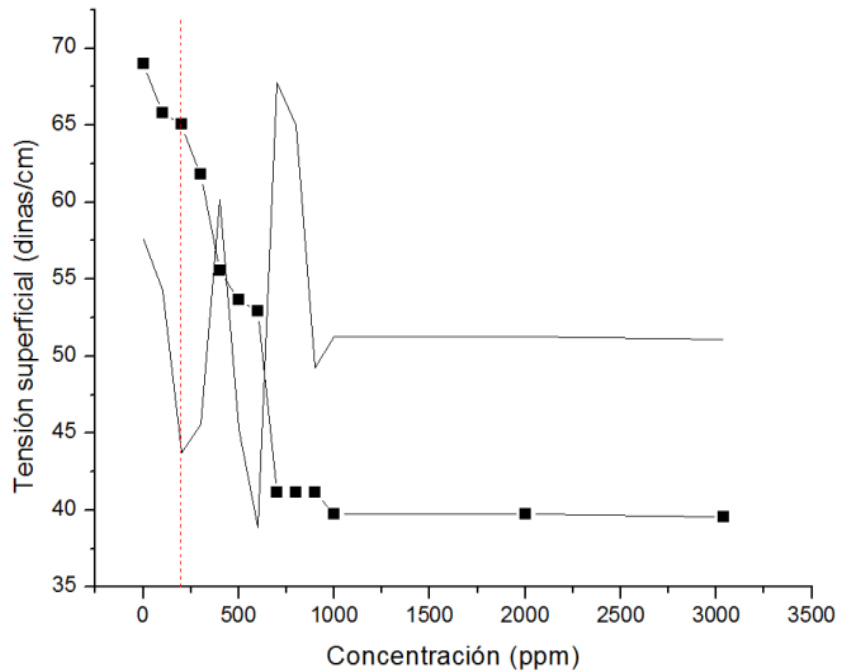


Gráfica I.I Determinación de la CMC del biodispersante LS52

3. Biodispersante evaluado: LS10
Concentración de la solución: 3040 ppm

ppm	TS (dn/cm)	S.D.
0	69.02	0.83
100	65.82	1.42
200	65.04	0.79
300	61.80	1.15
400	55.58	0.61
500	53.66	1.25
600	52.92	1.20
700	41.16	1.43
800	41.14	0.18
900	41.14	0.90
1000	39.76	0.84
2000	39.76	0.55
3040	39.54	1.16

TABLA I.II Datos correspondientes a la determinación de la CMC del biodispersante LS10



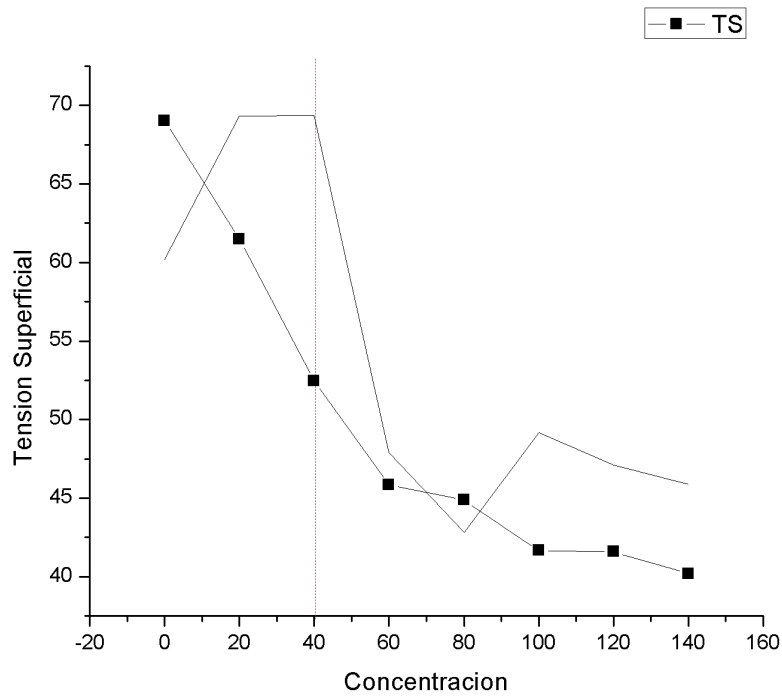
Gráfica I.II Determinación de la CMC para el biodispersante LS10

4. Biodispersante evaluado: AH
Concentración de la solución: 306 ppm

Este biodispersante se evaluó a una concentración menor que los anteriores, esto debido a que a pequeñas concentraciones de AH disminuye de manera considerable la tensión superficial, además que la CMC se encuentra por debajo de las 300 ppm.

ppm	TS (dn/cm)	S.D.
0	69.02	0.83
20	61.48	1.04
40	52.46	1.35
60	45.86	0.61
80	44.88	0.44
100	41.66	0.95
120	41.58	1.09
140	40.2	0.37

TABLA I.III Datos correspondientes a la determinación de la CMC empleando AH



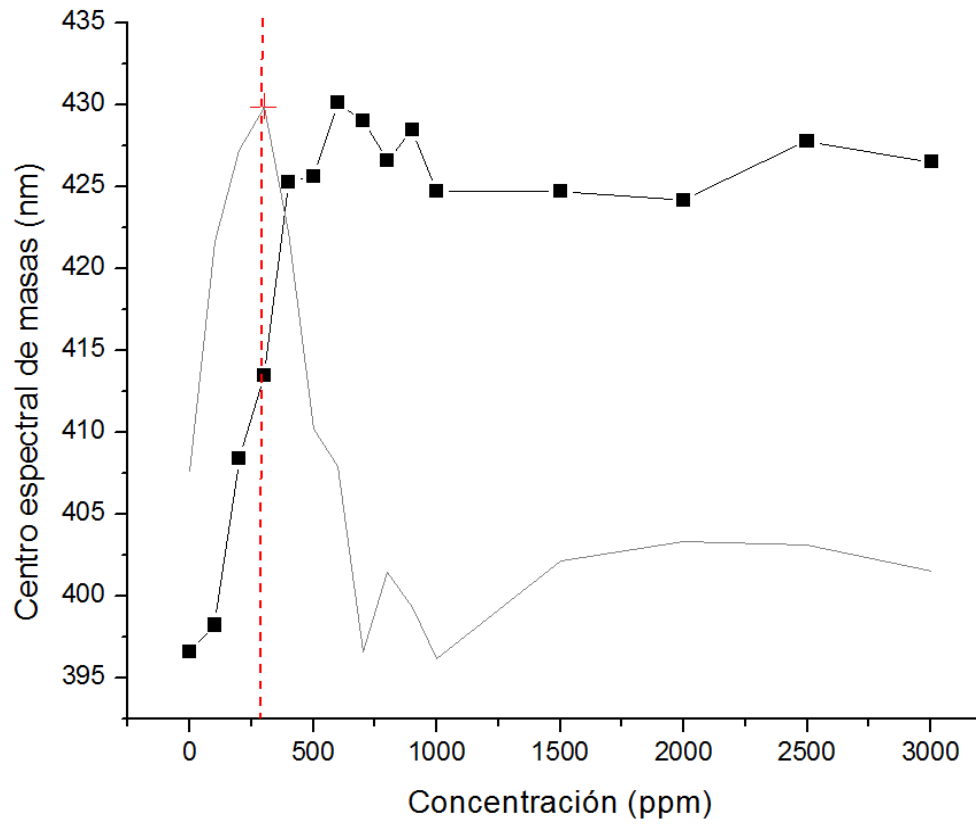
Gráfica I.III Determinación de la CMC mediante tensiómetro de Dunouy del biodispersante AH.

ANEXO II
REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA
DETERMINACIÓN DE LA CMC DE LOS
BIODISPERSANTES MEDIANTE
ESPECTROFLUOROMETRÍA

A continuación se muestra los resultados experimentales obtenidos para cada biodispersante en la obtención de la CMC mediante espectrofluorometría.

1. Biodispersante evaluado: LA
Concentración de la solución: 3006 ppm

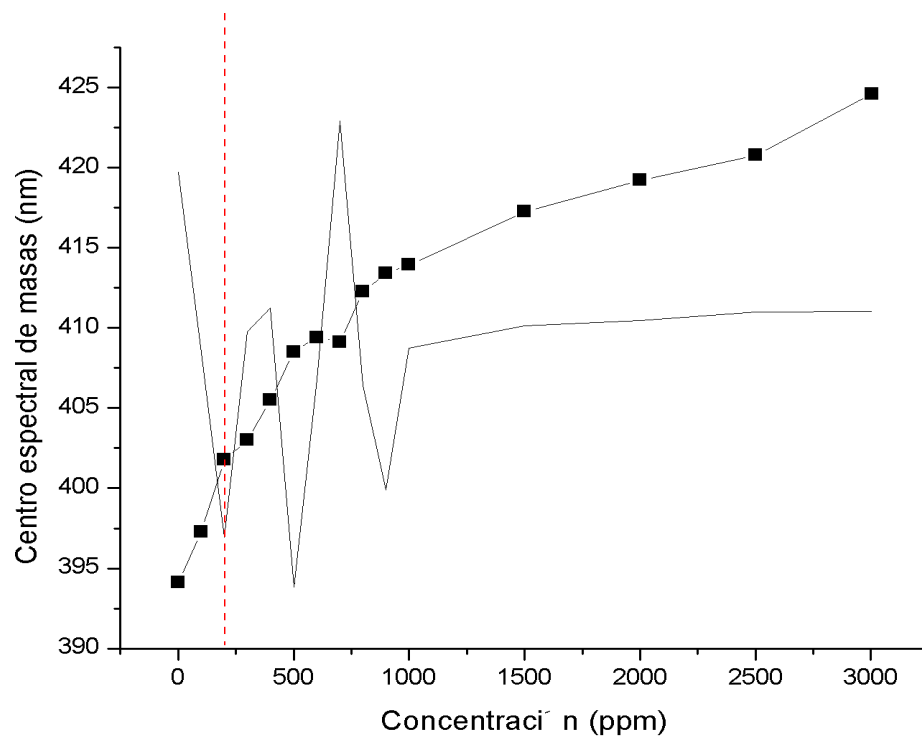
Concentración (ppm)	(ml) Sol. Biodispersante	(ml) Agua	Sol Pireno (μ l)	CEM (nm)
0	0	2	50	396.588635
100	0.06	1.89	50	398.207625
200	0.13	1.82	50	408.409734
300	0.199	1.751	50	413.460196
400	0.26	1.69	50	425.271785
500	0.33	1.62	50	425.620839
600	0.39	1.56	50	430.104046
700	0.46	1.49	50	429.043265
800	0.53	1.42	50	426.595707
900	0.6	1.35	50	428.486625
1000	0.66	1.29	50	424.734155
1500	1	0.95	50	424.683806
2000	1.3	0.65	50	424.15548
2500	1.6	0.35	50	427.76542
3006	1.95	0	50	426.502669



Gráfica 1
CMC: 300ppm para LA

2. Biodispersante evaluado: LS52
Concentración de la solución: 3020 ppm

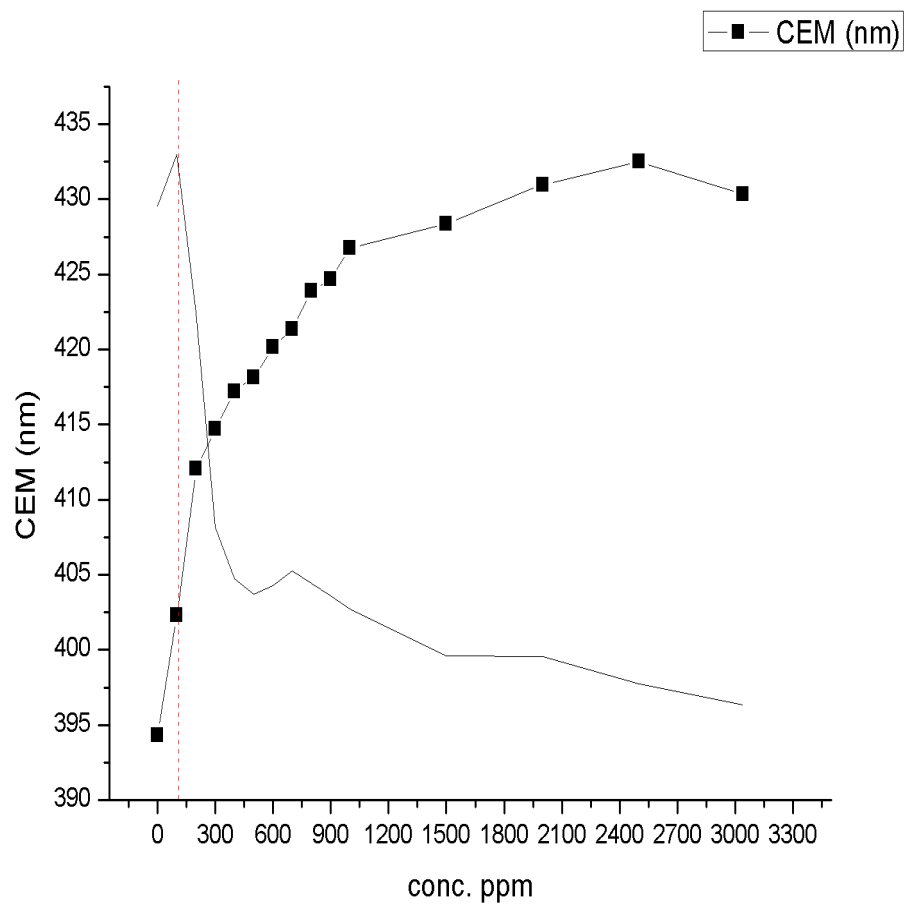
Concentración (ppm)	(ml) Sol. Biodispersante	(ml) Agua	Sol Pireno (μl)	CEM (nm)
0	0	2	50	394.132622
100	0.06	1.89	50	397.283266
200	0.13	1.82	50	401.788936
300	0.199	1.751	50	402.992697
400	0.26	1.69	50	405.489133
500	0.33	1.62	50	408.499739
600	0.39	1.56	50	409.415022
700	0.46	1.49	50	409.128694
800	0.53	1.42	50	412.270199
900	0.6	1.35	50	413.414531
1000	0.66	1.29	50	413.926885
1500	1	0.95	50	417.247784
2000	1.3	0.65	50	419.215735
2500	1.6	0.35	50	420.783296
3020	1.95	0	50	424.606214



Gráfica 2
CMC: 200ppm para el ensayo de LS52

3. Biodispersante evaluado: LS10
Concentración de la solución: 3040 ppm

Concentración (ppm)	(ml) Sol. Biodispersante	(ml) Agua	Sol Pireno (μ l)	CEM (nm)
0	0	2	50	394.326242
100	0.06	1.89	50	402.320999
200	0.13	1.82	50	412.052825
300	0.199	1.751	50	414.717715
400	0.26	1.69	50	417.226099
500	0.33	1.62	50	418.148557
600	0.39	1.56	50	420.166874
700	0.46	1.49	50	421.37393
800	0.53	1.42	50	423.882451
900	0.6	1.35	50	424.662203
1000	0.66	1.29	50	426.766738
1500	1	0.95	50	428.372978
2000	1.3	0.65	50	430.970869
2500	1.6	0.35	50	432.498334
3006	1.95	0	50	430.339875

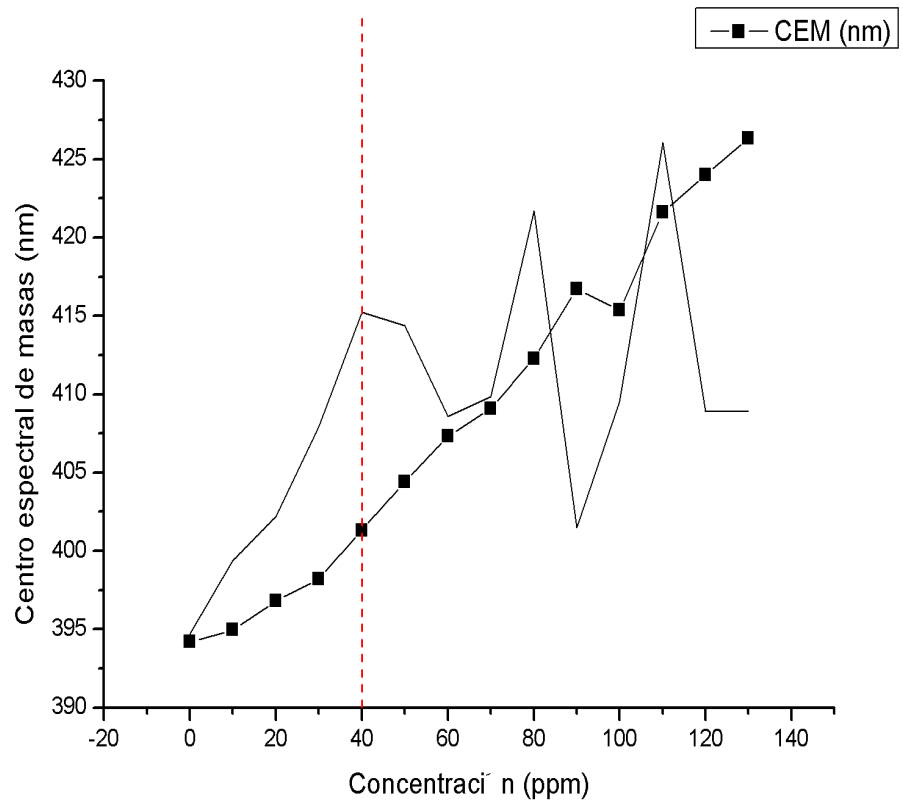


Gráfica 3
CMC: 100 ppm para LS10

4. Biodispersante evaluado: AH
Concentración de la solución: 3002 ppm

Para este biodispersante, es evidente en la tabla que las concentraciones tienen valores inferiores en comparación con los 3 biodispersantes anteriores; esto es debido que al llegar a concentraciones mayores de 150 ppm la forma del espectro se pierde en su totalidad y ya no es posible realizar una determinación adecuada.

Concentración (ppm)	(ml) Sol. Biodispersante	(ml) Agua	Sol Pireno (μ l)	CEM (nm)
0	0.006	2	50	394.326242
10	0.013	1.937	50	402.320999
20	0.019	1.931	50	412.052825
30	0.026	1.924	50	414.717715
40	0.033	1.917	50	417.226099
50	0.039	1.911	50	418.148557
60	0.046	1.904	50	420.166874
70	0.053	1.897	50	421.37393
80	0.059	1.891	50	423.882451
90	0.06	1.890	50	424.662203
100	0.073	1.877	50	426.766738
110	0.079	1.871	50	428.372978
120	0.086	1.864	50	430.970869
130	0.093	1.857	50	432.498334



Gráfica 4
CMC: 40 ppm para el ensayo de ÁH

**DEDICA DE UNA FORMA MUY ESPECIAL PARA
EL INGENIERO:**

EDUARDO LOPEZ ROCHA

Porque nunca encontrare la forma de agradecer
todo el apoyo y la amistad que me has
brindado...

Porque a tu lado he aprendido
a recibir de una forma positiva
los golpes de la vida profesional...

Y porque cuando te he necesitado siempre
has estado ahí para apoyarme y
escucharme...

He tenido amigos... pero ninguno
se compara contigo...
porque escuchar, saber entender
nadie mejor que tu!

**¡GRACIAS POR TU AMISTAD Y
APOYO INCONDICIONAL!**

DEDICADA CON CARIÑO PARA MI PROFESOR:

I.Q. MARIO BARROSO MORENO

No hay forma de agradecer
todo el apoyo brindado
a lo largo de la carrera...

Porque fue capaz de romper
la barrera alumno-maestro

Y porque al estar a punto
de darme por derrotada
y abandonar mis estudios
profesionales,
fue usted quien
me aliento a seguir
adelante con un gran
ESPIRITU DE LUCHA!!!

GRACIAS POR TODAS SUS ENSEÑANZAS!!!

DEDICADA CON AMOR PARA:

Q.F.B. RIGOBERTO GONZALES GARCIA

Por todo tu amor
por todo tu apoyo
por toda tu comprensión...

Porque junto a ti
reafirme nuevamente
mi concepto sobre
el amor...

No hay forma de
agradecer todo
lo que haces
por mí

Doy gracias a Dios por
ponerte en mi camino...

DEDICADA PARA MIS COMPAÑEROS DE QUIMICA DELTA

Yesy, Alex, Eduardo, Yaninne, Hilda, Brenda y
nuestro becario Arturo...

Porque junto a ustedes
he aprendido
que el trabajo es
más ameno y los
resultados del mismo
crecen de forma
positiva cuando
realmente se trabaja
en equipo...

Y porque juntos
aprendimos que el
criticar el trabajo de los
demás, cualquier tonto
puede hacerlo...

Porque si no fuera
por todos nuestros
bellos momentos y por
su compañía
Ya hubiese renunciado...

LOS QUIERO CHICOS!!!