

AVPNMA DE MEXICO

# UNIVERSIDAD NACIONAL

03072

# AUTONOMA DE MEXICO 29

UNIDAD ACADEMICA DEL CICLO PROFESIONAL Y DE POSGRADO DEL C. C. H.

PROYECTO ACADEMICO DE ESPECIALIZACIÓN MAESTRIA Y
DOCTORADO EN BIOTECNOLOGÍA
SEDE: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES BIOMEDICAS

ESTUDIO DE LA DEGRADACION BIOLOGICA AEROBIA DE METILAMINAS Y DIMETILFORMAMIDA EN SOLUCION ACUOSA

TESIS

Que para optar por el grado de

MAESTRO EN BIOTECNOLOGIA

Presenta

HIPOLITO LUCERO SANCHEZ

TESIS CON FALLA LE ORIGEN

Ciudad Universitaria, México, D.F.

1991





## 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 está 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.

## CAPITULO PRIMERO

# CONCEPTOS Y DEFINICIONES FUNDAMENTALES

## INDICE DE CAPITULO

## I. TIPOS DE CONTAMINACION

- I.1 Definición
- I.2 Contaminación física
- I.3 Contaminación química
- I.4 Contaminación por efectos bióticos (biológica)

## II. BIODEGRADACION

- II.1 Definición
- II.2 Mineralización
- II.3 Substancias persistentes y recalcitrantes
- II.4 Substancias xenobióticas y biogénicas
- II.5 Cometabolismo
- II.6 Adaptación

#### III.BIOACTIVIDAD

- III.1 Desentoxificación
- III 2 Bioactividad
- IV. TRATAMIENTO Y PREVENCION DE LA CONTAMINACION
- V. BIBLIOGRAFIA

## I TIPOS DE CONTAMINACION

En el uso cotidiano del lenguaje es bastante frecuente que se use y abuse de algunas palabras, llegando a entenderse de diferente manera un concepto original. Un caso típico de nuestros días es la palabra ECOLOGIA, que proviene del griego oikos, -- que significa hogar o lugar para vivir y que fue conceptualizada por el zoólogo alemán Einst Haeckel, quien definió oekologie como la relación de los animales con su medio orgánico e inorgánico.--, pero que la mayoría usa como equivalente a medio ambiente no contaminado.

Por esta razón, se considera conveniente iniciar este trabajo aclarando algunos conceptos y definiciones que se usarán a lo largo del presente volumen.

La primera definición importante es la de <u>contaminación</u>: El concepto de contaminación puede entenderse de diferentes formas, así por ejemplo en una enciclopedia (Encyc. Brit. 1974), se puede encontrar:

"La contaminación es causada cuando un cambio en las condiciones físicas, químicas ó biológicas en el medio ambiente dañan la calidad de la vida humana, incluyendo efectos sobre otros animales ó plantas, industrias y aspectos culturales y estéticos".

Si se profundiza un poco más, la definición de contaminación que aparece en un libro de ecología (Odum, 1972) es la siguiente:

"La contaminación es un cambio perjudicial en las características físicas, químicas y biológicas de nuestro aire, nuestra tierra ó nuestra agua, que puede afectar ó afectará nocivamente la vida humana o la de especies beneficiosas, nuestros procesos industriales nuestras condiciones de vida y nuestro acervo cultural, ó que puede malgastar y deteriorar, ó que malgastará ó deteriorará nuestros recursos de materias primas".

Hacer extensivas estas definiciones al recurso agua no representa mayor problema que aquel de substituir y resaltar la palabra agua en el sitio adecuado. Sin embargo, se ha considerado como la definición más completa y válida para el presente propósito, la establecida por Hawkes (1985) y que dice:

"Contaminación, en el contexto agua, es la introducción de organismos, substancias ó energía en el agua, resultante a partir de las actividades del hombre, las cuales impiden sus legítimos usos como recurso natural ó como medio ambiente natural".

Como consecuencia de esta definición, el mismo autor desglosa a la contaminación del agua en tres grupos de factores, los cuales son físicos, químicos y bióticos.

## Contaminación física

La contaminación por factores físicos pueden provocar dos efectos distintos, el primero son cambios en los parámetros físicos del agua en sí misma y el segundo, cambios en la naturaleza física del substratum Los principales factores son los siguientes:

- a) Sólidos suspendidos
- b) Turbiedad
- c) Color

Reducen la penetración de la luz en el agua, alterando los procesos fotosintéticos; usualmente con consecuencias negativas en la cadena alimenticia.

## d) Agentes tensoactivos

Reducen la tensión superficial del agua, afectando aquellos procesos asociados con la formación de interfases. Además, los detergentes industriales (sobre todo aquellos de la industria textil), provocan problemas relacionados a la formación de espuma, que causan muchas veces el malogro de los huevecillos de insectos y otros animales acuáticos.

Sin embargo, el problema más importante que origina, es la supresión de corrientes de aireación, retardando los procesos de autopurificación de contaminantes orgánicos, lo que es más grave en los ríos de lento cauce.

## e) Temperatura

Los efectos ecológicos que esta variable puede provocar son bastante complejos, siendo quizá el más simple de todos el cambio en la distribución de especies, que son altamente dependientes de este factor. También puede llegar a interferir con los ciclos de vida de temporada de los insectos acuáticos, generar cambios en la razón de crecimiento de organismos y, sobre todo, provocar una menor solubilidad del oxígeno en el agua, lo que conlleva a un más rápido agotamiento resultante de la contaminación por materia organica.

#### f) Radinactividad

Este factor se asocia a la potencial acumulación (y concentración), de material radioactivo que pueden presentar algunos organismos acuáticos (por ejemplo las algas), superando, los niveles permisibles que se alcanzan en dilución.

## Contaminación química

Este tipo de contaminación es la referente a los cambios químicos del agua que afectan a las comunidades acuáticas y al recurso agua; bajo este encabezado se consideran los siguientes factores:

## a) Salinidad

Cuando en algún cuerpo de agua receptor se presentan descargas salinas, sea en solución acuosa ó sólida, se presenta un incremento en la presión osmótica de dicho cuerpo de agua receptor, actuando negativamente sobre los organismos que están adaptados a una presión osmótica menor, llegando incluso a resultarles tóxica. Los principales iones a considerar en este rubro son el sodio, el calcio, el potasio y el magnesio.

## b) pH

El efecto directo de este factor realmente solo es representativo en los extremos de la escala nominal (de 0 a 14

unidades), ya que la mayoría de las especies no experimenta un efecto directo en el intervalo de 5 a 9 unidades.

Sin embargo, es este efecto indirecto del pH, el que frecuentemente resulta peligroso, ya que por lo común afecta la toxicidad de muchas substancias, especialmente de aquel efecto tóxico que depende del grado de disociación de la molécula. Por ejemplo, el amonio es diez veces más tóxico a pH 8.0 que a pH 7.0, ó el caso del complejo níquel-cianuro, que es quinientas veces más tóxico para los peces a pH 7.0 que a un pH de 8.0.

#### c) Toxicidad

Debe entenderse en este rubro, aquel efecto derivado de la actividad propia de la especie química, tal como puede ser aquella producido por un biocida (herbicida, insecticida, plaguicida, etc).

El efecto de este tipo de contaminación sobre las comunidades acuáticas es la reducción, tanto del número de especies, como del número total de individuos, modificando el balance que entre ellas había, en la medida que algunas especies tendrán mayor resistencia y sobrevivirán con menor dificultad que de otras.

Obviamente, así como una substancia tóxica afecta a las comunidades acuáticas residentes en el cuerpo de agua receptor, también puede afectar a especies residentes fuera de él, por lo que afecta a dicho cuerpo como fuente de abastecimiento para diversos usos.

## d) Desoxigenación

Existen dos maneras de provocar la desoxigenación de un cuerpo de agua, pero la que se asocia a los factores químicos de la contaminación se origina al descargar en la corriente de agua efluentes industriales que contienen agentes reductores, como por ejemplo los sulfitos en efluentes de las industrias blanqueadoras de celulosa y las descargas ferrosas de la industria minero-metalúrgica.

Este efecto de la contaminación química no es fácil de establecer, pues casi siempre se presenta conjuntamente a otros factores de la contaminación.

## Contaminacion por efectos bióticos:

Esta sección se refiere fundamentalmente al efecto de descargas de desechos que incrementan el nivel de nutrientes en un cuerpo de agua receptor, de tal manera que el balance de las poblaciones de especies residentes en él es alterado.

El ejemplo más común de este tipo de contaminación, es aquella de origen orgánico que resulta a partir de materia orgánica biodegradable (el concepto de "biodegradablidad" se ve más adelante), tal como las descargas municipales y efluentes de las industrias que procesan material biológico (fibras textiles

naturales, alimentos, antibióticos, etc, etc.).

La modificación en el estado de nutrientes conlleva a un incremento en las población microbiana heterótrofa, la cual puede crecer sobre las superficies del fondo y de las orillas del cuerpo de agua, incluso flotando en forma extendida a lo largo de corrientes de agua, la cual no sólo causa una mala apariencia, sino además, al descomponer la materia orgánica y descomponerse pueden provocar una segunda contaminación.

El efecto de estas comunidades también se va a manifestar como un cambio en la concentración de los gases disueltos en el cuerpo de agua, siendo el más afectado el oxígeno, ya que éste va a ser consumido a través del metabolismo microbiano hasta un grado dependiente de la cantidad de materia orgánica arrojada al agua y la capacidad de aireación en ella, incluso pudiendo llegar parácticamente a un estado de agotamiento total del oxígeno disuelto que es conocido como anoxia.

Como resultado de esa misma actividad de descomposición de la materia orgánica, se va a producir dióxido de carbono por parte de los microorganismos (si hay anaerobiosis inclusive metano, amoníaco y sulfuro de hidrógeno, entre otros gases), disolviéndose en el agua hasta alcanzar una concentración que provoque cambios en el valor del pH.

El conjunto de estos efectos conduce a la substitución de la comunidad de microorganismos original por otra comunidad de microorganismos degradadores de la materia orgánica presente, lo que llevará a una progresiva estabilización de la materia orgánica disuelta conocida como autopurificación, proceso en el cual el nivel de oxígeno disuelto inicialmente agotado, poco a poco se irá recuperando a lo largo de la corriente de agua a través de un proceso de reaireación, tal como es representado en la figura 1.1.

Otra forma de contaminación biológica la constituye la descarga a la atmósfera de corrientes concentradas en microorganismos viables (alterados genéticamente ó no), los cuales, si encuentran a su paso algún sustrato y las condiciones favorables se reproducirán, provocando los mismos efectos descritos en líneas anteriores.

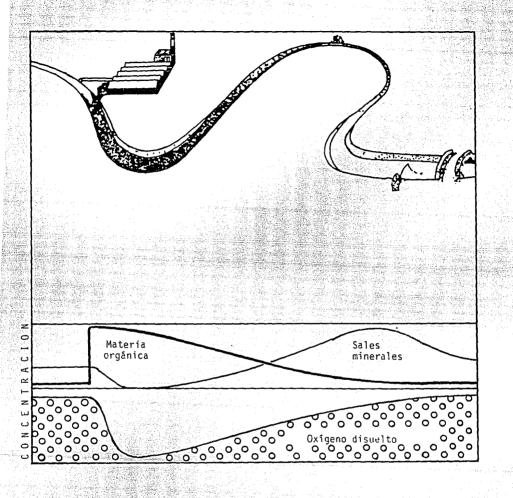


FIGURA 1,1 AUTOPURIFICACION DEL AGUA CONTAMINADA EN EL MEDIO AMBIENTE

## II. BIODEGRADACION

Los microorganismos que de manera natural se encuentran en un cuerpo de agua receptor, al entrar en contacto con la materia orgánica contaminante que a él es arrojada, tenderán a actuar sobre ella y, dependiendo de lo que esa molécula orgánica experimente, será clasificada en alguna categoría de las que a continuación se plasman (Grady, Jr. 1985).

Si la molécula es biológicamente transformada de una forma orgánica a otra, no importando el grado en que esta transformación sea llevada a cabo, se dice que la molécula es biodegradable.

Es decir, una molécula biodegradable puede ser transformada no necesariamente a una forma benigna, más aún, una substancia inocua puede convertirse en alguna forma tóxica o una substancia de rápida metabolización puede transformarse en una de difícil metabolización.

Cuando en un caso particular, el material orgánico biodegradable es transformado <u>fundamentalmente</u> a dióxido de carbono, agua y otras formas inorgánicas de la materia, se dice que es mineralizado.

No obstante de esta diferencia conceptual entre biodegradación y mineralización, en la mayoría de los casos, es muy frecuente encontrar ambos términos como equivalentes.

Por el contrario, cuando la molécula orgánica expuesta al ataque microbiano no experimenta ninguna alteración, se dice que es persistente o recalcitrante.

La diferencia entre ambas categorías, se basa en que una substancia <u>persistente</u> es aquella que no es biodegradable bajo ciertas condiciones específicas y una molécula <u>recalcitrante</u>, sería aquella que no es biológicamente transformada en absoluto. De aquí que, de acuerdo con Leslie Grady Jr., el que un material alcance la categoría de recalcitrante no es muy común.

En la práctica, un buen criterio para determinar la susceptibilidad de un compuesto orgánico al ataque y transformación por microorganismos, es el tiempo que tiene de estar presente en el planeta, ya que la mayoría de los compuestos que existen de manera natural desde hace millones de años — conocidos como biogénicos —, son biodegradables.

Otro tipo de compuestos orgánicos que han sido <u>diseñados</u> y sintetizados por el hombre, es decir, que no son naturales a la biósfera — llamados <u>xenobióticos</u> —, pueden ser biodegradables, de difícil biodegradación, persistentes ó recalcitrantes.

## Mecanismos de biodegradación

La gran mayoría de las substancias xenobióticas y muchas de las biogénicas que el hombre produce de manera artificial, — a diferencia de los compuestos que de forma natural son la base alimenticia de organismos mayores y muchos microorganismos —, no presentan en su estructura átomos de oxígeno, ni en grupos hidroxilo, ni en grupos carboxilo, por lo que no pueden ser atacados a través de reacciones de deshidrogenación, resultando bioquímicamente inaccesibles a los organismos mayores, pero no así para algunos microorganismos, principalmente bacterias (Grady Jr. 1985).

De acuerdo con Dagley (1975), esos microorganismos capaces de actuar metabólicamente sobre las substancias carentes de átomos de oxígeno en su estructura, lo hacen empleando oxígeno molecular atmosférico para catalizar las reacciones de oxidación necesarias que eventualmente llevan a una trayectoria catabólica conocida (en condiciones aerobias).

Para ello, esos microorganismos poseen (entre otras), dos tipos de enzimas muy importantes, las monooxigenasas y las dioxigenasas. Las primeras catalizan las reacciones necesarias para unir el oxigeno atmosférico al compuesto orgánico en cuestión para producir un grupo hidroxilo en la molécula, y las segundas lo fijan de forma directa al compuesto, sin agregar un átomo de hidrógeno a la cadena. La ejemplificación de las reacciones catalizadas por este tipo de enzimas puede apreciarse en la tabla 1-1 (Wood, 1982).

TABLA 1-1
OXIDACION BIOLOGICA: REACCIONES ENZIMATICAS

and the second	CION BIOLOGICA EL OXIGENO	ELECTRONES TRANSFERIDOS	PROCESO	-ENZIMAS
1, 0 <sub>2</sub> +	A ==≃ AO <sub>2</sub>	0	Fijación del	Dioxigenasas
			Oxígeno	
	A + 2H + 2e ==	<b>≟</b> . 2	Hidroxilación	Oxigenasas
Α	-он + н <sub>2</sub> о			
3. 0 <sub>2</sub> -	- e ==== 0 <sub>2</sub>	2	Dismutación	Superóxido-
0 +	2H <sup>+</sup> + e === H <sub>2</sub> C	) <sub>2</sub>		dismutasas
4. 0 <sub>2</sub> +	4H <sup>†</sup> + 4e ==≥ 2H <sub>2</sub>	0 4-	_Respiración	Citocromo-
-	-			oxidasas

A ≡ Substrato orgánico

Por otro lado, las diferentes reacciones que conducen a la biodegradación de una substancia xenobiótica ó biogénica puede ocurrir por dos diferentes mecanismos, dependiendo de la relación compuesto-metabolismo microbiano. Así, este proceso puede llevarse a cabo por las siguientes formas.

## a) Biodegradación gratuita

Grady Jr.(1985) comenta que la especificidad de una enzima, depende de la enzima en cuestión, ya que si blen es cierto que éstas exhiben cierta especificidad al enlace de un sustrato en particular, esta especificidad se refiere principalmente a su función catalítica; es decir, al tipo de reacciones mediadas por ella.

Con base en este principio, el mismo autor agrega que es relativamente frecuente que una substancia xenobiótica que guarda cierta semejanza con un compuesto análogo natural biodegradable sea degradada biológicamente, a condición de que sus diferentes grupos funcionales (xenobióticos) no alteren significativamente el sitio activo donde se ejerce la actividad enzimática.

Esta apropiación de una enzima existente, la cual pasa a tener una actividad catalítica en un sustrato nuevo (xenobiótico), es lo que se conoce como biodegradación fortuita o gratuita. Esta forma de biodegradación es la que se reporta como el principal mecanismo por el cual las bacterias atacan compuestos xenobióticos (Grady-Jr. 1985).

Sin embargo, es muy importante agregar que si el compuesto xenobiótico, pese a su semejanza con un análogo natural, no es capaz de inducir la respuesta enzimática de los microorganismos, su biodegradación solo procederá en la presencia del inductor natural.

## b) Cometabolismo

Este tipo de degradación biológica de una substancia (fundamentalmente en compuestos xenobióticos), ha sido definida como:

"La transformación de un substrato de no crecimiento, en presencia de un substrato de crecimiento u otro compuesto transformable" (Grady Jr, 1985).

En esta definición debe entenderse como substrato de no crecimiento aquel que no sostiene la división celular, es decir, que no es útil como única fuente de carbono y energía.

Tratando de aclarar la diferencia entre cometabolismo y biodegradación gratuita, Grady Jr. agrega:

"Si un compuesto xenobiótico es cometabolizado por un cultivo microbiano puro, entonces, los productos del metabolismo tendrán que acumularse debido a la naturaleza del cometabolismo. Esto es, si los productos metabólicos pueden ser completamente

metabolizados, ellos eventualmente proveerían los requerimientos energéticos necesarios, permitiendo entonces al compuesto servir como única fuente de carbono y energía para el crecimiento, lo cual por definición no es cometabolismo ".

Por otro lado, el hecho de que un microorganismo posea la capacidad genética para poder metabolizar un compuesto químico, xenobiótico o biogénico, no necesariamente implica que pueda actuar sobre él en cualquier momento. Esto es, si una comunidad de microorganismos está expuesta a un substrato determinado, bajo el cual está desarrollándose y, en un momento dado, ese substrato es substituído por otro compuesto biodegradable, la comunidad microbiana va a resentir un "choque", donde algunos de los individuos y/o especies que la componen pueden desaparecer, pero si los sobrevivientes logran estabilizar el sistema metabolizando ese nuevo substrato, se dice que los microorganismos se han adaptado.

Se dice que un proceso de <u>adaptación</u> <u>o aclimatación</u> es aquel donde una comunidad de microorganismos sujeta a un cambio en su substrato de desarrollo, va a experimentar los mecanismos necesarios para emplear esa nueva substancia como fuente de energía para su crecimiento.

Según Gaudy Jr.(1972), durante este proceso la población microbiana sufrirá un proceso de selección y su respuesta puede no iniciar con un cambio en las especies predominantes, sino que puede iniciar por la inducción de las enzimas necesarias por parte de esas especies dominantes para metabolizar ese nuevo substrato. Sin embargo, Painter (1985), comenta que es más común pensar que en este proceso predominen los cambios en la composición de las especies originalmente presentes, que en una adaptación enzimática o mutación.

## III. BIOACTIVIDAD

Independientemente de si la degradación del material biológico xenobiótico disuelto en una corriente de agua sea llevado a cabo por cometabolismo ó por biodegradación, un factor que poco a poco ha venido tomando importancia, es el de conocer qué tipo de productos metabólicos se forman durante ese proceso de degradación, principalmente de aquellas propiedades y características asociadas con una potencial actividad tóxica ó de acumulación en el medio ambiente (debido a la formación de un producto recalcitrante), inclusive en un organismo vivo.

Cuando un compuesto químico tóxico es arrojado al medio ambiente y entra en contacto con microorganismos, de tal manera que la molécula es modificada por la acción de estos, perdiendo su capacidad real ó potencial de daño a una o más especies animales, de vegetales o microbianas, ese proceso es conocido como desintoxicación.

El proceso opuesto, es decir, cuando una substancia química en sí mísma inocua, es convertida bajo la influencia de la acción de microorganismos a un producto peligroso (tóxico) para alguna especie viva, el proceso es frecuentemente llamado activación o bioactivación.

Cuando en el proceso de bioactivación, la molécula original puede ser biodegradada hasta la mineralización por los microorganismos presentes en el sistema, los metabolitos tóxicos que se formen, solo serán intermedios y no persistentes, por lo que eventualmente serán destruídos, pero si el sistema no es cerrado, entonces será importante ubicar el tiempo en el que esta destrucción ocurra, pues si el metabolito tóxico tiene alta movilidad en el medio ambiente, pudiera desplazarse antes de ser degradado por los microorganismos.

El fenómeno de bioactivación es bastante más frecuente en procesos de cometabolismo que en cualquier otro fenómeno, seguido por el de biodegradación parcial.

Alexander (1981), cita como ejemplos de este fenómeno, la formación de los compuestos tóxicos mono y dimetilmercurio partir de la metilación de mercurio inorgánico y metilación de arsénico inorgánico para formar metilarsinas

1. 
$$Hg^{+2} \longrightarrow CH_3Hg^{\dagger} \longrightarrow (CH_3)_2Hg$$

2. 
$$CH_3As(0)(OH)_2$$
 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsH + (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>As

Un caso especial de biactivación, lo constituye la transformación de una molécula tóxica para una especie, en otra molécula tóxica para otra especie. Para ilustrar este caso, Alexander (1981) reporta el ejemplo del alcohol pentaclorobencílico que es un agente agrícola antifúngico aplicado en los cultivos de arroz, y el que puede ser enzimáticamente transformado en suelos a ácido triclorobenzoico y tetraclorobenzoico, que son tóxicos para las plantas.

## IV. TRATAMIENTO Y PREVENCION DE LA CONTAMINACION

Hasta este punto, solo se ha mencionado lo referente a los conceptos asociados a la contaminación y la forma en que los microorganismos presentes en el medio ambiente se relacionan con las substancias orgánicas contaminantes que son arrojadas en él.

La práctica de desechar muchas substancias al medio ambiente sin considerar los efectos negativos que con el paso del tiempo acarrearía hoy prevalece con mayor o menor grado en muchos países y sectores de la sociedad. Sin embargo, poco a poco la concepción de que "dilución no es solución a los problemas de la contaminación" (Ottengraf, 1987), ha venido ganando terreno y se vienen instalando sistemas de tratamiento para tratar los desechos que inevitablemente se generan y recuperar la calidad ecológica del medio ambiente.

Un sistema de tratamiento ideal sería aquel que concentrara y destruyera la contaminación por medio de la integración de la substancia contaminante a algún ciclo de la naturaleza y, si bien los sistemas de tratamiento biológico se acercan más que los sistemas de tratamiento fisicoquímicos, a cumplir con este papel, solo lo logran cabalmente con algunas substancias; con otras lo hacen parcialmente y con otras resulta imposible. En otras palabras, los sistemas de tratamiento no son la solución absoluta, tienen límites que deben considerarse para su aplicación.

Bajo esta consideración, lo ideal es prevenir la contaminación y tratar lo que sea imposible de evitar. Así, uno de los principales retos que tienen los investigadores acerca de los sistemas de tratamiento, es qué hacer con las substancias que no pueden integrarse a un ciclo biológico; es decir, con las substancias recalcitrantes, porque a través de tratamiento fisicoquímico las puede concentrar y luego quemar (si esto es posible), pero entonces genera una de las contaminaciones más graves y contra la que aún no hay nada para evitarla, la contaminación térmica.

La salida por la que se está optando hasta este momento es la más sencilla de todas, que es la de no producir esas substancias xenobióticas recalcitrantes. Por ejemplo, Wood (1982) reporta que anualmente se sintetizan mundialmente 200,000 nuevos productos de la química orgánica y la tendencia en los países avanzados es --con base en ciertos criterios de evaluación --, la supresión y negación de los permisos de producción de substancias xenobióticas. Algunas de las pruebas que la OECD (1981) establece para este fin, son listadas en la tabla 1.2.

En México, el Programa Nacional para la Protección del Medio Ambiente (1990), indica que la industria genera diariamente 370,000 toneladas de residuos sólidos, de los cuales 13,000 pueden ser clasificados como peligrosos, pero no apunta los criterios de evaluación, ni si están en proceso de implantar su tratamiento ó cancelar su producción, además, también apunta que tan solo la industria química libera mensualmente al mercado más de 3 mil

nuevos productos, pero de igual manera no comenta si existen o estan en proceso de implantacion mecanismos para clasificarlas desde el punto de vista del interes del medio ambiente y se establescan las normas que regulen los permisos de produccion.

#### TABLA 1.2

## PRUEBAS DE EVALUACION DE AGENTES QUIMICOS DE LA OECD

## 1. PROPIEDADES FISICOQUIMICAS.

(Donde se estima la emisión, movilidad, degradación potencial y acumulación abiotica en el medio ambiente)

- Solubilidad en el agua
- Coeficiente de partición (n-octanol/agua)
- Capacidad de formación de complejos en agua
- Estabilidad térmica y en el aire

## 2. EFECTOS SOBRE SISTEMAS BIOTICOS.

- Prueba de inhibición del crecimiento de algas
- Prueba de reproducción de Daphnia sp

## 3. DEGRADACION Y ACUMULACION.

- Biodegradabilida rápida
- Biodegradabilidad inherente
- Prueba de simulación-tratamiento aerobio de desechos
- Biodegradabilidad en suelos
- bioacumulación

## 4. EFECTOS A LA SALUD.

- Toxicología de corto plazo
- Toxicología de largo plazo
- Entre otras

## V. BIBLIOGRAFIA:

Alexander, M. (1981). Biodegradation of chemicals of environmental concern. Science, 211 (1), 132-138.

Dagley, S. (1975). American Science, 63, 681.

Encyclopedia Britannica (1974). 15a. Ed. Helen Hemingway Benton, Publisher E.U.A.

Gaudy Jr., A.F. y Gaudy, E. T. (1972). Mixed microbial populations. Adv. Biochem. Eng., 2, 97-143.

Grady Jr.,C.P. L. (1985). Biodegradation, its measurement and microbiological basis. <u>Biotech.</u> <u>Bioeng.</u> <u>27</u>(5\*), 660-674.

Hawkes, H.A. (1985). Ecology of polluted waters. En <u>Comprehensive</u>
<u>Biotechnology</u>, V.4., ed. Moo-Young, M., Ed. John Wiley • Sons. pp. 801-818.

Odum, E. P. (1972). Contaminación e higiene ambiental. En Ecología, Ed. Interamericana, México, D.F. 1972, p. 476.

O.E.C.D. (1981). <u>Guidelines for testing of chemicals</u>. Ed. Organisation for Economic Co-operation and Development: Paris, Francia.

Ottengraf, S. (1987). Biological systems for waste gas elimination Trends in Biotechnology, 5(5), 132-136.

Painter, H.A. (1985). Biochemistry of waste treatment. En Comprehensive Biotechnology, V.4., ed. Moo-Young, M. Editorial John Wiley \* Sons. pp. 773-784.

Programa Nacional para la Proteccion del Medio Ambiente 1990-94 (1990). Ed. <u>Secretaria de Desarrollo Urbano y Ecologia</u> (Sedue), México, D.F. México.

Wood, John M. (1982). Chlorinated hydrocarbons: oxidation in the biosphere. <u>Environ. Sci. Technol.</u>, <u>16</u>(5), 291A-297A.

## CAPITULO DOS

## SISTEMAS DE TRATAMIENTO

## INDICE DE CAPITULO

## I. CLASIFICACION DE LOS SISTEMAS DE TRATAMIENTO

- I.1 Sistemas fisicoquímicos y biológicos
- I.2 Tratamiento primario, secundario y terciario

## II. TRATAMIENTO FISICOQUIMICO

## III.TRATAMIENTO BIOLOGICO

- III.1 Parámetros básicos
  - -- Carbón orgánico total (COT)
  - -- Demanda química de oxígeno (DQO)
  - -- Demanda bioquímica de oxígeno (DBO)
  - -- Oxígeno disuelto (OD)
  - -- Producción de biogas
  - -- Sólidos

## III.2 Sistemas aerobios convencionales

- -- Lodos activados
- -- Lagunas aireadas y de estabilización
- -- Reactores o filtros biológicos de soporte fijo
- -- Reactores biológicos rotatorios (biodiscos)

## III.3 Sistemas anaerobios convencionales

- -- Digestores
- -- Reactor de lecho empacado y fluidificado
- -- Reactor de biodiscos anaerobio
- -- Reactor de manto de lodos

## III.4 Sistemas no convencionales

- III.5 Nociones para los criterios de selección
- -- Carga orgánica
- -- Requerimientos de agua tratada
- -- Características de la materia orgánica presente

## IV. BIBLIOGRAFIA

## I. CLASIFICACION DE LOS SISTEMAS DE TRATAMIENTO

Cuando el agua residual de una unidad industrial es enviada hacia una planta de tratamiento, dicha corriente pasa a través de una serie de operaciones y equipos que la irán depurando progresivamente hasta el grado deseado, técnicamente factible y previamente establecido.

A ese conjunto de operaciones y equipos ordenados de manera adecuada respecto del flujo del agua residual a depurar, se le conoce como sistema de tratamiento y, en función de las operaciones que lo constituyen, puede ser clasificado de la siguiente manera:

> FISICOOUIMICOS: Aquellos compuestos únicamente por operaciones fisicoquímicas

SISTEMAS DE

TRATAMIENTO BIOLOGICOS: Aquellos constituídos por operaciones fisicoquímicas y, al menos una operación de tipo biológico

Ahora bien, un sistema de tratamiento biológico, puede · desglosarse en operaciones de tratamiento primario, secundario ó terciario.

El tratamiento primario siempre es fisicoquímico, el secundario es de tipo biológico y el terciario puede ser de ambos tipos, aunque predominan los fisicoquímicos.

En el tratamiento primario, se agrupa operaciones como la cribación (filtración), la sedimentación de sólidos y flotación de líquidos ligeros (como los aceites), la neutralización y algunas veces la oxigenación. Indirectamente en este tratamiento puede darse un acondicionamiento de temperatura si el influente a la planta de tratamiento está relativamente caliente.

Este tipo de tratamiento se encuentra localizado al inicio de una planta de tratamiento y tiene como objetivo principal el retiro del material sólido suspendido (principalmente de gran tamaño) y ciertas fases líquidas que pueden interferir en las operaciones subsecuentes. Tal es el caso de material como bolsas de hule y hojas de papel.

El tratamiento secundario tiene como objetivo fundamental la remoción del material orgánico carbonoso disuelto en el agua residual y del material orgánico suspendido de tamaño coloidal que pueda ser metabolizado por acción de los microorganismos ó adherido a la pared celular de los mismos.

Al final de una planta de tratamiento están localizadas las operaciones para el tratamiento tercjario, en el cual se busca refinar la depuración del agua residual. Como se mencionó anteriormente, las operaciones pueden ser biológicas o fisicoquímicas. En las primeras el objetivo puede ser la remoción de material nitrogenado disuelto en el agua residual (nitratos, nitritos o amoníaco), fósforo disuelto o algunos metales bioacumulables a relativamente ba jas concentraciones.

Dentro de las operaciones de tratamiento fisicoquímico pueden ubicarse aquellas necesarias para retirar substancias específicas como las que dan color, metales pesados, sales minerales disueltas, sólidos suspendidos y desinfección del agua tratada.

## II. TRATAMIENTO FISICOQUIMICO

Como se mencionó líneas arriba, este tipo de operaciones puede encontrarse tanto en el tratamiento primario como en el terciario y, aprovechando las diferencias en las propiedades físicas y químicas de las substancias presentes en el agua residual, busca separarlas. Las operaciones que destacan en este tipo de tratamiento son las siguientes.

## Tratamiento primario

## 1. CRIBADO

Esta operación consiste en una serie de rejillas de diferente tamaño de abertura, entre las cuales se van a retener grandes partículas suspendidas en la corriente de agua residual, tal como pueden ser hojas de papel, ramas de plantas, entre otros, incluso en el caso de drenajes municipales, pequeños animales muertos.

El material así acumulado es posteriormente removido con cierta frecuencia por rastrillos, que lo depositan en recipientes para un posterior confinamiento en suelos o incineración.

## 2. CLARIFICACION-FLOCULACION-DESNATACION

Esta operación en realidad son tres y pueden encontrarse separadas o juntas en un solo equipo.

Esta operación, por un lado (en el fondo de los equipos), separa los sólidos suspendidos de cierto tamaño que han pasado a través de las cribas (material arenisco principalmente), si además, al equipo han sido agregados los polímeros floculantes necesarios para aglutinar el material sólido coloidal que se encuentre suspendido en el agua residual, estos al incrementar su tamaño, también sedimentarán clarificando el agua.

En la superficie del agua en tratamiento, se formarán una especie de natillas de diverso origen, como pueden ser substancias jabonosas o aceitosas, y que por tener una densidad menor a la del agua flotarán y serán desechadas por un vertedero localizado en la parte superior del equipo.

Un poco abajo de la superficie del líquido, se localiza otra salida del equipo y que es por donde descarga el agua residual, que en teoría solo contendrá en ese momento substancias disueltas.

A los sólidos floculados y areniscos sedimentables que en este tratamiento primario se han retirado del agua residual se les conoce como <u>lodos primarios</u> y pueden ser tratados posteriormente como desechos sólidos: confinados o incinerados.

#### 3. NEUTRALIZACION

En esta operación el objetivo es controlar el valor del pH alejado de los extremos, lo cual puede ser muy importante si la corriente de agua va a pasar por un tratamiento biológico. El control de este parámetro será más importante si el agua a tratar es de origen industrial, ya que las corrientes de origen doméstico usualmente tienen un pH no muy alejado del valor neutro.

#### 4 DESENGRASADORES-OXIDADORES

Esta operación usualmente se logra en un solo equipo y consiste de provocar la flotación de líquidos aceitosos en la superficie del agua en proceso de tratamiento y separarlos por medio de un vertedero en la parte superior del equipo.

Para inducir la formación de las dos fases líquidas y la flotación de las aceitosas, se burbujea aire en el agua residual desde el fondo del recipiente para que el ascenso de la burbuja arraste al material aceitoso.

En este proceso, el oxígeno del aire burbujeado puede llegar a oxidar aquella materia orgánica de fácil oxidación. Cuando este proceso se realiza en un solo equipo, la aeración suele hacerse por medio de agitadores-mezcladores y al tratamiento se le conoce como reducción de la "demanda de oxígeno inmediata" (Grutsch y Mallatt. 1976).

#### 5. FILTROS

Cuando el agua residual a tratar contiene materiales sólidos, que por su tamaño son difíciles de sedimentar y no se aplican polímeros floculantes ó que estos por la interferencia de alguna substancia presente en el agua residual no logran desarrollar su función eficientemente, que pueden llegar a dañar equipos subsecuente, tales como bombas o instrumentos, el agua residual puede se filtrada. Esta, sin embargo, no es una operación común en el tratamiento primario.

#### ENFRIAMIENTO

Durante el paso del agua residual a través de los diferentes equipos que compongan el tratamiento, ésta se va enfriando hasta alcanzar el equilibrio con la temperatura ambiente. Sin embargo, si el gradiente de temperaturas entre su valor de llegada a la planta de tratamiento y la temperatura ambiente (u otro valor establecido) es muy grande, este proceso de equilibrio térmico puede tardar más tiempo que el de residencia del agua residual en los equipos que constituyan el tratamiento primario. En estos casos, el tratamiento primario puede incluir un gran tanque de almacenamiento de agua residual como estabilizador térmico (y de flujo volumétrico) o incluso algún equipo más específico como las torres de enfriamiento.

Usualmente no existen otro tipo de operaciones de tratamiento primario más específicas, como podrían ser adsorción de carbón activado o extracción líquido-líquido en disolventes, pero no es imposible que puedan llegar a existir (Robbins, 1980), inclusive sistemas de tratamiento químico con la intención de reducir la bioactividad o facilitar la biodegradación de alguna substancia presente en alguna corriente a depurarse por tratamiento biológico.

Finalmente. cabe agregar que la clasificación las operaciones anteriormente descritas como parte del tratamiento primario de aguas residuales, no coincide para todos los autores, va que mientras Schmidt (1976) propone esta clasificación. Grutsch y Mallatt (1976) solo considera como tratamiento primario la material sólido en las cribas remoción y sedimentadores-desnatadores y todas las demás operaciones descritas las agrupa como tratamiento intermedio. Barnes (1967), clasifica a las cribas como tratamiento preliminar y a la sedimentación-floculación como tratamiento primario.

## Tratamiento terciario

Estas operaciones ubicadas al final de la cadena de equipos de tratamiento van a dar una calidad de depuración más fina. Usualmente son las siguientes:

## 1. FILTRACION

Después de que la mayor parte de los sólidos sedimentables del tratamiento secundario (principalmente material celular), han sido removidos por sedimentación en el tratamiento secundario, aún quedan algunos sólidos en forma coloidal en bajas concentraciones.

Estos sólidos serán removidos a través del paso del agua residual tratada por filtros rellenos con grava y arena, colocados de tal forma, que el material más fino no sea arrastrado fuera del equipo por el flujo de agua ni se oclusione con mucha frecuencia. Ambos materiales son el medio filtrante que retendrá a los sólidos suspendidos.

## 2. DESINFECCION

Si el agua residual tratada va a ser desalojada al ducto del drenaje o un cuerpo de agua, la operación siguiente va a ser la desinfección. Usualmente, la desinfección ocurre en recipientes donde el agua residual tratada es llevada al contacto ya sea con cloro gaseoso, hipoclorito, cloraminas o más recientemente con ozono, los cuales actuarán oxidando y matando los microorganismos, tanto patógenos como inocuos, que estén presentes. Dependiendo de la calidad del agua en ese momento, el agua tratada puede o no pasar a través de otro tren de filtros de grava y arena o no.

## 3. FILTROS DE INTERCAMBIO IONICO

Cuando el agua proveniente de los primeros filtros de grava y arena va a ser recirculada, por ejemplo en un proceso industrial, o pese a que va a ser desechada al drenaje, tiene un valor alto de conductividad, es común que sea procesada a través de filtros de intercambio iónico, tanto aniónicos como catiónicos donde se busca reducir su contenido de sales minerales disueltas.

## 4. ADSORCION

El material de adsorción más empleado es el carbón activado. Este se usa por lo general, para remover substancias que dan cierta coloración o aroma al agua residual tratada y que por estética, reglamentación o condición para un ulterior uso del agua es indeseable. Las unidades que comúnmente se encuentran para esta operación son unidades empacadas tipo "filtro".

Otro empleo de esta operación es para remover substancias específicas, tales como metales pesados a concentraciones traza o alguna substancia que por sus características no puede tolerarse ni a bajas concentraciones en el agua tratada, como por ejemplo las substancias recalcitrantes o peligrosas, como los cianuros (Anónimo, 1980).

Evidentemente, existe la posibilidad de encontrar otro tipo de operaciones, tales como la destilación (Metry, 1979), ultracentrifugación (Quang, 1978), electrodiálisis (Mulligan y Fox, 1976), etc., pero no son comunes, tanto por el costo de la operación como por la mayor complejidad de las mismas.

#### III. TRATAMIENTO BIOLOGICO

El tratamiento biológico, puede realizarse a través del empleo de microorganismos completos "libres", microorganismos completos "inmovilizados" en una matriz o con una parte de ellos, como son las enzimas

Dentro de los primeros sistemas, es decir, aquellos que emplean microorganismos "libres", se encuentran todos aquellos sistemas convencionales, tanto aerobios como anaerobios. Los segundos y terceros se relacionan con los sistemas no convencionales, de los cuales se tratará más adelante.

Un sistema de tratamiento biológico puede ser de tratamiento secundario o terciario, En el secundario su objetivo va ser la remoción de materia orgánica disuelta en el agua residual a través su transformación a material celular y biogases (dióxido de carbono, metano, etc.), principalmente y otros matabolitos de menor relevancia (ácidos orgánicos de bajo peso molecular).

En el tratamiento terciario, un sistema biológico puede tener como objetivo la remoción de algún nutriente (principalmente nitrógeno y fósforo) a través de su incorporación celular y/o producción de algún metabolito derivado o bien, puede tener como objetivo la acumulación de cierto material que no sea metabolizable, pero que sea sujeto de la actividad de los microorganismos, por ejemplo metales pesados como el cromo, el cobalto o el mercurio.

#### III.1 PARAMETROS BASICOS

Dependiendo de la concentración del oxígeno disuelto, los sistemas de tratamiento biológico pueden dividirse en aerobios y anaerobios. Sin embargo, hay una serie de parámetros básicos y comunes a ambos e independientes del tipo de agua residual que se esté tratando.

Entre estos parámetros no se ha considerado necesario incluir, pese a que también son parámetros básicos, la temperatura y el pH, porque no representan mayor problema conceptual.

## Carbon orgánico total (COT)

Este parámetro al igual que la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), representa una medida de la concentración del material orgánico contaminante en el agua residual y consiste en la cuantificación de la fracción que corresponde al carbón constituyente de las moléculas orgánicas disueltas y/o suspendidas.

Cuando la muestra por analizar ha sido filtrada o centrifugada para remover los sólidos suspendidos, la cantidad de carbón orgánico cuantificado en la fase acuosa, usualmente es llamado carbón orgánico disuelto (COD). Si la muestra no es manipulada a través de ninguna operación para remover los sólidos suspendidos, el carbón orgánico determinado conserva el nombre de carbón orgánico total.

El fundamento teórico de la técnica es bastante sencillo, consiste en el calentamiento de la muestra hasta oxidar térmicamente todo el carbón presente a dióxido de carbono, el cual es determinado por alguna técnica analítica y por el porcentaje de la composición de la molécula se calcula la cantidad de carbón en la muestra.

## Demanda química de oxígeno (DQO)

Este parámetro se define como:

"Una medida del equivalente de oxígeno de la fracción orgánica que es susceptible a la oxidación por permanganato (DQO<sub>Mn</sub>) ó dicromato (DQO<sub>Cr</sub>) en una solución ácida" (Durán, 1988).

Esta técnica de oxidación química del material orgánico presente en el agua residual ha sido durante muchos años la más socorrida por su sencillez y relativa rapidez. Sin embargo, no siempre es la mejor, ya que presenta algunos inconvenientes como los dados a continuación:

- i) Un valor determinado de DQO no siempre es debido exclusivamente a la oxidación de materia orgánica, ciertas substancias inorgánicas como los sulfuros, los sulfitos, los tiosulfatos, los nitritos y el ion hierro +2 son oxidables por los agentes químicos, incrementado el valor de la DQO.
- ii) El ion cloruro, presente en el agua de muchas fuentes tratadas (después de haber sido desinfectadas con él), puede interferir en el análisis, ya que puede interaccionar con el ion plata para formar el respectivo cloruro y precipitar, impidiendo que actúe como catalizador en la reacción de digestión. Además, el ión cloruro y otros halógenos también pueden oxidarse por acción del reactivo oxidante, provocando una DQO adicional a la debida a la materia orgánica.
- iii) Una tercera interferencia puede provenir de la presencia de substancias orgánicas muy volátiles, las cuales pueden "escapar" del sistema de reflujo antes de haber sido oxidadas, dando origen a desviaciones negativas, ya que la DQO determinada será menor a la que se determinaría si toda la materia orgánica hubiera reaccionado.

## Demanda bioquímica de oxígeno (DBO)

Este parámetro da una estimación de la cantidad de oxígeno requerido por una población microbiana heterogénea para oxidar y

estabilizar a través de sus metabolismos la materia orgánica biodegradable presente en el agua residual. Usualmente este parámetro se determina con tiempos de incubación de 5 dias (DBO<sub>5</sub>) y a 20 °C o bien, incubando durante un tiempo no previamente definido, que concluye al alcanzarse la estabilización de la demanda de oxígeno, tal como puede aprecirse en la figura 2.1 y se conoce como demanda bioquímica de oxígeno última (DBO<sub>1</sub>).

Este parámetro también tiene cierto tipo de inconvenientes, como por ejemplo, la DBO determinada puede no deberse totalmente a la estabilización de la materia carbonosa, pues en el sistema también puede llevarse a cabo la oxidación microbiana del material nitrogenado a través de la siguiente reacción:

Otro inconveniente que puede presentarse al determinar la DBO de una muestra de agua residual, es cuando las substancias disueltas a cierta concentración son tóxicas a los microorganismos implicados en la determinación, ya que esas substancias los afectarían impidiendo su metabolismo y consecuente degradación de la materia orgánica, pero esto no implica que no puedan ser oxidadas microbiológicamente por otros microorganismos o a otra concentración y, consecuentemente tener una demanda bioquímica de oxígeno.

Cuando las substancias en el agua residual a probar no son moléculas reconocidas como de fácil biodegradación; esto es, que su potencial metabolización implique la inducción de las enzimas necesarias para ello, es recomendable emplear la DBO última, ya que incubar durante un tiempo corto pudiera no ser suficiente para que los microorganismos induzcan las enzimas necesarias y metabolicen la materia orgánica presente.

## Oxígeno disuelto (OD)

Este parámetro representa la concentración del oxígeno molecular disuelto en el seno de un cuerpo de agua y es el parámetro base para distinguir entre un sistema biológico aerobio y un sistema anaerobio.

Si la concentración de oxígeno disuelto en el seno del agua residual en proceso de tratamiento es mayor o igual a 2 mg/L, se dice que el sistema es aerobio, por el contrario, si la concentración es menor a este valor, el sistema opera en condiciones microaerofílicas y/o anaerobias.

## Producción de biogás

Al igual que en todo proceso biotecnológico donde el papel activo lo realicen microorganismos viables, no todo el sustrato

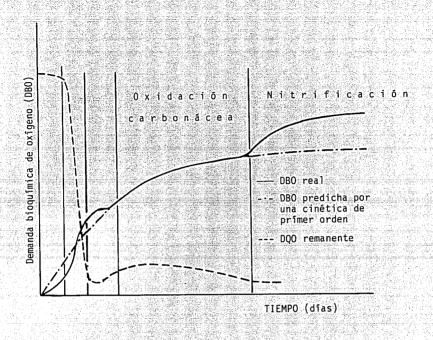


FIGURA 2.1 CURVA DE SEGUIMIENTO DE LA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO

que estos consuman va a ser transformado en material celular, parte será transformado en material metabólico (metabolitos), como gases y polímeros extracelulares entre otros.

El biogás está fundamentalmente compuesto del dióxido de carbono, y el metano que se forman en un proceso de tratamiento anaerobio y puede ser empleado para seguir el comportamiento de un sistema de este tipo, al determinar la cantidad que de estos gases se produce y la proporción en que se forman.

## Sólidos

En la literatura relacionada al tratamiento de aguas residuales se conocen tres tipos de categorías de sólidos a saber:

En la categoría más amplia, que es la de sólidos totales, debe comprenderse a la cantidad de substancias disueltas (principalmente sales) y suspendidas (tierra, biomasa, material coloidal, sales insolubles, etc.) que en una muestra de agua residual se encuentren.

Por otro lado, cuando una muestra ha sido filtrada, el material retenido en le medio filtrante puede dividirse en dos partes. La primera, conocida como <u>sólidos suspendidos volátiles</u> está compuesta por el material que se va a volatilizar, al colocar los sólidos filtrados en una mufla a 600 °C, y estará constituída principalmente por substancias de origen orgánico, como son las células, polímeros extracelulares, fracciones de material orgánico cristalino insoluble, etc.

La segunda fracción es llamada <u>sólidos suspendidos fijos</u> y es el material que queda remanente después de haber colocado los sólidos filtrados en la mufla a la temperatura indicada líneas arriba. Estos sólidos son fundamentalmente sales inorgánicas insolubles (o no disueltas por sobresaturación), tierra, etc.

Por otro lado, en la porcion líquida de la muestra filtrada se encuentran sólidos disueltos que también se dividen en fijos y volátiles, los primeros representan fundamentalmente las sales inorgánicas solubles y los segundos algunas substancias orgánicas cristalinas solubles en la muestra.

## III.2 SISTEMAS AFRORIOS CONVENCIONALES

En esta sección se entenderá como sistema convencional, aquel sistema del cual se tiene referencia de su aplicación a escala comercial o municipal en algún lugar del mundo.

Los sistemas aerobios más conocidos serán brevemente descritos en esta sección. Estos pueden subdividirse en dos grandes grupos, el primero conocido como de floculo suspendido y constituído por el sistema de lodos activados, las lagunas aireadas y los estanques de estabilización y el segundo llamado de pelicula adherida, formado por el sistema de biodiscos y el "filtro" biológico.

#### LODOS ACTIVADOS

Sin duda alguna, este tipo de proceso de tratamiento biológico es el más difundido en el mundo, en parte a su mayor porcentaje de remoción promedio con respecto a otros sistemas de tratamiento y en parte por su base tecnológica relativamente más desarrollada. El sistema puede usarse para remover el material carbonoso o bien para inducir la etapa de nitrificación de aguas residuales con alta concentración de nitrógeno amoniacal.

El sistema de lodos activados, consiste de dos equipos básicos, un tanque de aeración agitado donde se lleva a cabo la remoción de la materia orgánica disuelta en el agua residual a través de su transformación a microorganismos suspendidos en el líquido en la medida que estos la metabolicen y se reproduzcan (sólidos suspendidos en el licor mezclado, SSLM) y el segundo, un sedimentador donde la biomasa será separada de la fase líquida para ser parcialmente recirculada al tanque de aeración, mientras que el agua residual tratada es descargada a un cuerpo de agua receptor o enviada hacia el tratamiento terciario, dependiendo del uso y las características que se le quiera dar (ver figura 2.2).

Dentro de las principales limitaciones que presenta este sistema de tratamiento, se encuentran las siguientes:

- i) La mayoría de los tanques de aeración que se emplean en el sistema de lodos activados, tienen aireadores mecánicos de superficie y, aunque depende del agua residual a tratar, tienden a formar espuma, la cual limita el intercambio de gases en la interfase líquido-aire.
- ti) Son más susceptibles de desestabilización cuando se presentan cambios bruscos en las condiciones de alimentación del sistema.
- iii) Bajo condiciones aún no totalmente determinadas, pueden llegar a producirse lodos "hinchados" esto es, conglomerados de microorganismos donde predominan las bacterias filamentosas que, por efectos físicos, llevan a la no sedimentación de los lodos, impidiendo su separación del agua residual en el sedimentador secundario.

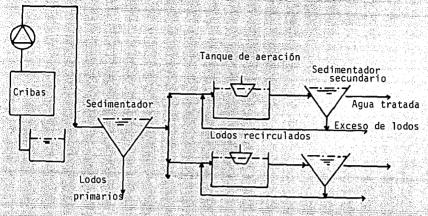


FIGURA 2,2 ESQUEMA DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO DE LODOS ACTIVADOS

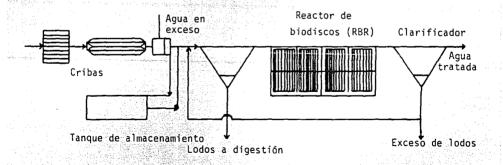


FIGURA 2.3 ESQUEMA DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO QUE EMPLEA EL SISTEMA DE BIODISCOS

(v) Este sistema de tratamiento asocia costos de operación superiores a otros sistemas aerobios, ellos debidos principalmente al gasto de energía de los aireadores para mantener al menos 2 ppm de oxígeno disuelto en el seno del líquido del recipiente de aeración y al de la bomba de recirculación de los lodos activados provenientes del fondo del sedimentador hacia el tanque de aeración, necesarios para inocular permanentemente el sistema y matener la concentración de microorganismos (SSLM) requerida en dicho tanque.

## LAGUNAS AIREADAS

Las lagunas aireadas son grandes estanques con diques, usualmente de forma rectangular y profundidades no superiores a los 5 metros, donde el oxígeno se suministra a través de aireadores de superficie pero no tienen una intensa agitación y la concentración de microorganismos por lo general se encuentra entre 200 y 500 mg/L.

En este sistema la biomasa formada es arrastrada por el agua que sale del estanque y retenida en un sedimentador que se localiza inmediatamente, de donde es removida para su posterior disposición en suelos, digestión anaerobia u otro proceso, es decir, los microorganismos no son recirculados a la laguna como en el caso de los lodos activados.

Estos sistemas tienen como principal aplicación, el tratamiento de aguas residuales industriales de relativa fácil biodegradación donde se tienen grandes extensiones de terreno.

La gran superficie de contacto que tienen estos sistemas con el aire atmosférico, los hace más vulnerables a las variaciones climatológicas del viento y humedad y de la temperatura. En el primer caso porque las pérdidas de agua por volatización y evaporación tienden a bajar la temperatura del sistema y la radiación solar a incrementarla.

## ESTANQUES DE ESTABILIZACION

En este sistema, las unidades depuradoras son grandes estanques de poca profundidad, en donde el agua residual es tratada totalmente de forma natural debido a la actividad de algas y bacterias principalmente. Es importante mencionar que la actividad de las algas es fundamental para estos estanques, pues pese a que parte del oxígeno requerido para mantener las condiciones aerobias cerca de la superficie de los mismos, proviene de la difusión del oxígeno del aire, la mayor cantidad la generan las algas que proliferan en la unidad.

No obstante lo anterior, este tipo de unidades son básicamente facultativas (aunque las puede haber anaerobias o básicamente aerobias), es decir, tienen oxígeno en las capas superficiales, pero se presentan condiciones de anaerobiosis en las capas del fondo. En la actualidad presentan poca aplicación para el tratamiento de aguas residuales industriales, quizá principalmente

debido a los grandes tiempos de retención que asocian, llegando incluso a ser tan altos como de 30 a 50 días.

## REACTORES BIOLOGICOS EMPACADOS (BIOFILTROS)

Los reactores biológicos empacados, comúnmente llamados filtros biológicos, filtros percoladores o biofiltros son unidades semejantes a un gran cilindro, a veces más largo y semejante a una torre, otras veces más radial, pero invariablemente empacado (relleno) de un material biológicamente inerte, de baja densidad específica y de gran área superficial donde los microorganismos se irán adhiriendo y reproduciendo, hasta formar la biopelícula activa donde ocurre la depuración del agua residual.

La remoción del material contaminante se lleva a cabo en la medida que el agua residual desciende a lo largo del reactor, deslizándose sobre la película de microorganismos donde ellos lo consumen.

El inconveniente que principalmente presentan este tipo de sistemas, es que eventualmente, la película microbiana puede crecer hasta el grado de provocar un desprendimiento parcial de la misma y además causar la oclusión (taponamiento) del filtro.

## REACTORES BIOLOGICOS ROTATORIOS

Este tipo de reactores también se conocen como de biodiscos y su desarrollo fue originalmente concebido en Alemania a principios de siglo. Sin embargo, debido a que la superficie de soporte fue construída con discos de madera — el cual por varios factores no resultó ser el material adecuado —, no tuvo éxito, no obstante de haber sido empleado a nivel experimental aún en los Estados Unidos en 1925. Es hasta mediados de siglo que, nuevamente en Alemania, Hartmann retoma este sistema empleando discos de material plástico, logrando buenos resultados que, en 1963, llevan a la patente del sistema en la RFA y su homólogo en los EUA, conocido como "Biodisc".

A partir de entonces, se han desarrollado una serie de investigaciones, entre las que sobresalen (Hansford y col, 1978): Pöpel en 1964, Bringmann en 1968, Hemens en el mismo año, Welch en 1969, Torpey en 1971 y 1974, Wilson en 1975, Stover en 1976, Famularo y col. en 1978 y Wilson y col. en 1980 entre muchísimos otros.

Actualmente, las investigaciones con materiales poliméricos ha llevado en los Estados Unidos a la patente del "Biosurf", que consiste en la substitución de los discos por un cilindro de material plástico muy poroso lo que ha permitido aumentar mucho la superficie de transferencia y con ello la eficiencia de remoción.

Físicamente, este tipo de equipos son un conjunto de "tinas" semicilíndricas contiguas alineadas por lo general en serie, donde la fase líquida va pasando a través de cada uno de estos recipientes, alcanzando progresivamente un menor grado de contaminación por materia orgánica disuelta.

En el centro radial común a todas las etapas está montada una flecha de acero inoxidable por lo general, que se extiende longitudinalmente a lo largo del reactor y que sirve como eje central y soporta al cilindro ó a una serie de discos delgados paralelos entre sí, arreglados de tal manera que en una etapa hay varios de ellos y el 40% de su superficie simpre estará inmersa en la fase líquida (ver figuras 2.3 y 5.1).

Su funcionamiento es sencillo y consiste en que el cilindro ó los discos cuya superficie se encuentra cubierta por una película de microorganismos que degradan la materia orgánica disuelta en el agua residual, están constantemente rotando sobre la flecha provocando, por una parte el mezclado parcial de la fase acuosa y los sólidos suspendidos que en ella se encuentren (principalmente microorganismos) y por otro lado, capturan el oxígeno necesario (si el sistema es aerobio), cuando una porción de su superficie entra en contacto con el aire atmosférico para, posteriormente, transportarlo al seno del líquido cuando esa porción de superficie vuelve a sumergirse en él.

Dentro de las principales ventajas que presenta este sistema se encuentran:

- 1) Su gran simplicidad en la construcción y la operación.
- ii) Mucho menor consumo de energía respecto del sistema de lodos activados.
- (III) Una mayor estabilidad y "resistencia" a cambios bruscos en las condiciones de operación.
- Iv) No presenta una tendencia tan grande al taponamiento del sistema por la biomasa formada como es el caso de los reactores empacados.

## III.3 SISTEMAS ANAEROBIOS CONVENCIONALES

Los sistemas anaerobios, a semejanza de los aerobios, también se subdividen en dos grupos, el primero integra a los reactores floculados, cuyo representante más conocido en el digestor y el segundo agrupa a reactores de lecho fijo y fluidificado, de biodiscos anaerobio y de manto de lodos, conocidos como de pellcula.

#### DIGESTORES

Los digestores anaerobios son construídos como un solo recipiente cerrado, es decir, son equipos de una sola etapa que tienen una alimentación y dos o tres descargas, dependiendo del tipo y uso del reactor, tal como puede advertirse en la figura 2.4.

Estos equipos pueden subdividirse en digestores de alta y baja tasa, tomando como criterios básicos de diferenciación la carga orgánica y los tiempos de residencia y retención con los que

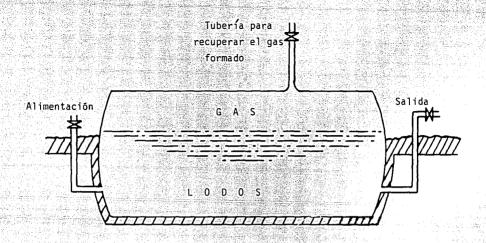


FIGURA 2.4 DIGESTOR DE LODOS. DISEÑADO PARA RECUPERAR EL BIOGAS PRODUCIDO

opere. En la tabla II-l se asientan algunas características para ambos tipos de digestores.

Los digestores de baja tasa son equipos que operan de forma semicontínua y, generalmente, no poseen sistemas de mezclado internos, por lo que la composición en su interior es heterógenea.

Por su parte, los digestores de alta tasa son equipos con un sistema permanente de mezclado interno para reducir los tiempos de residencia o aumentar la carga orgánica a tratar. Los sistemas de mezclado pueden ser de tipo mecánico o bien, comprimiendo y recirculando el biogás generado en los mismos. Esto último es más recomendable, puesto que no se tiene la presencia de partes metálicas móviles en el interior del equipo donde el ambiente es altamente corrosivo, aunque claro, implica el uso de equipos de compresión mezclado y recirculación hechos de materiales no corrosivos.

TABLA II-1

## COMPARACION ENTRE DIGESTORES DE ALTA Y BAJA TASA (Durán, 1988)

PARAMETRO	BAJA TASA ALTA TASA
하는 유명한 하시는 이 작은 이 작가 되는 것이 모든 그를 모르는 그들을	
Tiempo de digestión, d	30 a 60 👙 - 10 a 20
Carga orgánica, lb SSV4 ft d	0.04 a 0.10 0.15 a 0.40
Criterio de volumen, ft / unidad	
a. Lodos primarios 💮 🛁	2 a 3 1.33 a 2.0
b. Lodos primarios c/lodos de	
filtros percoladores	4 a 6 2.66 a 4.0
c. Lodos primarios c/lodos de	
sistemas aireados	4'a 8 4 a 6
일 맞이 보고 하다. 100mm control (1985년 1987년 1986년	

SSV = sólidos suspendidos volátiles

La principal desventaja que presentan estos equipos estriba en la gran sensibilidad a las variaciones de la temperatura y el pH, ya que para el primer parámetro tienen un intervalo de operación de 25 a 35 °C y para la segundo un valor óptimo entre 7.0 y 7.2 unidades.

## REACTOR DE LECHO FIJO

Estos reactores son cilindros totalmente cerrados para evitar la infiltración de aire, teniendo solo la aberturas de alimentación del agua residual y salida de los gases formados y el agua tratada.

Los materiales de relleno donde se adhieren los microorganismos son usualmente plásticos de baja densidad o gravas muy pequeñas y la materia orgánica contaminante al igual que en los sistemas de película aerobios será removida en la medida de que sea

transportada por difusión al interior de la biopelícula donde será transformada a material celular y metabolitos. El biogás formado en esta región, será desalojado de la película microbiana bajo el mismo mecanismo.

El principal problema que presentan estos equipos es su potencial tendencia al taponamiento en la medida que la película microbiana aumente sobre la superficie inerte que la soporta y se desprenda parcialmente.

# REACTOR DE LECHO FLUIDIFICADO

El principio de operación de este tipo de equipos es prácticamente idéntico al de los de lecho fijo, pero con la diferencia de que la alimentación del agua residual siempre es por el fondo de la columna y con un gasto volumétrico suficiente para que su velocidad dentro del reactor mantenga suspendidas las partículas del material inerte donde se soportan los microorganismos.

#### REACTOR DE BIODISCOS ANAFRORIO

Los reactores de biodiscos anaerobios tienen un fundamento igual a los reactores de biodiscos aerobios, con la salvedad de que su operación es anaerobia, debido a la construcción de una tapa que lo cierra totalmente, impidiendo la entrada de aire al sistema.

# REACTOR DE MANTO DE LODOS

Este tipo de reactores también está constituído por un recipiente cerrado herméticamente, el cual es alimentado a través de un tubo que descarga directamente en el fondo del recipiente y que está inmerso en la biomasa que constituye el manto de lodos. Este manto se eleva desde la parte inferior del reactor hasta una altura cercana a 1/3 del mismo (Noyola y col., 1989).

Dentro del reactor, el agua residual durante su recorrrido ascendente pasa a través de dicho manto de lodos donde la materia orgánica es removida por los microorganismos y finalmente es descargada por el domo del equipo. Los gases producto del metabolismo microbiano anaerobio, tambien son desalojados en la parte superior del reactor, pero por una línea diferente a la del agua tratada.

#### 111.4 SISTEMAS NO CONVENCIONALES

En la literatura relacionada con el campo de la biotecnología ambiental, llegan a encontrarse reportes de trabajos de tratamiento de aguas residuales empleando un arreglo o enfoque especial, lo cual puede ser simplemente a escala de laboratorio, de mesa o un prototipo, pero con potencialidad de ser adaptado a una escala superior y difundirse. Esto es lo que se entendería como sistemas no convencionales. Entre esos reportes resaltan los siguientes.

En 1983, van Ginkel y col. publican los resultados de sus experimentos acerca de la caracterización de la inmovilización en alginato de calcio de *Nitrosomonas europaea* para su potencial uso en la nitrificación de aguas residuales, empleando un reactor agitado.

El mérito de este trabajo reside en ser de los primeros trabajos acerca del empleo de células inmovilizadas para el tratamiento de aguas residuales y reportar como una conclusión, que el problema de la aplicación de este enfoque se encontraba en desarrollar soportes más baratos y más estables, pues las aguas residuales son polidisoluciones de una gran cantidad de iones que pueden interactuar con dicho soporte o con algún componente de él, como el calcio en este caso particular.

No obstante lo anterior, establece claramente su uso potencial para la nitrificación de aguas residuales en plantas de lodos activados, pues facilitaría la recirculación de este tipo de microorganismos que, por sus condiciones de reproducción y de la operación de las plantas de tratamiento, son usualmente "lavados" del sistema.

Un enfoque complementario es aquel descrito por Chevalier y de la Noue (1985), en donde se emplean microalgas (Scenedesmus acutus y S. obliquus) inmovilizadas en carragenina para remover fósforo y nitrógeno amoniacal. Sin embargo, no especifican un sistema particular de tratamiento.

# III.5 NOCIONES PARA LOS CRITERIOS DE SELECCION

Como se comentó líneas arriba, el sistema de tratamiento biológico más difundido en el mundo es el de lodos activados, pero esto no significa que sea la mejor opción para todos los tipos de agua residual a tratar, más aún, el hecho de otros sistemas de tratamiento se vengan impulsando de alguna manera está ligado por un lado a las deficiencias que el sistema de lodos activados presenta para tratar aguas de tipo industrial, y por otro, al consumo de energía inherente a este sistema de tratamiento.

En realidad, ningún sistema de puede proclamarse como la solución ideal para todos los casos de tratamiento de aguas residuales, sobre todo cuando se habla de aguas industriales. Lo que sí se puede establecer es una serie de puntos significativos que se pueden tomar como base para descriminar y/o seleccionar algunos sistemas. De estos puntos, quizá los más representativos sean los siguientes:

#### CARGA ORGANICA

La carga orgánica es una medida de la cantidad de materia de este tipo referenciada por unidad de tiempo y un parámetro de diseño del sistema particular de tratamiento que se esté usando (ver tabla II-2), es decir, es una medida directamente

proporcional a la concentración de materia orgánica y de los microorganismos.

En la medida que la concentración de materia orgánica contenida en un agua residual aumenta, el consumo de oxígeno por los microorganismos también aumenta, con el consiguiente agotamiento más rápido en el seno del agua, por lo que mantener un nivel de oxígenación aerobio en el sistema de tratamiento (al menos 2 ppm de oxígeno disuelto), implicará un sistema de aireación más grande y con ello un costo de construcción y operación mayor. Esto al margen de las limitantes particulares a la remoción aerobia de la materia orgánica que se pueden presentar después de cierta concentración.

En estos casos, un sistema de tratamiento anaerobio <u>pudiera</u> ser más factible.

# REQUERIMIENTOS DE AGUA TRATADA

Algunas industrias, sobre todo las de proceso, por sus dimensiones y requerimientos de agua, se están viendo forzadas a la construcción de circuitos de recirculación y reuso del agua tratada in situ. Este criterio puede ser muy importante, ya que un mayor volumen de agua manejado implicará depósitos y tuberías más grandes y costosas.

TABLA II-2

# DEFINICION DE CARGA ORGANICA PARA DIFERENTES SISTEMAS AEROBIOS

SISTEMA	DEFINICION
BIODISCOS	Cantidad de materia orgánica por unidad de área de cogtacto, por unidad de tiempo. (kg DQO/m²·día)
LODOS ACTIVADOS BIOFILTRO	Cantidad de materia orgánica por unidad de masa de SSLM, por unidad de tiempo.  (kg DQO/kg SSLM·día)  Cantidad de materia orgánica por unidad de
	volumen de contacto, por unidad de tiempo. (kg DQO/m³·día)

SSLM = sólidos suspendidos en el licor mezclado

En la medida que los sistemas aerobios presentan en general una tasa de reproducción celular superior a los anaerobios, también presentan una tasa de remoción de materia orgánica superior (de 2 veces ó más), ya que mientras los sistemas aerobios pueden trabajar hasta cierto valor de remoción con un tiempo de residencia de horas, los sistemas de tratamiento anaerobio de alta tasa pudieran alcanzar la misma remoción en un día y los de baja tasa quizas en cinco o diez días.

# CARACTERISTICAS DE LA MATERIA ORGANICA PRESENTE

Durante un lapso relativamente largo, los sistemas de tratamiento biológico de aguas fueron fundamentalmente aplicados a la descontaminación de aguas municipales y un poco más recientemente a las de origen industrial que manejan materiales biológicos (procesadoras de alimentos, alcoholeras, etc), donde predominan substancias orgánicas altamente biodegradables como carbohidratos y proteínas. Este parámetro pudiera parecer intrascendente; sin embargo, en la medida en que los sistemas de tratamiento biológico se van extendiendo cada vez más en su aplicación a otro tipo de industrias que desechan substancias que en nada se parecen a las anteriores, este rubro va tomando más importancia, pese a que aún no tiene una aceptación generalizada.

Este efecto puede dividirse en dos causas, una es si la substancia puede ser biodegradada y con qué rapidez en condiciones aerobias y/o anaerobias y la segunda es, si durante su metabolización aerobia o anaerobia no se presenta la formación de alguna substancia recalcitrante y/o tóxica, que aunque diluída pueda ser bioacumulable o geoacumulable.

Por ejemplo, en el primer caso se puede citar el trabajo de Battersby y Wilson (1989), donde se reporta el estudio de biodegradación anaerobia de varias substancias orgánicas y, por ejemplo mientras el fenol, que es conocido como biodegradable tanto aerobia como anaerobiamente presenta un tiempo de fase de demora de 6 días, otras substancias como el 3-clorofenol necesitan más de 100 días y la remoción presenta tendencia a la inhibición.

Este mismo autor menciona como el ácido ftálico necesitó 9 días de fase de demora para ser biodegradado, pero un derivado, el dimetilftalato solo fue parcialmente biodegradable con un tiempo de fase "lag" de 16 días y otro derivado, el di-n-butilftalato no fue biodegradable.

En el mismo orden de cosas, mientras Zeyer y col. (1985), Lyons y col. (1984) y Brown (1983), entre otros, clasifican a la anilina como aerobiamente biodegradable, Battersby y Wilson (1989), Kuhn y col. (1988) la clasifican como anaerobiamente no biodegradable. Más aún, este último autor comenta que mientras hay muchas substancias orgánicas que dependen de la disponibilidad de oxígeno molecular para ser microbiológicamente degradadas, hay otras como algunos fenoles clorados y benzoatos que pueden ser metabolizados en ambas condiciones y otros más, como el cloroformo que son degradados preferencialmente en ausencia de oxígeno molecular.

En lo que respecta al segundo rubro, Nelson y col. (1987) acotan en la introducción de su trabajo, que pese a que existe la evidencia de la metabolización anaerobia de tricloroetileno, durante ésta se forman metabolitos peligrosos tales como el dicloroetileno y el cloruro de vinilo.

Igualmente, Maiers y col. (1988) escribe acerca del selenio que, aunque se encuentra principalmente en formas inorgánicas (en estado de oxidación +6), puede ser oxidado y/o reducido por la

actividad de una amplia variedad de microorganismos, produciendo en algunos casos substancias con un alto grado de peligrosidad a los sistemas vivos, entre ellas selenuro (estado de oxidación de -2) que es un gas altamente tóxico, pero que en presencia de oxígeno se oxida al estado elemental (selenio) que, aunque también es tóxico, su virtual insolubilidad en el agua reduce prácticamente a cero su peligrosidad.

Finalmente cabe anotar las líneas finales de un artículo de un autor sueco, Neilson y col. (1988):

"...nuestra visión de que en evaluaciones de peligrosidad de un compuesto descargado dentro de un medio ambiente acuático, no es suficiente tomar en cuenta solo a la substancia original: debe de tomarse en cuenta la ocurrencia, potencial persistencia y toxicidad de los metabolitos formados bajo condiciones ambientales".

# IV. BIBLIOGRAFIA.

Anonimo. (1980). Wastewater treatment for Japan's research institutes. Water Serv. Suppl. (February), S33-S39.

Barnes, G. (1967). <u>Tratamiento de aguas negras y desechos industriales</u>, Centro Regional de Ayuda Técnica, México D.F. México

Battersby, N. y Wilson, V. (1989). Survey of the anaerobic biodegradation potential of organic chemicals in digesting sludge, App. Environ. Microb. 55(2), 433-439.

Brown, D. (1983). The aerobic biodegradability of primary aromatic amines, Chemosphere 12(3), 405-414.

Chevalier, P. y de la Noue, J. (1985). Wastewater nutrient removal with microalge immobilized in carrageenan. <u>Enzyme Microb.</u> <u>Technol.</u>, 5(12), 621-624.

Durán Dominguez, M. del Carmen. (1988). Tratamiento biológico de aguas residuales de la industria de proceso (apuntes), <u>Dep. de Alimentos y Biotecnología.</u> División de Ingeniería de la Facultad de Química. Ciudad Universitaria, UNAM. México D.F. México.

Famularo, J.; Mueller, J. y Mulligan, T. (1978). Application of mass transfer to rotating biological contactors. <u>J.Water Poll.</u> Control Fed., 50 (4), 653-671.

Grutsch, J. y Mallatt, R. (1976). Optimize the effluent system. P.I: activated sludge process. <u>Hydrocarbon Processing</u>, (3), 105-112.

Hansford, G.; Andrews, J.; Grieves, C. y Carr, A. (1978). A steady-state model for the rotating biological disc reactor. <u>Water</u> Res., 12 (10), 855-868.

Kuhn, E.; Zeyer, J.; Eicher, P. y Schwarzenbach, R. (1988). Anaerobic degradation of alkylated benzenes in denitrifying laboratory aquifer columns. <u>Appl. Environ. Microbiol.</u>, <u>54(2)</u>, 490-496.

Lyons, C.; Katz, S. y Bartha, R. (1984). Mechanisms and pathways of aniline elimination from aquatic environments. <u>Appl. Environ. Microbiol.</u>, 48(3), 491-496.

Maiers, D.; Wichlacz, P.; Thompson, D. y Bruhn, D. (1988). Selenate reduction by bacteria from selenium-rich environment. Appl. Environ. Microbiol., 54(10), 2591-2593.

Metry, A. (1979). An Overview of residual waste treatment technology. J. Environ. Sciences, (Sep./Oct.), 15-21.

Mulligan, T y Fox, R. (1976). Treatment of industrial wastewaters. Chem. Eng., (October 18), 49-65.

Neilson, A.; Allard, A.; Hynning, P. y Remberger, M. (1988). Transformations of halogenated aromatic aldehydes by metabolically stable anaerobic enrichment cultures. <u>App. Environ. Microbiol.</u>, <u>54</u> (9), 2226-2236.

Nelson, M.; Montgomery, S.; Mahaffey, W. y Pritchard, P. (1987). Biodegradation of trichloroethylene and involvement of an aromatic biodegradative Pathway. Appl. Environ. Microbiol., 53(5), 949-954.

Noyola, A.; Briones, R. y Jimenez C. (1989). Tratamiento anaerobio de vinazas a nivel planta piloto con dos tipos de reactores avanzados, Reporte interno. <u>Instituto de Ingenier la</u> Ciudad Universitaria, UNAM. México D.F. México.

Nguyen-Quang-Trong (1978). L'ultrafiltration dans le traitement des effluents chimiques. <u>Information Chimie</u>, (184), 139-141.

Robbins, L.A. (1980). Liquid-liquid extraction: a pretreatment process for wastewater. Chem. Eng. Prog., (October), 58-61.

Schmidt, R.K. (1976). How to meet water cleanup deadlines. Environ. Sci. Technol., 10(2), 140-143.

van Ginkel, C.; Tramper, J.; Luyben, K. y Klapwijk, A. (1983). Characterization of *Nitrosomonas europaea* immobilized in calcium aliginate. Enzyme Microb. Technol., 5(7), 297-303.

Wilson, R.; Murphy, K. y Stephenson, J. (1980). Scaleup in rotating biological contactor design. <u>J. Water Poll. Control Fed.</u>, 52(3), 610-621.

Zeyer, J.; Wasserfallen, A. y Timmis, K. (1985). Microbial mineralization of ring-substituted anilines through an ortho-cleavage pathway. <u>Appl. Environ. Microbiol.</u>, <u>50</u>(2), 447-453.

# CAPITULO TRES

# GENERALIDADES DE LAS METILAMINAS Y LA DIMETILFORMAMIDA,

# UN CASO REAL.

# INDICE DE CAPITULO

# I. GENERALIDADES

- I.1 Propiedades físicas y químicas
- I.2 Aspectos toxicológicos
- I.3 Bioquímica microbiana asociada a las metilaminas y
- a la dimetilformamida
- I.4 Preparación industrial y usos

#### IL SITUACION PARTICULAR A INVESTIGAR

III.ESTRATEGIA EXPERIMENTAL

IV. BIBLIOGRAFIA

# I. GENERALIDADES

# I.1 PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

Las metilaminas son compuestos orgánicos que se caracterizan por un enlace carbono nitrógeno (C-N), en una estructura amoniacal donde los metilos han substituído total o parcialmente a los iones hidronio enlazados al nitrógeno.

Las metilaminas caen dentro del grupo de las aminas alifáticas o alquilaminas y conjuntamente con las etilaminas constituyen las alquilaminas inferiores.

Son substancias que en solución acuosa presentan propiedades fuertemente alcalinas, por lo que pueden combinarse con ácidos inorgánicos para formar sales. Así mismo, a condiciones normales

de presión y temperatura son gases debido a su tamaño molecular y propiedades específicas y todas presentan un aroma amoniacal o decididamente a pescado.

Existen tres metilaminas, la monometilamina (MMA) que es una amina primaria, la dimetilamina (DMA) que es una amina secundaria y la trimetilamina (TMA) que es de tipo terciario. En la tabla III-l se asientan sus principales propiedades (Merck, 1989).

TABLA III-I PRINCIPALES PROPIEDADES DE LAS METILAMINAS

원생활성원회의 회사 기가 하하는 경기 그렇다.	M M A	D M A	T M A
ESTADO FISICO TYP N	gas	gas	gas
PUNTO DE FUSION (•c)	-93.5	-96.0	-124.0
PUNTO DE EBULLICION (+c)	- 6.3	7.0	3.5
DENSIDAD RELATIVA	0.699	0.68	0.6709
	a -11 • C)	(a 6 •C)	(a 0 • C)
CONSTANTE DE BASICIDAD	4.42 E-4	5.4 E-4	6.0 E-4
SOLUBILIDAD TN AGUA	959 vol en	muy	91 g en 100
	l vol agua	soluble	g de agua.
DOSIS MORTAL (Ratones)	subcutánea	intravenosa	gagaran wakatan katabatan sa
(kg/kg peso)	2.5	4.0	
FORMULA QUIMICA	H <sub>3</sub> C-NH <sub>2</sub>	(H <sub>2</sub> C) <sub>2</sub> -NH	(H <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> -N
And Deployment and the control of th		3 6	

Por su parte, la dimetilformamida a temperatura y presión normal es un líquido ligeramente aceitoso e incoloro (o ligeramente amarillo) con una densidad relativa de 0.9445, un punto de congelación de -61 y una temperatura de ebullición de 153 grados centígrados. En su molécula además de estar presentes átomos de carbono, hidrógeno y nitrógeno se encuentra un átomo de oxígeno, teniendo la siguiente formula química HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

#### 1.2 ASPECTOS TOXICOLOGICOS

Las aminas son compuestos clasificados en términos generales como substancias tóxicas, siendo esta propiedad de diferente intensidad dependiendo del tipo y compuesto específico de que se trate.

Esta designación de la aminas y sobre todo a las aminas aromáticas se lo ha conferido la asociación de propiedades cancerígenas, en particular la dimetilamina (U.S.-E.P.A., 1981). Además, en el caso particular de los vapores de metilaminas, están designadas como altamente irritantes de la piel, ojos, tracto respiratorio y membranas mucosas, llegando incluso al congestionamiento pulmonar a una concentración cercana a las 100 ppm (Merck y Celanese Mexicana S.A.). La American Conference of Governmental and Industrial Hygienists (Conferencia americana de higienistas gubernamentales e industriales) de los Estados Unidos, estableció en 1980 como límite umbral el valor de 10 ppm para las tres metilaminas (Sax, 1984).

Pero la peligrosidad de las metilaminas no solo lo constituyen

sus propiedades toxicológicas, también se derivan a partir de los riesgos de su manejo. Por ejemplo en la Enciclopedia de tecnología química (Kirk-Othmer, 1978) se establece:

"Las alquilaminas inferiores tiene altas presiones de vapor y puntos de inflamación bajos, son fácilmente oxidables, por lo que deben ser mantenidas en ausencia de agentes oxidantes y de ácidos, pues reaccionan violentamente".

Otra forma de asociar la peligrosidad de las metilaminas, es a través de una acción indirecta, por ejemplo, Zeisel y col. (1988) comentan que las metilaminas se encuentran de forma natural en el jugo gástrico y saliva de los humanos hasta en concentraciones de 12.6 ng/mL y experimentando, adicionó nitrato de sodio en el estómago de animales de laboratorio descubriendo la formación de la nitrosodimetilamina.

La dimetilformamida, en apariencia, es menos peligrosa. Sin embargo se reporta como irritante de la piel, ojos y mucosas, con daños al hígado de animales a exposiciones prolongadas de 100 ppm y una dosis letal del 50% (LD<sub>50</sub>) oral en ratas y ratones de 7.6 y 6.8 mL/kg (Merck, 1989).

# I.3 BIOQUIMICA MICROBIANA ASOCIADA A LAS METILAMINAS Y DIMETIFORMAMIDA

Las aminas están molecularmente constituídas por átomos de carbono, hidrógeno y nitrógeno, por lo que aparentemente pudieran servir a los microorganismos como fuente de carbono y de nitrógeno. Sin embargo, son relativamente pocos los microbios que pueden emplearlas como substratos.

En el caso particular de las metilaminas, al igual que el alcohol metílico, están consideradas como compuestos de carbón primario, entendiendo como tales, aquellas substancias donde los átomos de carbono se encuentra en un estado más reducido que en una mólecula de dióxido de carbono y no presentan enlaces carbono-carbono.

De acuerdo a esta característica y a la forma en que los microoganismos metabolizan a las metilaminas reciben un nombre genérico, esto es:

# - Metilotróficos:

Como microorganismos metilotróficos (bacterias), debe entenderse a aquellos que son capaces de crecer sobre compuestos de carbón primario, obteniendo su energía por medio de la oxidación de tal carbón y lo asimilan como formaldehido o una mezcla de formaldehido y dióxido de carbono. Este tipo de microorganismos pueden ser facultativos u obligados y algunos ejemplos están dados en la tabla III-2 (Burton y col., 1983; Colby y col., 1979; Haywood y Large, 1981; Large, 1980,1986; Walther y col., 1980; Westermann y col., 1989).

# - Metazotrofos:

Son aquellos microorganismos que no pueden emplear metilaminas como única fuente de carbono y energía, pero en presencia de otra fuente de carbono y energía pueden usar a las metilaminas como única fuente de nitrógeno (Legan y col., 1987).

# - Metanogenos:

En este grupo se integrarían los microorganismos que son capaces de crecer sobre metilaminas en condiciones anaerobias y generar metano.

# TABLA III-2 MICROORGANISMOS QUE PUEDEN EMPLEAR METILAMINAS

Metanógenos:

Methanosarcina barkeri Methanosarcina mazei

Metilotróficos obligados:

Metilomonas metilovora Pseudomonas J

Metilotróficos facultativos:

Methylophilus methylotrophus Pseudomonas aminovorans P. oleovorans P. methylica Hyphomicrobium vulgare Micobacterium sp. Trichoderma lignorum

Metazótrofos:

Candida boidinii Candida utilis Hansenula polymorpha Pichla pastoris

La trayectoria de oxidación de las metilaminas consiste en una serie de desmetilaciones en la que los sucesivos enlaces carbono-nitrógeno son rotos y los metilos son liberados como formaldehido y el nitrógeno como amoníaco.

En la tabla III-3 se listan algunas de las enzimas que son reportadas en la literatura como responsables de los procesos de desmetilación de las metilaminas. En lo que respecta a las levaduras, pese a que en general no pueden emplear a las aminas como fuente de carbono, el hecho de poder metabolizarlas como fuente de nitrógeno, implica la existencia en ellas de enzimas especiales como la amina-oxidasa (reportada por Yamada 1976, y confirmada por Haywood y Large, 1981) trabajando con Candida holdinii.

#### TABLA III-

ENZIMAS QUE PARTICIPAN DE LOS PROCESOS DE DESMETILACION DE LAS METILAMINAS POR MICROORGANISMOS METILOTROFICOS

METILAMINA	ENZIMAS
	R.1. Trimetilamina deshidrogenasa
- Trimetilamina	
	R.2a Trimetilamina monooxigenasa R.2b Desmetilasa
	K.Z. Desinethasa
- Dimetilamina	Dimetilamina Monooxigenasa
- Monometilamina	R.1. Metilamina deshidrogenasa
	R.2a N-metil glutamato sintetasa
	R.2b N-metil glutamato deshidrogenasa
CALLED AND AND AND AND AND AND AND AND AND ASSESSMENT OF THE ASSES	ditira dibatan telepatan di Paris, basa di Banasa di Paris, di Paris, di Paris, di Paris, di Paris, di Paris,

En el caso de la dimetilformamida, las trayectorias propuestas en la literatura son las dadas por Ludi y col. (1988) y por Schär y col. (1986), en las cuales se describe que hay dos grupos de bacterias de la especie Pseudomonas que pueden provocar la ruptura de la molécula de dimetilformamida. Las del primer grupo degradan la molécula en dimetilamina y formato bajo la acción de una enzima especial a la que llamaron N,N-dimetilformamidasa. Las bacterias del segundo grupo efectúan una serie de desmetilaciones oxidativas hasta formamida, la cual es posteriormente hidrolizada en nitrógeno amoniacal y formato bajo la acción de una enzima formamidasa.

#### I.4 PREPARACION INDUSTRIAL Y USOS

Como se mencionó líneas arriba, las metilaminas son derivados del amoníaco e industrialmente se producen llevando a cabo la inicial metilación de dicho compuesto con metanol y empleando un catalizador de plata u óxido de aluminio. Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:

Otra forma de producir la dimetilamina es por medio de la deshidrogenación catalítica de la nitrosodimetilamina.

Por su parte, la dimetilformamida es producida principalmente a partir de la dimetilamina y al ácido fórmico bajo el curso de la siguiente reacción:

$$(H_3C)_2$$
-NH + HCOOH  $\longrightarrow$  HCON(CH $_3$ ) $_2$  + H $_2$ O 3.d

Otra reacción para la síntesis de la dimetilformamida es la siguiente:

$$(H_3C)_2^{-NH} + CO$$
  $\longrightarrow$   $HCON(CH_3)_2$  3.e

Las metilaminas tienen una gran diversidad de usos entre los que sobresalen los listados en la tabla III-4.

TABLA III-4 PRINCIPALES USOS DE LAS METILAMINAS

USOS	M M A	D M A	— Т.М.А
** Herbicidas	per constitution de la constitut	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	Section Control Control
Insecticidas	- 147 - 1974 <b>- 1</b> 04	• 30	Zer •
Repelentes	e will applie		
Alimento para animales			
Fungicida			Table Person
Aditivo p/gasolina			
Aditivo p/aceite			
Catalizadores			
Solventes selectivos		A STATE OF THE STA	
Combustible p/cohetes			
Recubrimiento p/pinturas		2000 - Colon -	
Químicos p/pinturas			
Resinas sintéticas			
Resinas de intercambio			Fig. 1981
ionico.			
Anesteticos			
Analgésicos			
Antihistaminicos			
Tranquilizantes	- 3 45		
Drogas para aliviar			
la hipertensión			76-5
Drogas p/enfermedades	* 15		NEST CONTROL OF THE SECOND
de la piel			
Drogas simpatomiméticas			
Inhibidor de corrosión			<b>7.</b>
Explosivos			
Agentes reductores			
Agentes tensoactivos			
Agente para tintes			
Revelador fotográfico			
Acelerador de la			
vulcanización			

<sup>-</sup> No se emplea para este rubro.

En lo que respecta a la dimetilformamida, sólo se reportan como usos importantes el ser empleada como disolvente para muchos compuestos orgánicos principalmente en fibras poliacrilicas y como reactivo en la síntesis de compuestos orgánicos.

#### II. SITUACION PARTICULAR A INVESTIGAR

La gran diversidad de usos potenciales que presentan las metilaminas las convierten en compuestos con una alta probabilidad de incidencia en el medio ambiente, no sólo como material de desecho, sino también como producto derivado de reacciones, inclusive bioquímicas, como es el caso reportado por Chaudhry y Ali (1988), donde la monometilamina es un producto del metabolismo de algunos microorganismos del suelo al degradar el plaguicida carbofuran.

No obstante, el presente trabajo sólo se aboca a estudiar el caso particular del complejo industrial "La Cangrejera" de Celanese Mexicana S.A., asentado al sur del estado de Veracruz, en esta República Méxicana, que sin ser el único, quizá sí el más riesgoso, tanto por las características de la región, como porque ahí está la planta productora de metilaminas y dimetilformamida más grande del país.

El complejo industrial "Cangrejera" de Celanese Mexicana S.A. (CMSA) está constituído de varias plantas, una de las cuales produce las tres metilaminas a través del proceso ilustrado en la figura 3-1. Este tiene un reactor catalítico donde se llevan a cabo las reacciones 3a, 3b y 3c escritas arriba, con una proporción que depende de la reducción en la actividad del catalizador.

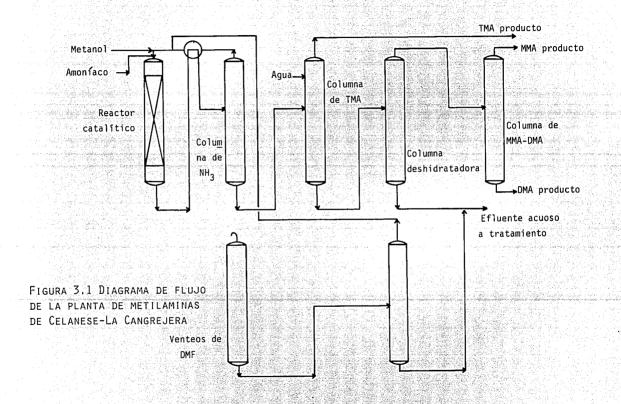
La separación de las diferentes metilaminas se lleva a cabo en un tren de columnas, de donde las substancias orgánicas se envían a almacenamiento para su posterior uso o venta.

Por su parte, el agua tanto la formada en las diferentes reacciones, como aquélla adicionada en el proceso, al salir del tren de columnas arrastra cierta cantidad de metilaminas constituyéndose así el agua residual de metilaminas. Esta corriente es enviada a la planta de tratamiento biológico del complejo, donde se reúne con todas las demás corrientes de agua residual provenientes de las otras plantas de producción. En el trayecto se le une también una corriente de agua contaminada proveniente del lavado de los venteos de la planta de dimetilformamida.

Cuando esta corriente llega a la planta de tratamiento biológico, -- que es una planta de lodos activados --, debido a las propiedades de las metilaminas y a la agitación de los aeradores se forma una gran cantidad de espuma, bastante estable, que limita la eficiencia del sistema de tratamiento.

Por otro lado, esta corriente llegaba a ocasionar la formación de coloración cuando las aminas entraban en contacto con el crotonaldehido, que es otra substancia que se utiliza en el complejo, además de la posible oxidación por efectos fisicoquímicos (Galindo, 1985).

Ante estos problemas, la idea que comenzó a desarrollarse fue la de tratar la corriente de metilaminas en forma alslada a las



demás, empleando de preferencia un sistema que no provocara la formación de espumas.

De esta forma se desarrollaron estudios en un reactor de biodiscos (de 4 cámaras, 103 discos de 46 cm de diámetro y un porcentaje de área permanentemente sumergida de 38%) que, operado a las condiciones dadas en la tabla III-5 dió como resultado una remoción del orden del 60-70%.

Ese porcentaje de remoción que, indudablemente, no era malo (aunque aparentemente mostraba tendencia a reducirse conforme pasaban los días de operación), al comparase con la remoción del sistema global de lodos activados, reportada como de 987 en la referencia anterior no fue satisfactoria y los estudios fueron suspendidos.

# TABLA III-5

CONDICIONES DE OPERACION DEL REACTOR EXPERIMENTAL DE BIODISCOS EMPLEADO EN CELANESE-CANGREJERA (Galindo, 1985)

Sec. 1			2.5' 2.0.	
PA	RA	MF	TR	<b>n</b>

# VALOR

CONCENTRACION EN LA ALIMENTACION VELOCIDAD DE ROTACION TIEMPO DE RESIDENCIA PH EN LA ALIMENTACION TEMPERATURA 4,000 mg DQO/L 10 rpm 81 hrs 10.6

Sin embargo, algunos problemas persisten en la actualidad. Si bien ya no se han tenido problemas con la formación de color en el efluente del sistema de tratamiento, la formación de espumas continúa, lo que ha llevado por un lado a incrementar la altura de las paredes que limitan el tanque de aeración y por el otro, al empleo de agentes antiespumantes.

Es en este marco de referencia, que el presente trabajo tiene que ubicarse como una extensión a esos estudios preliminares, planteado con la intencióm de determinar los parámetros fundamentales que controlen la remoción de las metilaminas y dimetilformamida en un reactor de biodiscos y tratar de efectuar una caracterización más completa del agua residual en cuestión, para llegar a proponer una alternativa en torno las condiciones de operación de un reactor de este tipo.

# III. ESTRATEGIA EXPERIMENTAL

Teniendo como objetivo principal la <u>evaluación de la</u> <u>degradación biológica de las metilaminas y dimetilformamida en un reactor biológico de discos rotatorios</u> (principalmente las primeras por ser las substancias de mayor concentración) y, como un objetivo derivado o secundario <u>la proposición de una metodología para el estudio de la degradación biológica de substancias orgánicas en efluentes acuosos de la industria petroquímica, el presente estudio se ha dividido en varias actividades, tal como puede verse en la figura 3.2.</u>

En la medida que las substancias disueltas en el efluente industrial, base de este proyecto, no son del tipo convencional para un sistema biológico de tratamiento de agua residual, -- ya que no tiene un contenido balanceado de nitrógeno, fósforo, azufre, etc., ni contiene carbohidratos --, además de que las metilaminas asocian características tóxicas y solo pueden ser empleadas como fuentes de carbono y nitrógeno por un grupo relativamente reducido de bacterias, se hace imprescindible llevar a cabo un proceso de selección y adaptación de los microorganismos al efluente en estudio, preferiblemente en las condiciones más severas de contaminación.

En este proceso de selección y adaptación de los microorganismos, estos son cultivados en un medio donde la concentración de materia orgánica va aumentándose secuencialmente, de acuerdo a intervalos establecidos a partir de la prueba de toxicidad a microorganismos no adaptados a las metilaminas y dimetilformamida, prueba que, incluso, puede ser útil para fijar la concentración máxima permisible en la prueba de biodegradación simple.

La prueba de toxicidad sobre microorganismos capaces de crecer en presencia de las metilaminas es la que permite establecer la concentración mínima a la que la degradación biológica podría verse reducida de manera substancial por la afectación prolongada de los microorganismos en su metabolismo y, en consecuencia, será el límite superior de la concentración de la carga orgánica para posteriores etapas de estudio.

En el análisis de la cinética microbiana se pretende principalmente evaluar la cinética de degradación de las metilaminas y dimetilformamida y la cinética de crecimiento de los microorganismos responsables de ello, conjuntando la información para evaluar el rendimiento aproximado de la degradación biológica con respecto a la biomasa formada.

La razón de degradación o eficiencia de depuración en el reactor de biodiscos será evaluada bajo la influencia de las variables dadas en la secuencia de actividades y se espera de ellas lo siguiente:

CARACTERIZACION DEL EFLUENTE INDUSTRIAL - Concentración de metilaminas totales - Composición⊽de las metilaminas - Demanda química de oxígeno - Demanda bioquímica de oxígeno - Sólidos totales y suspendidos PRUEBA DE TOXICIDAD A LOS MICROORGANISMOS NO ADAPTADOS A LAS METILAMINAS Y DIMETILFORMAMIDA SELECTION Y ADAPTACION PRUEBA DE BIODEGRADACION DE MICROORGANISMOS SIMPLE PRUEBA DE TOXICIDAD A MICROORGANISMOS ADAPTADOS PRUEBA DE BIODEGRADACION CON MICROORGANISMOS ADAPTADOS A LAS METILAMINAS Y DIMETILFORMAMIDA ESTUDIO DE SENSIBILIDAD DE ALGUNOS MATERIALES CLASICOS ESTUDIO DE LA CINETICA EN LA CONSTRUCCION DE RBRs MICROBIANA A LAS METILAMINAS DISEÑO Y CONSTRUCCION DEL REACTOR DE BIODISCOS ESTUDIO DE LA RAZON DE DEGRADACION BIOLOGICA EN EL RBR BAJO LA INFLUENCIA DE LAS SIGUIENTES VARIABLES: - Carga orgánica - Tiempo de residencia - PH - Velocidad de rotación de los discos - Número de etapas y de discos Fig. 3.2 Secuencia de actividades a desarrollar.

#### Carga orgánica

No se espera una conducta distinta a la tendencia general de los sistemas biológicos de tratamiento de efluentes acuosos, donde a altas concentraciones hay un valor límite, al cual la remoción es máxima e incrementos adicionales conducen al decaimiento de la remoción, hasta llegar a ser prácticamente nula. Por otro lado, si la concentración es muy baja se pueden tener problemas para el crecimiento de los microorganismos, puesto que las alquilaminas de cadena corta están catalogadas como sustratos pobres para el crecimiento microbiano (Yoshimura y col., 1980).

# Tiempo de residencia hidráulico

El tiempo de residencia de la fase líquida en el reactor influye directamente en la tasa de depuración del agua residual y dado que esta variable da el dimensionamiento real del equipo y, obviamente la inversión de capital, es importante mantenerla lo más baja posible, estableciéndola como uno de los criterios de diseño más importantes.

# pН

Esta variable puede ser de las más significativas, puesto que las metilaminas son fuertemente básicas y pocos microorganismos son capaces de sobrevivir en tales condiciones. Una modificación importante en el pH conducirá, consecuentemente a cambios en la comunidad microbiana responsable de la degradación.

En general, los microorganismos encuentran mejores condiciones para desarrollar su metabolismo a un pH cercano al neutro, pero la neutralización de las metilaminas incrementará los costos del tratamiento, además de provocar la unión de las metilaminas con la molécula del ácido neutralizante (usualmente sulfúrico o clorhídrico), desconociéndose la influencia del efecto estérico en el ataque enzimático de los microorganismos. El estudio de estos efectos queda fuera de los alcances del presente trabajo, ya que implica una nueva línea de investigación.

# Número de etapas y discos

En función del comportamiento común de los reactores biológicos de discos rotatorios, la mayor remoción de materia orgánica se lleva a cabo en las tres primeras camáras. A su vez, si el número de discos — visto como la superficie de contacto sustrato-microorganismos —, fuera muy grande, la respuesta lógica implicaría una mayor remoción, pero también implicaría un mayor costo del reactor y de consumo de energía, costos que pudieran no ser justificados por el pequeño incremento en el porcentaje de remoción alcanzado. Por ello, son también variables importantes en el diseño conceptual del reactor.

# Velocidad de rotación

Una velocidad de giro de los discos muy alta conlleva a un mayor esfuerzo de corte sobre la película de microorganismos adherida en su superficie, provocando problemas de desprendimiento y aumento en el consumo energético. Por otro lado, una velocidad de rotación muy lenta puede provocar que el oxígeno sea el factor limitante en la transferencia de masa en la biopelícula, ocasionando anaerobiosis en el sistema.

Burton, S.; Byrom, D.; Carver, M.; Jones, G. y Jones, C. (1983). The oxidation of methylated amines by methylotrophic bacterium Methylohlus methylotrophus. FEMS Microbiology Letters, 17, 185-190.

Celanese Mexicana S.A. Manual de dimetilformamida y metilaminas. México, D.F. México.

Chaudhry, G. y Ali, A.(1988). Bacterial metabolism of carbofuran. App. Environ. Microb.,54(6), 1414-1419.

Colby, J.; Dalton, H. y Whittenbury (1979). Biological and biochemical aspects of microbial growth on C<sub>1</sub> compounds. Ann. Rev. Microbiol., 33, 481-517.

Galindo, E. (1985). Control y optimización de un sistema de lodos activados y evaluación de un reactor biológico rotatorio como alternativa para el tratamiento de efluentes en la industria-petroquímica secundaría, <u>Reporte interno</u>. Celanese Mexicana, S.A., México, D.F. México.

Haywood, G. y Large, P. (1981). Microbial oxidation of amines. Biochem. J., 199, 187-210.

Kirk-Othmer (1978). Encyclopaedia of Chemical Technology 3a. Ed. ed. John Wiley • Sons. Inc. New York, USA

Large, P. (1981). Microbial growth on methylated amines. En <u>Proc. Third Intl. Symp. Microb. Growth C<sub>1</sub> Compds.</u>, ed. D. Howard. Heyden Pub.Co. Londres, Inglaterra, pp. 55-69.

Large, P. (1986). Degradation of organic nitrogen compounds by yeasts. Yeast 2, 1-34.

Legan, J.; Owens, J y Chilvers, G. (1987). Competition between specialist and general methylotrophic bacteria for an intermittent supply of methylamine. J. General Microbiology, 133, 1061-1073.

Lüdi, H.; Garn, M.; Ghisalba, O. y Schär, H.-P. (1988). Enzymatic determination of dimethylamine in wastewater using flow injection analysis. <u>Intern. J. Environ. Anal. Chem.</u>, <u>33</u>, 131-139.

Sax, I. (1984). <u>Dangerous Properties of Industrial Material sexta.</u>
Ed. Van Nostrand Reinhold Company, Nueva York, USA.

Schär, H.; Holzmann, W.; Ramos-Tombo, G. y Ghisalba, O. (1986). Purification and characterization of N,N-dimethylformamidase from Pseudomonas DMF 3/3. <u>Eur. J. Biochem.</u>, <u>158</u>, 469-475.

The Merck Index (1989). Ila. Ed. ed. Budavari, Susan, Pub. The Merck • Co. Inc. N.J., USA

US-Environmental Protection Agency (1981). Selected aliphatic amines and related compounds: an assessment of the biological and environmental effects. Washington, DC, USA.

Walther, R.; Fiebig, K.; Fahlbusch, K.; Hippe, H. y Gottschalk, G. (1981). Growth of methanogens on methylamines. En <u>Proc. third Intl. Symp. Microb. Growth C<sub>1</sub> Compds.</u>, ed. D. Howard. Heyden Pub.Co. Londres, Inglaterra, pp. 146-151.

Westermann, P; Ahring, B. y Mah, R. (1989). Acetate production by metahnogenic bacteria. <u>Appl. Environ. Microbiol.</u>, <u>55</u> (9), 2257-2261.

Yamada (1976). J. Ferment. Technol. 54, 726

Yoshimura, K.; Machida, S. y Masuda, F. (1980). Biodegradation of the long chain alkylamines. J. Am. Oil Chem. Soc.(JAOCS), Julio, 238-241.

Zeisel, S.; da Costa, K. y LaMont, J.(1988). Mono-, di- and trimethylamine in human gastric fluid: potential substrates for nitrosodimethylamine formation. <u>Carcinogenesis</u>, 9, 179-181.

#### CAPITULOSCUATRO

# ESTUDIOS DE TOXICIDAD A MICROORGANISMOS Y DE BIODEGRADACION

# INDICE DE CAPITULO

# I. CARACTERIZACION DEL AGUA RESIDUAL

- I.1 Determinación de metilaminas
- I.2 Demanda química de oxígeno (DOO)
- I.3 Demanda bioquímica de oxígeno (DBO)
- I.4 Carbón orgánico disuelto (COD)
- I.5 Nitrógeno amoniacal
- I.6 Fósforo (ortofosfatos)
- I.7 Sólidos
- I.8 pH
- I.9 Temperatura

#### II. ENSAYO MICROBIOLOGICO DE TOXICIDAD

# III.PRUEBAS DE BIODEGRADACION

- III.1 Adaptación de los microorganismos iniciales
- III.2 Biodegradación simple
- III.3 Biodegradación con microorganismos adaptados
- III.4 Formación del reservorio (stock) de microorganismos adaptados
- III.5 Cinética de remoción en matraces de 250 ml

#### IV. CONCLUSIONES

# V. BIBLIOGRAFIA

# I. CARACTERIZACION DEL AGUA RESIDUAL

La caracterización del agua residual es el primer paso a desarrollar en todo estudio de tratamiento de aguas residuales.

No hace mucho, quizás unos diez años, era suficiente llevar a cabo esta caracterización determinando solamente parámetros de carácter muy amplio como la DQO, DBO, pH, turbiedad, nitrógeno y fósforo, entre otros de menor significancia. Sin embargo, en los últimos años se ha venido desarrollando en los países avanzados técnica y económicamente una posición que establece la necesidad de determinar la potencial presencia de substancias tóxicas y/o no biodegradables. El caso típico es el de los Estados Unidos que formuló una lista de 114 substancias a las que se llamó contaminantes orgánicos prioritarios (Patterson y Kodukala, 1981; Stover y Kincannon, 1983).

Es por esta razón que se consideró importante llevar a cabo dentro de la caracterización del agua residual que contiene metilaminas y dimetilformamida, la determinación de las primeras -- como un parámetro particular --, y la determinación de otros --como los indicados líneas arriba --,como parámetros generales. Cabe agregar que la determinación de la dimetilformamida no se llevó a cabo porque, en primera instancia no se había considerado su presencia en las aguas residuales en estudio y, en segunda término, porque no se localizó un método accesible a la infraestructura disponible.

# I.1 Determinación de metilaminas

La cuantificación de las metilaminas presentes en el agua residual se efectuó siguiendo dos métodos, cuya selección dependía del nivel de precisión y exactitud a que quisiera realizarse.

El primer método de análisis es el de Hillenbrand Jr. y Pentz (1956) y fue empleado para la determinación de metilaminas totales. Básicamente consiste en una neutralización de las mismas con ácido clorhídrico diluído usando como señal de terminación de la misma el vire (azul-verde a rojo-violeta) de la mezcla indicadora verde de bromocresol-rojo de metilo (5:1).

El segundo método es el de Siggia y col.(1950). y se empleó con la intención de determinar la cantidad de metilaminas totales y de metilaminas primarias, secundarias y terciarias presentes en el agua residual.

Este método es muy semejante al de Hillenbrand, es decir, también es una neutralización de las metilaminas con ácido clorhídrico diluído pero, para incrementar el carácter alcalino de las metilaminas, tanto la preparación del ácido como la titulación potenciométrica, se llevan a cabo en un medio orgánico constituido por una mezcla de etilenglicol-alcohol isopropólico (1:1).

La posibilidad de determinar la cantidad de metilaminas primarias, secundarías o terciarias presentes, se debe al hecho de llevar a cabo una serie de reacciones específicas de alguna(s) de ella(s). permitiendo la neutralización de los tipos reaccionantes. Así pues, para la determinación de las metilaminas secundarias y terciarias, las metilaminas primarias son puestas a reaccionar con salicilaldehido. A su vez. para determinar únicamente las aminas terciarias se provoca la reacción (en baño de hielo, ya que esta reacción es bastante violenta), de las metilaminas secundarias y primarias con anhídrido acético.

La principal desventaja que se presenta en el empleo del método de Siggia, es que está desarrollado para muestras con una concentración mínima de 0.02 moles de aminas y no siempre están disueltas en el agua residual a esta concentración.

Los resultados obtenidos de la aplicación de ambos métodos para los fines aquí buscados pueden advertirse en la figura 4.1 y en la tabla IV-1.

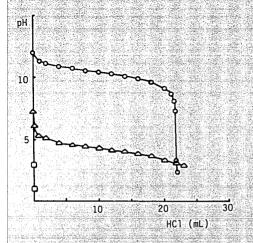
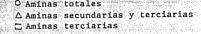


FIGURA 4.1A CURVA DE NEUTRALIZACION DE LA MMA (M. DE SIGGIA Y COL.)



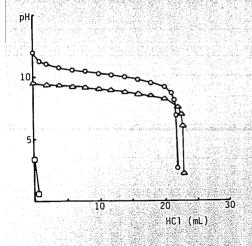


FIGURA 4.1B CURVA DE NEUTRALIZACION DE LA DMA (M. DE SIGGIA Y COL.)

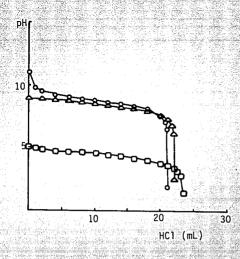


FIGURA 4.1c CURVA DE NEUTRALIZACIÓN DE LA TMA (M. DE SIGGIA Y COL.)

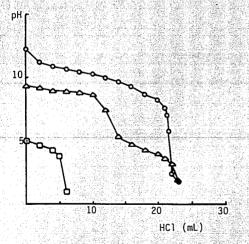
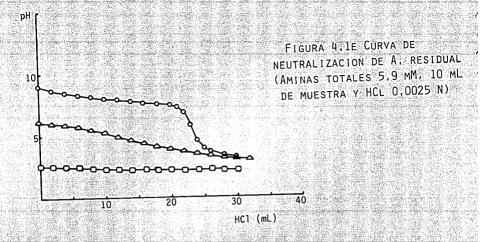
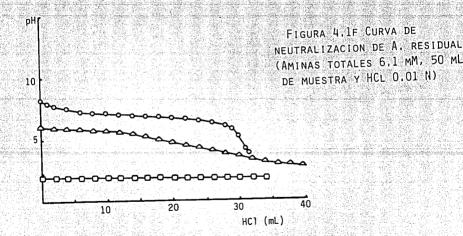


FIGURA 4.1D CURVA DE
NEUTRALIZACION DE LA
MEZCLA DE MONO-, DI- Y
TRIMETILAMINA (M. DE SIGGIA
Y COL.)





Así, mientras en las gráficas A (disolución acuosa de la amina primaria MMA), B (disolución acuosa de la amina secundaria DMA), C (disolución acuosa de la amina terciaria TMA) y D (disolución acuosa de MMA, DMA y TMA)de dicha figura pueden advertirse con bastante facilidad los puntos de inflexión de las curvas de valoración de las metilaminas totales, secundarias más terciarias (cuando ambas estan presentes - gráfica D -, ó solo una de ellas DMA en la gráfica B ó TMA en la gráfica C) y, únicamente terciarias (gráficas C y D), en las gráficas restantes, es decir. E y F no ocurre lo mismo.

TABLA IV-1
COMPARACION DE LA CONCENTRACION DE SOLUCIONES
INDUSTRIALES DE METILAMINAS A PARTIR DE LOS
METODOS DE HILLERBRAND Y SIGGIA

			Œ							BR								;IA	
	MI									L)							L)		
				na					-3								າ.3		
	me								4								3		
																34			
	·iп								30										

En estas últimas, solo es posible advertir el punto de inflexión de la curva de valoración de las metilaminas totales y en las otras dos no se presenta, lo que hace imposible determinar por este método la composición de los tres tipos de aminas presentes.

Indudablemente, la causa de esta limitación se debe a la relativamente baja concentración de las metilaminas en el agua residual, la que fue menor a la concentración mínima necesaria para la aplicación del método de Siggia. Evidentemente, alternativa para superar este problema era concentrar la muestra de agua, pero debido a las características de la metilaminas no era posible la aplicación de calor, ni el arrastre de agua por medio de la humidificación de una corriente de aire burbujeando en ella, ya que en ambos casos, es imposible evitar la pérdida de las metilaminas al medio ambiente por su elevada volatilidad.

Con este problema, insuperable bajo las condiciones de infraestructura disponibles (evidentemente a través de una técnica cromatográfica, se hubiera podido resolver pero no se disponía de la columna adecuada), el presente trabajo se tuvo que limitar a la cuantificación de las metilaminas totales. Los resultados obtenidos en este rubro para dos lotes de agua residual son dados en la tabla IV-2.

# I.2 Demanda química de oxígeno (DQO)

Como se mencionó en el capítulo II, hasta la fecha, este es el parámetro más socorrido en lo que respecta a la cuantificación de materia orgánica durante el tratamiento de aguas residuales, por lo que se juzgó conveniente emplearla no solo para la

caracterización, sino también como variable de trabajo para seguir la cinética de remoción de la materia orgánica presente, ya que se contaba con toda la infraestructura necesaria. Sin embargo, dada la alta volatilidad de las metilaminas esto no fue posible:

Aplicando el método para la determinación de la demanda química de oxígeno con dicromato de potasio, propuesto por la APHA (1965), tanto en su variante convencional (de tubos de reacción y condensadores), como en la variante económica (en tubos de ensayo en estufa), en disoluciones diluídas de metilaminas con el fin de contrastar el método, los valores obtenidos fueron poco confiables y muy alejados de lo que se esperaba teóricamente (Fig. 4.2).

En las tres gráficas presentadas en dicha figura, puede advertirse no solo la irregularidad de los resultados para valores contiguos, sino además la poca sensibilidad que las mediciones indicaban para los cambios de concentración aplicados.

La respuesta que, en primera instancia, se da para explicar esta situación, es que las metilaminas que no reaccionaban rápidamente con el dicromato de potasio, por ser tan volátiles, escapaban del sistema al ponerse éste a reflujo y, por tener un punto de ebullición tan bajo, no condensaban, pues el medio enfriante estaba, usualmente, a una temperatura mayor.

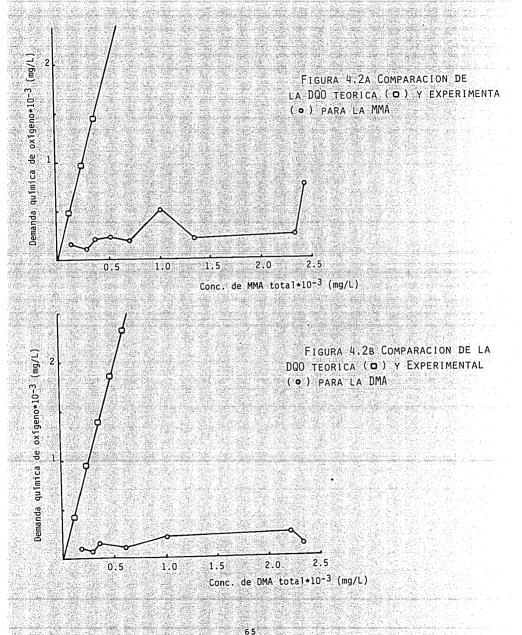
Sin embargo, esta respuesta no era satisfactoria al emplear la variante del método con tubos de ensayo, puesto que en ella no hay ebullición y condensación por enfriamiento, ya que esto último ocurre debido a la presión que se desarrolla dentro de los tubos de ensayo cerrados, por lo que no podria haber "escape" de las metilaminas.

La respuesta ha sido proporcionada por una versión más reciente del mismo manual de la APHA (1980), donde se establece claramente que para substancias volátiles, la técnica de la DQO(cr) presenta el problema de que la materia orgánica al estar en reflujo, puede encontrase como vapor y desplazarse a la zona superior del sistema donde poco o nada de contacto va a tener con la fase líquida, que es donde se encuentra el dicromato de potasio.

Una alternativa para superar esta limitación del método para la determinación de la DQO, pudo haber sido la derivación de las metilaminas en otro compuesto que conservara la concentración global de ellas y fuera oxidable en la prueba. De manera rápida, ello pudo haber sido la neutralización de las metilaminas para formar los hidrocloruros o hidrosulfatos correspondientes (empleando HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente), haciendo solamente una corrección por la dilución resultante. Sin embargo, tanto el ión cloruro como el ion sulfato pudieran interferir en la prueba de la DQO, lo cual pudiera manifestarse dando un valor superior al que se obtendría de las metilaminas únicamente.

# I.3 Demanda bioquímica de oxígeno (DBO)

Este parámetro fue determinado usando un respirómetro SAPROMAT B-6 (VOITH, RFA). Consiste básicamente en incubar con agitación,



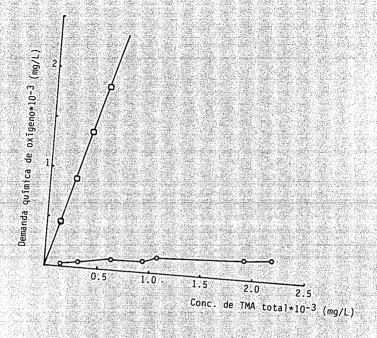


FIGURA 4.2C COMPARACION DE LA DOO TEORICA ( ) Y EXPERIMENTAL ( ) PARA LA TMA

muestras de agua residual (usualmente diluídas) en un baño de temperatura constante (20°C) y registrar durante un período indefinido de tiempo el consumo de oxígeno de los microorganismos presentes durante la metabolización del material orgánico disuelto

La razón de la dilución estriba en el hecho de que el respirómetro asocia una capacidad de registro de hasta mil mg de oxígeno por litro, por lo que si la muestra presenta un consumo superior a ese límite habrá cierta cantidad de oxígeno que no se registrará, siendo entonces más sencillo diluir la muestra y luego multiplicar la lectura final por el factor de dilución.

Se efectuaron dos determinaciones, una con una dilución 1:5 y otra de 1:10. Esto se hizo debido al desconocimiento del límite de lectura de consumo de oxígeno que resultaría.

Como puede verse en las gráficas de la figura 4.3 no son muy diferentes pero sí hay una mayor lectura de DBO en la muestra con mayor dilución, por lo que podría pensarse en un consumo de oxígeno influenciado por reacciones de nitrificación del nitrógeno amoniacal presente, tanto de manera previa, como de aquel formado en curso de la reacción metabólica.

Esto puede ser reforzado si se advierte que, en ambos casos, el valor registrado superó el valor de DBO teórico de la fracción carbonosa de la molécula, calculado de forma semejante a los reportados por Babeu y Vaishnav (1987).

# I.4 Carbón orgánico disuelto (COD)

El carbón orgánico disuelto presente en el agua residual fue obtenido empleando un equipo TOCOR-2 (MAIHAK, Hamburgo-RFA).

La operación consiste básicamente en alimentar la muestra por determinar a un horno que se encuentra a 800°C donde, en presencia de aire, se calienta hasta quemar toda la materia orgánica presente. De los gases resultantes se separan todas las substancias condensables y corrosivas en una serie de condensadores y filtros. El dióxido de carbono formado es cuantificado en un analizador integrado al equipo y el valor indicado como mg/L de carbono.

Bajo la previa experiencia de la poca sensibilidad del método de la DQO a la concentración de metilaminas, también se contrastó el valor de COD determinado experimentalmente a diferentes diluciones de metilaminas y dimetilformamida de concentración conocida, contra el valor de COD determinados teóricamente a través del porcentaje de carbono en la molécula, encontrandose una correlación muy buena, tal como puede apreciarse en las gráficas de la figura 4.4.

Una vez confirmado el método, se procedió a medir la cantidad de COD en el agua residual de los lotes enviados en septiembre y diciembre de 1989, posteriormente los de agosto y diciembre de 1990. Los valores aparecen en la tabla IV-2 al final de la sección.

67

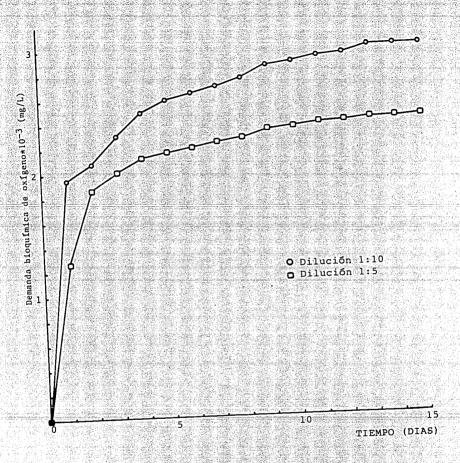
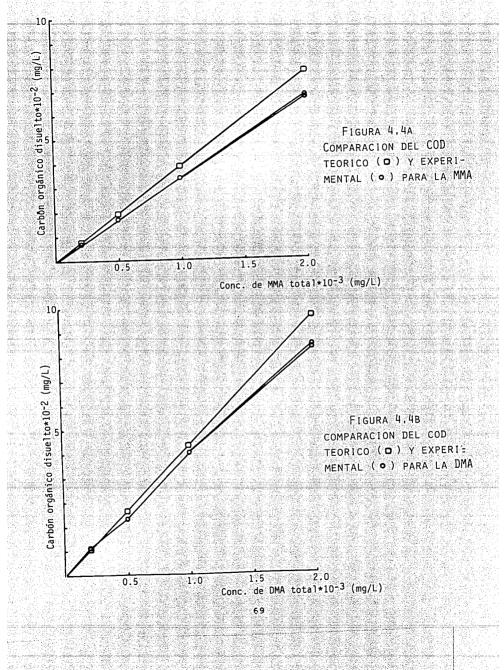
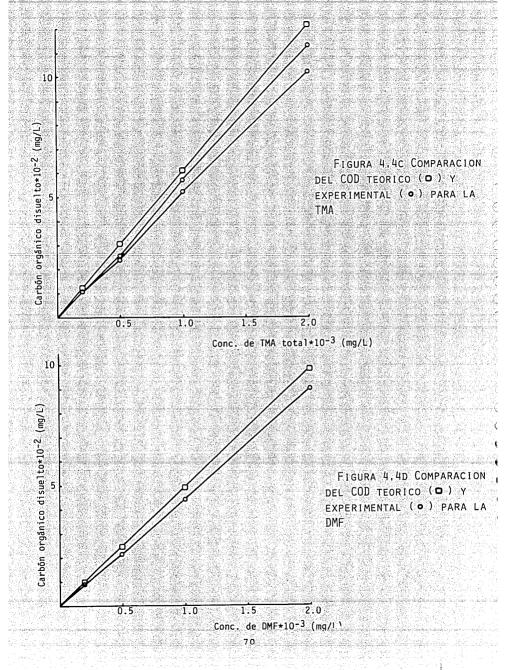


FIGURA 4.3 COMPARACION DE LAS CURVAS DE DBO<sub>U</sub> A DOS DIFERENTES DILUCIONES





#### I.5 Nitrógeno amoniacal

El método que se empleó para determinar el nitrógeno amoniacal es el de Weatherburn (1967), el cual tiene como fundamento la formación de un complejo colorido entre el ión amonio (forma química del amoníaco en solución acuosa), el fenol y el hipoclorito el cual se cuantificó en un espectrofotómetro a 625 nm (Perkin-Elmer, EUA). La concentración que se recomienda en este método tiene como límite superior 10 mM.

Este método es bastante empleado para ensayos microbiológicos por su alta sensibilidad y la presencia de otras fuentes de nitrógeno como son las metilaminas no causan interferencia y solo muestras muy coloridas y/o con altas concentraciones de calcio y/o magnesio se reportan como limitantes (por la formación de precipitados).

Los valores determinados pueden verse en la tabla IV.2, los cuales se estiman lógicos, partiendo del hecho de que, a pesar de que uno de los reactivos para obtener las metilaminas es el amoníaco, teóricamente en el punto donde se produce el agua residual ya no existe.

#### I.6 Fósforo

El fósforo fue medido como ortofosfatos empleando el método designado como D 515-78 de la ASTM (1979). Aunque se supone que el agua residual es producto de un proceso de síntesis química y, en consecuencia, no debe tener otros compuestos, en lo que respecta a substancias ajenas al proceso, se consideró conveniente determinar la ausencia o bien la concentración que pudiera provocar la disolución de estas formas químicas del fósforo potencialmente presentes en el medio ambiente o en los recipientes donde son enviadas de la planta industrial a la Ciudad de México.

Este método tiene un intervalo de medición de 1 a 10 mg/L y solo se reportan como interferencias la coloración intensa de la muestra y la presencia de altas concentraciones del ion hierro disuelto en la misma. Su fundamento consiste en la formación de un complejo colorido entre el fósforo y el m-vanadato de amonio, que fue cuantificado por espectrofotometría a 400 nm en el mismo equipo mencionado en el apartado anterior.

La concentración medida aparece en la tabla IV-2. Estos datos confirman la prácticamente ausencia de este elemento en el agua residual, ya que los valores además de ser pequeños pueden tener su origen en una disolución del fósforo ambiental, o bien, en el recipiente que la contenía o en el material empleado (tubos de ensaye o pipetas), no obstante de haber sido lavadas y mantenidas en HCl diluído. Para fines prácticos se puede afirmar que el agua residual no tiene ortofosfatos.

#### I.7 Sólidos

Se determinaron dos tipos de sólidos, los totales totales (STT) y los suspendidos totales (SST), los primeros siguiendo los

lineamientos de la APHA (1980), a través de la concentración de un volumen determinado de muestra (10 mL) hasta sequedad en una estufa a 100-105 °C. Por diferencia entre el peso del recipiente antes de agregar la muestra y después de haberla secado, se calcularon los sólidos totales totales.

Los sólidos suspendidos totales se determinaron filtrando una muestra de agua residual a través de papel filtro Whatman del número 41 de peso conocido, el cual se secó en una estufa a 60 °C durante 24 horas y, por diferencia entre el peso final y el original del papel, se calculó su peso.

Los resultados obtenidos también aparecen en la tabla IV-2. Su origen puede ser un arrastre de una cantidad muy pequeña del material que compone el catalizador, de los ductos y quizás también del recipiente donde la envían. Sin embargo, es un parámetro que en los valores encontrados no resulta significativo.

TABLA IV-2
CARACTERISTICAS DEL AGUA RESIDUAL

PARAMETRO	LOTE Jun89	LOTE Oct89	LOTE Dic89
-Aminas totales (mM)	3.2	5.9	8.5
-COD (mg/L)		760.0	€ 850.0 등
-Nitrógeno			
amoniacal (mg/L)		14.0	26.0
-Fósforo			
O-fosfatos (mg/L)		0.1	0.04
-pH	8.0	9.0	11.0
-DBO (mg/L)		2,500.0	
-Relación C:N:P		100:1.8:0.013	100:3.0:0.005
-Color	incoloro	incoloro	incoloro
-Apariencia visual	cristalino	cristalino 🛶	cristalino
-Aroma	pescado	pescado	pescado
	descompuesto	descompuesto	descompuesto

#### I.8 pH

El pH fue medido empleando un potenciómetro portátil (Presto-Tek Co., California-EUA). Los valores (Tabla IV-2), son bastante alcalinos, lo cual corresponde a las características de las metilaminas disueltas en ella.

#### I.9 Temperatura

Esta variable no se determinó en el laboratorio, sino en una visita de campo que se efectuó a la planta industrial. La temperatura de salida de las aguas residuales está entre 45 y 50°C e, incluso, en contadas ocasiones llega hasta los 60°C.

#### II. ENSAYO MICROBIOLOGICO DE TOXICIDAD

Como se mencionó en el capitulo, anterior las metilaminas asocian propiedades tóxicas y, para poder llevar a cabo pruebas para establecer la actividad microbiológica sobre este tipo de substancias, debe evitarse toda probabilidad de efecto tóxico sobre los microorganismos, con el objeto de interpretar adecuadamente los resultados de este tipo de estudios.

El objetivo de este ensayo microbiológico es el de establecer la concentración máxima de las metilaminas y dimetilformamida para los estudios restantes, es decir, una concentración umbral que no debe ser superada para que no actuen como inhibidores del metabolismo microbiano.

Esto se hizo tomando como base el trabajo de Yoshimura y col. (1980), quien informa sin detalles haber empleado como método para determinar la toxicidad de algunas alquilaminas de cadena larga el procedimiento "agar-soya en placa" (agar-soy plate). Sin más información, se consultó el Manual Difco (1984) donde se establece como "bacto tryptic soy-agar" un medio de crecimiento de propósitos generales solidificable en tubos o placas y aplicado principalmente para el aislamiento y cultivo de microorganismos fastidiosos.

Con esto en mente, se empleó tentativamente el método usado en evaluaciones de actividad de substancias con propiedades antibióticas, conocido como "antibiosis por difusión en agar".

Este consiste básicamente en la inoculación con Bacillus subtilis (ATCC-6633) de un medio de crecimiento estéril, con la siguiente composición:

Extr	acto	de ca	rne	_ o.i	5 ø/	100 m	l de med	io
			vadura			4. 1		Ξ.
	痛 双对位于 不禁		· auui a	0.0	200	**************************************		100
	ona			340 mgs	100 20		A. 454.	44
Agaı				1.5	)	1886		

En la preparación de este medio de crecimiento, el medio de dilución fue una solución reguladora 0.01 M de  ${\rm K_2HPO_4}$ , y  ${\rm KH_2PO_4}$ , que tiene un pH de 8.0.

Una vez solidificado el medio en placas de Petri, se colocaron en su superficie pequeños discos estériles de papel analítico (Schleicher y Schuvell, EUA) impregnados con la substancia a probar con una concentración conocida. Se mantuvieron las cajas de Petri durante hora y media a 4 °C, permitiendo así la difusión de la substancia a probar a través del agar. Se colocaron en incubación durante 24 horas a una temperatura de 37 °C. Una vez transcurrido ese tiempo se observó el crecimiento del microorganismo en la placa, si la substancia en prueba mostaraba un efecto tóxico a una concentración determinada sobre el cultivo, alrededor del disco de papel no se advierte crecimiento microbiano, formándose así un halo de inhibición.

La razón para emplear como microorganismo de prueba el B. subtilis, se basa en lo siguiente:

- Es uno de los microorganismos más ampliamente empleados en la evaluación de actividad antimicrobiana de varias substancias debido a su alta sensibilidad
- Fue uno de los cinco microorganismos que empleó Yoshimura en sus estudios
- De los cinco microorganismos empleados por Yoshimura, Pseudomonas aeruginosa, Escherichia coli, Proteus vulgaris y Staphilococcus aureus, era de los más seguros y de relativo fácil manejo.
- Era el microorganismo que se tenía a disposición immediata.

Los resultados obtenidos aparecen en la tabla IV-3. En ellos se puede observar que sólo la monometilamina y la dimetilamina como reactivos diluídos puros y la mezcla de las tres aminas, mostraron actividad antimicrobiana, en las tres a una concentración relativamente alta. Por su parte, ni la trimetilamina, la dimetilformamida, ni el agua residual (Lotes 1, de junio; 2, de octubre y 3, de diciembre de 1989) mostraron halo de inhibición.

Es interesante hacer notar que la concentración inhibitoria para la mezcla de metilaminas es superior a la concentración de la MMA (que asocia el menor valor de inhibición), lo cual es lógico si se piensa en que la monometilamina presente en dicha mezcla experimenta un efecto de dilución por acción de las otras metilaminas, lo que hace pensar que aparentemente no hay un efecto sinérgico de las tres metilaminas mezcladas que incremente su carácter tóxico.

TABLA IV-3
RESULTADOS DEL ENSAYO MICROBIOLOGICO DE TOXICIDAD.

하위 교육적으로 얼마 걸음이라면 하다니다.		
SUBSTANCIA	INTERVALO DE CONC.	CONCENTRACION DE
	PROBADO (mg/L)	INHIBICION (mg/L)
	발명한 보고 있다. 중국 사용 등관	
Monometilamina	0 - 400,000	40,000
Dimetilamina	0 - 555,000	80,000
Trimetilamina	0 - 350,000	
Mezcla de metilamin	a 0 - 385,000	50,000
33% en peso de c/u		
Dimetilformamida	0 - 400,000	. 37 : 18 <b></b>
Agua residual	sin dilución	
	이 그는 생님이 있는 항상이 가지를 하는 것이 되었다. 기술에서 고객들이 없는	

Concentración de aminas totales

Sin embargo, lo importante de estos resultados estriba en los valores relativamente muy altos, tanto para la concentración de las metilaminas disueltas que se pueden esperar en el agua residual, como para la concentración que se emplea en los

subsiguientes experimentos.

De esta manera se puede llegar a concluir que el carácter tóxico asociado a las metilaminas y dimetilformamida no es una limitante para la aplicación de un sistema de tratamiento biológico de aguas residuales, ni para el desarrollo de pruebas de biodegradación (dentro del intervalo de concentración comúnmente empleado 0-500 mg/L), porque la concentración umbral determinada para la monometilamina y dimetilamina es muy alta y es altamente improbable que el agua residual llege a tener tal concentración.

Es conveniente hacer dos comentarios finales. En primera instancia acerca de la metodología empleada, la cual está basada en la difusión en el agar de la substancia a probar. Si ésta llegara a asociar problemas para difundirse a través de él o tendiera a volatilizarse antes de difundirse, de tal manera que la concentración de impregnación de los discos de papel analítico se vea disminuída, los resultados podrían ser ligeramente diferentes, esto es, la concentración umbral pudiera ser menor. Sin embargo, por el hecho de haber mantenido durante el tiempo de difusión a las cajas preparadas a una temperatura de 4 grados centigrados, se piensa que esta posibilidad se ha reducido al mínimo como para ser considerada y aún en el caso de haberse presentado cierta volatización de las metilaminas, no cambiaría la conclusion del ensavo, puesto que de todos modos las concentraciones a emplear en experimentos subsecuentes y aquélla esperada en el agua residual serían muy inferiores.

Además se estima que este método puede ser aplicado para evaluar la concentración umbral tóxica de otras substancias y mientras menos tendencia a la volatización presenten mejores resultados podrán obtenerse.

El segundo comentario estriba en el hecho de que se intentó realizar el ensayo microbiológico de toxicidad en fase líquida, es decir sin agar, pero no dio resultado, pues por la forma de crecimiento corpuscular que se dió, las lecturas de densidad óptica fueron muy irregulares.

#### III. PRUEBAS DE BIODEGRADACION

Como se mencionó en el capítulo primero, como biodegradación debe entenderse toda transformación que sufre una molécula por efectos microbiológicos y la mineralización como una forma específica de biodegradación, pero que, con relativa frecuencia eran manejados como equivalentes. El enfoque plasmado en el presente trabajo es este último. Esto es, transformación de la materia orgánica en células y formas minerales del carbono, por lo que las variables a seguir serán únicamente, la medición de la biomasa formada y la remoción de la materia orgánica disuelta. No se puede negar que hubiera sido interesante seguir la aparición y desaparición de las diferentes formas químicas intermedias y sobre todo finales, que se formen durante el curso del tratamiento.

#### III.1 Adaptación de los microorganismos iniciales

El procedimiento de adaptación a las metilaminas, dimetilformamida y agua residual de una muestra de lodos activados (tomados del cárcamo de lodos de la planta de tratamiento de Ciudad Universitaria de la UNAM el sábado 25/II/88), estuvo basado en la metodología propuesta por Pitter (1975), con una ligera modificación, consistiendo fundamentalmente en lo siguiente.

En un matraz Erlenmeyer de 250 ml para cada substancia a experimentar, se colocaron 300 mg/L de glucosa (Difco, EUA), 300 mg/L de almidón soluble (Baker, México), 600 mg/L de peptona (Difco, EUA), 100 mg/L de lodos activados y 2.5 mL de disolución amotiguadora de fosfatos (ver la tabla IV-4). La substancia a probar se ajustó a 100 mL con agua destilada y se puso en incubación durante 24 horas a 29 C y en agitación circular de 175 rpm.

Cada día durante un total de 20, se retiraba el matraz de incubación y se permitía la sedimentación de la biomasa (aproximadamente 10 minutos) y se retiraban 80 mL del sobrenadante. Se adicionaban los nutrientes y la disolución amortiguadora en la misma concentración y la substancia a probar a la concentración correspondiente, de tal manera que en el lapso de los 20 días se alcanzara una concentración de 200 mg/L de metilaminas totales o de dimetilformamida y se ajustaba el volumen.

Los microorganismos obtenidos de la planta de tratamiento de Ciudad Universitaria, tenían originalmente una coloración entre verde muy obscuro y negro, pero después de los 20 días de adaptación, la coloración había cambiado a blanco para la MMA y la DMA y a un amarillo muy ligero (crema) para la TMA, la DMF y el agua residual.

El método de Pitter no es el único método propuesto para la adaptación de una comunidad de microorganismos a una substancia, que se localizó en la literatura (Brown, 1985; Anderson y col.,1988; Aislable y Atlas, 1988; Spain y Van Veid, 1983; Moos y col.,1983; etc.), pero en general, todos son bastante semejantes,

salvo el propuesto por Legan y col.,(1987) que recomienda emplear en forma intermitente y alternada, durante cierto período, fuentes como glucosa y las metilaminas.

#### III.2 Biodegradación simple

La prueba de biodegradación simple también está basada en la metodología propuesta por Pitter (1975) y en ella se mide algún tipo de actividad biológica de microorganismos que no han tenido contacto previo con la substancia a probar.

La variable que se tomo como indicativa de la actividad biológica fue el consumo de oxígeno disuelto medido en el respirómetro Sapromat B-6 (VOITH, RFA). No existió para esta selección consideración especial alguna, además de la disponibilidad de la infraestructura y la relativa facilidad que representa la toma de los datos sin detener y/o manipular el sistema. Se efectuó de la siguiente manera.

En 250 mL del medio salino propuesto por Pitter (ver tabla IV-4) se agregó la substancia a probar a una concentración de 200 mg/L y se inoculó con lodos activados sin adaptar a una concentración de 50 mg/L. Paralelamente, se elaboran dos testigos, un testigo A que contiene todo exactamente igual, pero sin inóculo y un testigo B inoculado con la misma concentración de microorganismos no adaptados, pero en lugar de la substancia de prueba lleva glucosa a la misma concentración. Todos los sistemas fueron puestos en incubación en el respirómetro a una temperatura de 30°C durante 20 días, durante los cuales se registró el consumo de oxígeno que ocurría.

TABLA IV-4
COMPOSICION DEL MEDIO SALINO DE PITTER

COMPUESTO	CANTIDAD (mL)
- CaCl <sub>2</sub> (27.5 g/L de CaCl <sub>2</sub> )	1.0
- MgSO <sub>4</sub> (22.5 g/L de MgSO <sub>4</sub> • 7H <sub>2</sub> O)	1.0
- FeCl <sub>3</sub> (0.25 g/L de FeCl <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O)	1.0
- (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10 g/L de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	5.0
- Disolución amortiguadora (pH 7.2) (8.5 g KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 21.8 g K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> y	20.0
44.7 g Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O por litro)	
- Agua de la llave (con elementos traza)	100.0

aforado a un litro con agua destilada

La presencia del testigo A tiene como objetivo determinar todas aquellas variaciones en las lecturas de consumo de oxígeno disuelto en las muestra que puedan no deberse a la actividad de

los microorganismos, es decir, debidos principalmente a factores fisicoquímicos. El consumo registrado en este sistema se resta del consumo alcanzado en el sistema que contiene la respectiva substancia con inóculo.

Por su parte, el testigo <u>B</u> se coloca para asegurarse si una posible ausencia de actividad biológica en los sistemas con la substancia a probar no se debe a la no viabilidad de los microorganismos con los que se inocula.

Los resultados pueden verse en las gráficas de la figura 4.5, en las cuales se advierte que sí hubo consumo de oxígeno para las tres metilaminas, lo cual representa que en la comunidad de microorganismos con los que se inoculó hubo algunos capaces de metabolizarlas, pero los tiempos de adaptación encontrados estuvieron entre 10 y 12 días.

El hecho de que durante estos primeros 10 dias el consumo de oxígeno halla sido nulo es importante, porque indica que dicho consumo no fue influenciado por la oxidación de cierta cantidad de materia orgánica diferente a las metilaminas que hubiera quedado en la reserva intracelular de los microorganismos.

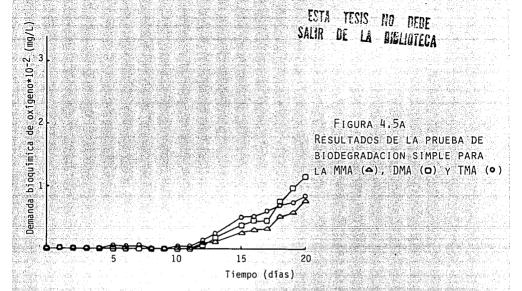
También es posible que si la prueba hubiera durado más tiempo, el incremento en la lectura de oxígeno consumido se hubiera acelerado, pasando de un incremento gradual, tal como se ve en la fígura a un incremento exponencial. Sin embargo, la prueba estable establecida para 20 días.

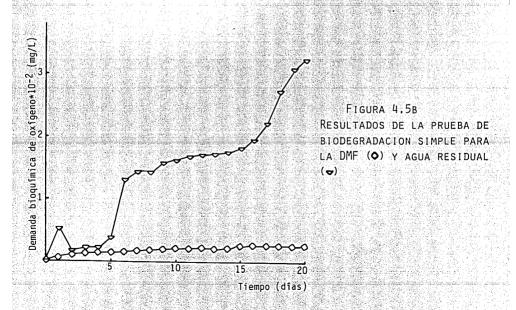
Lo anterior hubiera ayudado a aclarar si el consumo de oxígeno de poco menos de 100 ppm de 20 días, tenía como razón principal que eran muy pocos los microorganismos capaces de emplear las metilaminas y apenas comenzaban a superar condiciones adversas y reproducirse, o bien, que las metilaminas eran difíciles de degradadar y la energía que de ellas obtenían la canalizaban fundamentalmente a mantenimiento celular.

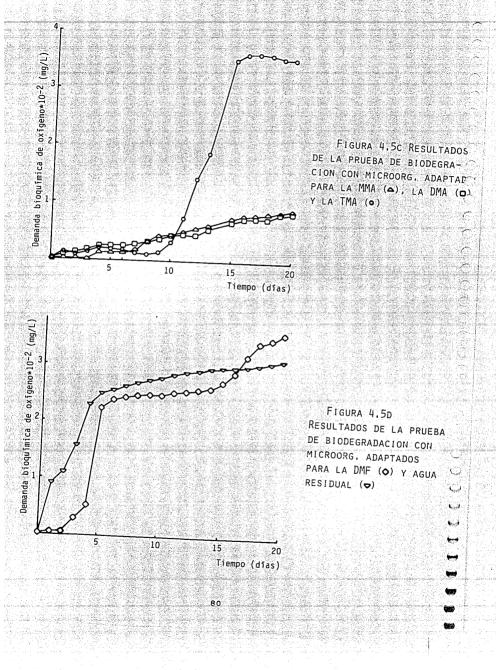
Por otro lado, en el caso de la dimetilformamida, los resultados no son nada agradables, pues en el lapso de los 20 días, apenas registraron un consumo de oxígeno de 28 mg/L, es decir, poco más de una ppm de oxígeno consumido por día, lo que es prácticamente nulo y puede interpretarse como ausencia de actividad biológica.

La prueba para el agua residual (lote 1, Jun.89), presenta una curva de consumo de oxígeno, donde se advierte apenas un tiempo de adaptación de entre 4 y 5 días y un consumo final arriba de las 300 ppm. Esto es bastante bueno, porque indicaría la actividad biológica de los microorganismos y, consecuentemente, su capacidad degradadora de la materia orgánica disuelta en el agua residual.

Cabe notar que en el caso de la prueba del agua residual, el medio salino sólo se empleó para ajustar la concentración de la misma a 200 mg/L de metilaminas. Es decir, en esta prueba la concentración de substancias salinas fue menor que en los experimentos con las otras substancias puras.







#### III.3 Biodegradación con microorganismos adaptados

La prueba de biodegradación empleando microorganismos adaptados a las diferentes substancias por ensayar, fueron llevadas a cabo de manera similar a la de la biodegradación simple, solo que ahora el inóculo fue con microorganismos adaptados, tal como se estableció líneas arriba.

Los resultados aparecen en la misma figura 4.5, en las gráficas C y D. En ellas puede, verse que tanto para la monometilamina como la dimetilamina, las curvas de consumo de oxígeno son bastante semejantes, en el caso de la MMA, la actividad biológica comienza a detectarse a partir del cuarto día y para la DMA desde el primero. En ambos casos, no se manifiesta un consumo de oxígeno exponencial como en el caso de la trimetilamina a partir del décimo dia, el cual cesa a partir del día 16. Esto parece indicar de la actividad de los microorganismos biodegradando la trimetilamina.

En lo que respecta a la dimetilformamida se puede ver que durante la prueba se alcanza un consumo de oxígeno superior a las 300 ppm, acompañado por una fase de demora de solo dos días, lo cual sin duda alguna es bastante bueno porque muestra que la DMF es biodegradable por los microorganismos que se han adaptado.

Para el agua residual, los puntos obtenidos muestran también un comportamiento excelente, no se produce fase de demora alguna y entre los 6 y 7 días la curva se ha estabilizado, aparentemente indicando que la materia orgánica (al menos la biodegradable) ha sido agotada.

Si se observan los resultados de esta prueba de biodegradación con microorganismos adaptados y se comparan con aquellos de la biodegradación simple, se puede ver que para la DMF y la TMA, la adaptación hace superar con mucho la actividad biológica de los microorganismos sobre este tipo de substancias. Para el agua residual, pese a que los resultados también son mejores, la diferencia es menor porque la prueba de biodegradación simple también rinde resultados bastante halagadores. Sin embargo, para la MMA y la DMA prácticamente no hay diferencia, más aún, para la DMA su consumo por parte de los microorganismos no adaptados es ligeramente superior al de los adaptados.

Esa pequeña diferencia no puede considerarse significativa y pudo haber tenido su origen en pequeñas variaciones en la presión interna de las cámaras de muestra en el respirómetro, debidas a causas no biológicas o bien pese a que teóricamente se inocula la misma cantidad de microorganismos, en realidad pudo haberse agregado una cantidad ligeramente mayor de ellos en la prueba de biodegradación simple pero, insistiendo, esa diferencia no puede considerarse como relevante.

Lo que es de mayor interés de estos resultados, es que valores tan semejantes y relativamente bajos en ambas pruebas de biodegradación para la MMA y la DMA aparentemente indicarían no la necesidad de un tiempo de adaptación y/o incubación mayor de los microorganismos responsables de su degradación; sino la baja

calidad de estos compuestos como fuente de energía y/o carbono. Inclusive debe recordarse que Yoshimura y col. (1980) describen a las alquilaminas de cadena corta como malas fuentes de carbono.

En torno de la DMF, a la luz de los resultados de la prueba de biodegradación con microorganismos adaptados y que indican que es degradable biológicamente, los resultados de la prueba de biodegradación simple pueden deberse a que:

- Sea necesario un mayor tiempo de adaptación, ó bien,
- Sea necesaria la presencia de un inductor de la biodegradación de la DMF, presente o formado durante la etapa de adaptación, que hace posible el empleo de dicha substancia por parte de los microbios adaptados en la prueba de biodegradación.

Por último, en el agua residual aparentemente la presencia de substancias traza (que pueden ser otras aminas, o compuestos orgánicos diversos) y/o la mezcla y composición de las metilaminas presentes en ella, ayudan a facilitar la biodegradación de la materia orgánica disuelta.

### III.4 <u>Formación del reservorio (stock) de microorganismos</u> adaptados

El conjunto de todas las comunidades microbianas resultantes a raiz de las diferentes pruebas de biodegradación simple y con microorganismos adaptados, no se desecharon, sino que fueron usados para formar el reservorio (stock) de microorganismos capaces de proliferar en las metilaminas y otras substancias orgánicas en concentraciones traza disueltas en el agua residual.

Para lograr esto se procedió en dos etapas, en la primera, de cada una de las soluciones probadas se tomaron diluciones (10<sup>-2</sup>, 10<sup>-3</sup>, 10<sup>-3</sup>, 10<sup>-5</sup> y se sembraron en cajas de Petri teniendo como única substancia orgánica aquella disuelta en el agua residual donde se disolvió el agar. Las colonias que proliferaron fueron aisladas y reproducidas en placas con agar nutritivo y nuevamente transferidas y cultivadas en agua residual, repitiendo la secuencia tres veces.

Al final de este proceso solo se distinguieron al microscopio cuatro diferentes microorganismos, los cuales se enlistan en la tabla IV-5. Estos fueron nuevamente mezclados e inoculados en 2 matraces Erlenmeyer de 250 mL previamente esterilizados con 50 mL de agua residual (lote 1).

La formación del reservorio ("stock") de microorganismos se logra cultivando esos microorganismos aislados en agua residual (lote 1), en un reactor (tipo fermentador) de 2 litros de capacidad y un volumen de trabajo de 1.5 litros. Para ello, los cuatro microorganismos aislados se mezclaron en proporciones semejantes en dos matraces Erlenmeyer de 250 mL (previamente esterilizados) con 50 mL de agua residual (lote 1), Tras tres días de incubación (el tiempo fue arbitrario) a 29 °C y 175 rpm de

agitación circular, el contenido fue vaciado al reactor (también previamente esterilizado), que contenía 1.5 litros de agua residual y 5 mL de solución amotiguadora de fosfatos a 30 C con agitación mediante un impulsor a una velocidad relativamente baja pero no controlada. El oxígeno se suministró inyectando aire a través de un difusor en la parte inferior del impulsor.

Durante 7 días sólo se suministró agua para mantener el nivel de trabajo en el fermentador y desde el primer día de cultivo se observó crecimiento (primero como turbiedad en un tono grisaseo y posteriormente como película adherida a las paredes de color rosa.

En el séptimo día se inicia la operación del reactor (fermentador) con alimentación contínua a una taza de dilución de 0.03 h l (aprox. 33 h de tiempo de residencia), durante un período de 8 días. En esta etapa se define el desarrollo de microorganismos de color rosa en la pared y fondo del reactor y otros de apariencia gelatinosa y blanquecina en la tapa del mismo.

Ambos tipos de microorganismos se recuperan, lo más separadamente posible y se mantienen a 4 °C para ser empleados cuando sea necesario.

De estos microorganismos se tomó una muestra para hacer diluciones en placa con agar nufritivo, resultando la más adecuada la de una concentración de 10<sup>-4</sup>, mostrando aparentemente los mismos 4 microorganismos.

TABLA IV-5 •
CARACTERISTICAS DE LOS MICROORGANISMOS AISLADOS
QUE CRECEEN EN EL AGUA RESIDUAL.

CLAVE ARBI		RACTERISTI	OLOR
"0"	Gram		
		bacteroides	rosa
"_"	Gram	bacilos	a-blancos
"D"	Gram	bacilos cort	lancos
"X"			
	Gram	cocobacilos	sparentes

 Estas observaciones micro scopicas fueron realizadas gracias a la colaboración brindada por el QBP Marco Antonio Ortiz del Depto, de Biotecnología del IIBM/UNAM

#### III.5 Cinética de remoción en matraces

Hasta los estudios de biodegradación simple y con microorganismos adaptados, se podía establecer la existencia de actividad biológica de los microorganismos cuando en incubación tenían como única fuente de carbono y energía las metilaminas o la dimetilformamida, ya sea como substancia pura o disuelta en el agua residual.

Sin embargo, con esos datos no se podía establecer si la biodegradación daba lugar a la mineralización, es decir,

removiendo la materia orgánica disuelta del agua residual y transformándola fundamentalmente en formas minerales del carbono y material celular o si, por el contrario, esa biodegradación fundamentalmente sólo implicaba la transformación de una forma química en otra, quedando disuelta y acumulándose en el agua residual.

Adicionalmente, si la biodegradación realmente daba lugar a la mineralización, es importante conocer la velocidad o rapidez con que ésta ocurre y establecer la razón de biomasa formada por unidad de materia orgánica removida. De forma intermedia queda considerada una mineralización parcial, esto es, que de las substancias originalmente presentes solo unas sean removidas y otras permanezcan disueltas en el agua residual.

Con estos objetivos, uno dependiente del otro, se consideró necesario realizar una cinética de remoción en matraces, la cual consistió en lo siguiente:

En matraces Erlenmeyer con deflectores ("baffleados") de 250 mL (construídos a partir de matraces Erlenmeyer normales, manipulados con calor para formar salientes en la pared interna de los mismos a manera de deflectores e incrementar la turbulencia en agitación circular), fueron preparados con 50 mL de agua residual (lotes 2 y 3) e inoculados con 50 mg/L de biomasa, tomados del reservorio de microorganismos adaptados y puestos en incubación a 29°C y agitación circular de 175 rpm.

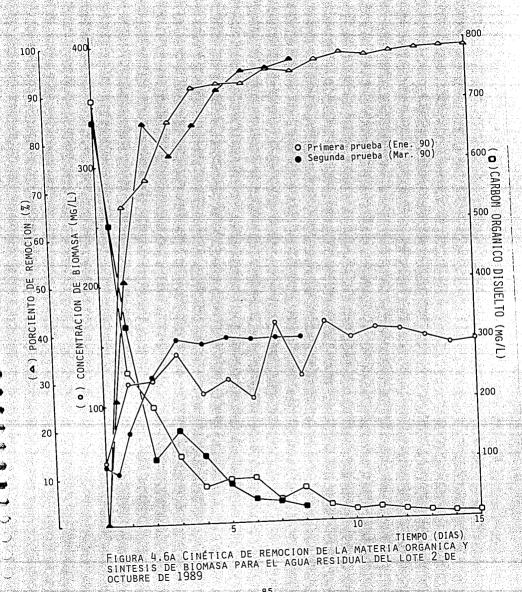
Durante un período de 15 días, cada día fue retirado un matraz de la incubación, filtrando su contenido a través de una membrana Millipore de 0.45 µm de diámetro de poro para determinar la biomasa presente y la cantidad de materia orgánica disuelta en el agua residual (medida como carbón orgánico disuelto).

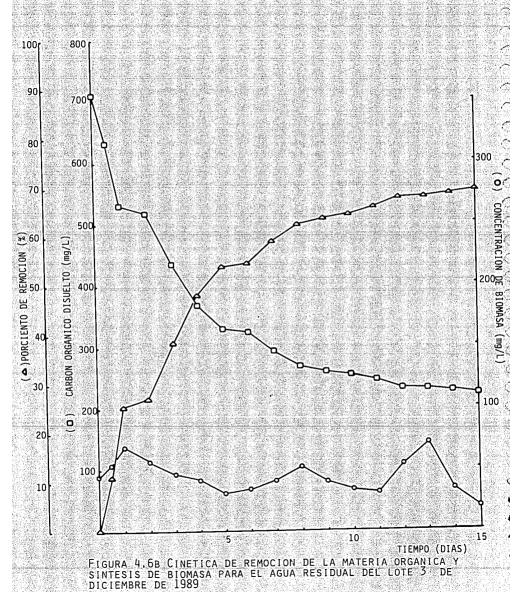
Los resultados para estos experimentos pueden verse en las gráficas  $\underline{A}$  y  $\underline{B}$  de la figura 4.6, para el agua residual de los lotes 2 (Oct.89) y 3 (Dic.89) respectivamente.

Es evidente que, mientras para la muestra tomada en octubre de 1989, el porcentaje de remoción es excelente, ya que solo en tres dias se removió alrededor del 80% de la materia orgánica disuelta, acompañada de una formación de biomasa de 100 mg/L aproximadamente, para dar una relación de 0.058 mg biomasa formada/mg de COD removido día. En el caso del agua residual del lote 3 la situación no es la misma, ya que en el mismo período sólo se removió del orden del 40% de la materia orgánica disuelta y la formación de material celular en términos prácticos es nula.

La comparación de ambos resultados fue sorpresiva. Aunque ambos lotes de agua residual tenían diferencias relativas, tanto en la concentración de materia orgánica disuelta, medida como COD y como casi seguro en la composición química de esa materia orgánica disuelta, no se pensaba pudiera ser de tal magnitud como para causar ese efecto.

Una de las primeras posibilidades a considerar era que en el intervalo de tiempo entre la realización de ambos experimentos,





los microorganismos del reservorio conservados en refrigeración a 4°C hubieran podido perder la capacidad de degradar las metilaminas y/o la dimetilformamida. Para probar esto, se replitió el manera idéntica al anterior, el experimento realizado con el agua residual del lote 2 (Oct.89) cuyos resultados también se asientan en la gráfica A de la figura 4.6, el experimento se detuvo a los 8 días mostrando reproducibilidad, lo que indicaba que los microorganismos no habían perdido esa capacidad.

Otra posibilidad residía en el hecho de que el agua residual del lote 3 tenía una concentración de fósforo 1.5 veces menor que la del lote 2 y que, pese a haber sido considerada como despreciable, hubiera jugado algun papel, sobre todo a la luz de la cinética de remoción de la materia orgánica del lote 3 que prácticamente no mostraba síntesis de biomasa, lo cual pudiera deberse a una limitación de fósforo. Para probar este posible efecto se pusieron en incubación durante 5 días a una temperatura de 29°C y 175 rpm de agitación circular, 5 matraces Erlenmeyer de 250 mL con 50 mL de agua residual del lote 3 y teóricamente la misma cantidad de biomasa del reservorio ("stock") a diferentes concentraciones de fósforo (de la solución amortiguadora de fosfatos propuesta por Pitter). Los resultados aparecen en la tabla IV-6.

TABLA IV-6
EFECTO DE LA CONCENTRACION DE FOSFORO EN LA
REMOCION DE LA MATERIA ORGANICA DISUELTA
EN EL AGUA RESIDUAL DEL LOTE 3

	Local Distri			1.0	1		: 11				35 C.		100				27.50	100	1600	9832	1255	1200				100
	CON	10	DE	FO	SE	OP.	∩ ∵		COL	ו ר	PFN	AAI	VF	'NT	TF.			18	RIC	٦M.	45	A	PR	ESE	ראי	F
40	COIV		-			O.C	٠.,	43.5	vv.		,L,		71.		- 100			200								
	AGR	FC	AF		1 m	7/1	3.5		A215		ms	- 1	1	52.	7.1	400	14.71		S	100	FI	ATA	4.4	me	. /1	15.15
×.	VOL		ML	n.,	(1115	5/ _		446		3.62	11119	5/ L	-1	./	7.50		9000	17.35	്രഹ			AL	-		,	1.2763
3	14 m 15 E	Prof.	2.15		9-2-	77.07		5.10	11	1	## T 6									27.5		200				
-			7.77	7 72.22	-	10.75	3177	VT 17	er : : : : :		1044						2	1.00	24	7 77		(F. C.)		1000	2.747	
			1.5			2.7	0.330			13			-		137		2.44			2,57	4.			2000	1.00	
1		- L	77	100			2.	21.0	4		- 4	62	. 8				.75		1.5	14 Ag. 12	40	1.0	9.575			
				T 7453					Contract of				Ξ.	in in	11.0		100			11.0				11	100	1
	100 APR	7.	<b>5</b> = 10	100		277	10.00			10.00	- 4:	54.	8	(E) 41	3410	114	Francisco	1.05		7.756	48	U	1	3	11000	5-3
			T-1				1, 46			J 12			Gr.	100			1	Y	400		100	3_3		160.	對於提	100
		15.0	ገ :	·	9.0	-37.0				-57	ા	95.	O:	16.5	- 200	30.00	100	100		3.70	14	O		10.0	-2.114	
				11. 66	173-6	Y		G. 6 14		100			T.	1		3.6		1.0	4.54	41.000	300	20.50			74.60	100
	Da. C	30:	n								- 4	10.	n	25.			2.0	1.12	325	459	53	റ				
		٠٠.					1 4		2.5		an i			2		Y	100	Ser.	300		T	4.00			294	
8		75.	Λ.	-	34.3					1,02	ಾ	55.	$^{\circ}$	JE 2	1.14		11		100	3 36	50	n	100	125	******	10 M
		, J.	•	- 4	394	er i			45.0		ಿ	JJ.		27.95	1703		August 1	335		12.1		• •		75124	30,524	

Evidentemente, con la relativa variación presentada en los resultados asentados en la tabla IV-6, no se puede llegar a conclusiones definitivas, pese a que al comparase entre sí, se advierte un mayor porcentaje de remoción en la medida que se incrementa la concentración de fósforo adicionado al medio. Pero, si se compara con lo que ocurrió en la prueba de cinética de remoción del material orgánico presente en el agua residual del lote 3, en el mismo período de tiempo, puede inferirse que este parámetro no es el determinante de la diferencia de resultados en los experimentos para ambos lotes de agua residual. Debe notarse que la cantidad de biomasa producida sigue siendo reducida, lo cual hace suponer que hay un efecto contrario a la reproducción celular por parte de algun compuesto presente en el agua residual de este lote.

Observando las características de ambos lotes, el pH presentaba una diferencia de 2 unidades más para el lote 3. Sin embargo, dado que el estudio de esta variable estaba establecido en el diseño experimental para el reactor biológico rotatorio, no se hicieron pruebas preliminares al respecto.

Entonces, hasta este momento, se considera que la diferencia entre los resultados de la cinética de remoción de la materia orgánica disuelta en los lotes 2 y 3 de agua residual de metilaminas y dimetilformamida se deben a las diferencias de composición entre ellos, lo cual podría manifestarse en tres vertientes:

- i) La presencia de alguna substancia específica en el tercer lote que no sea biodegradada por la comunidad de microorganismos, ya sea por incapacidad genética o por la imposibilidad de desarrollar los mecanismos necesarios debido a las condiciones de experimentación (es decir, muy lentamente biodegradada).
- II) La presencia de alguna substancia específica en el lote 3 que, parcialmente biodegradada, rinda un producto que se acumule en el medio.
- (ii) La presencia o ausencia de alguna substancia que afecte la metabolización de las metilaminas y/o dimetilformamida por parte de la comunidad microbiana presente.

Evidentemente, cualquiera de las tres vertientes (imposible de verificar sin la infraestructura analítica necesaria), puede verse amplificada en la medida en que en un recipiente cerrado (como es el caso del matraz), puede no permitirse la formación de otra comunidad microbiana capaz de degradar esa substancia (debido a las condiciones de experimentación), ni el desahogo de alguna substancia producida en el curso de las diferentes reacciones bioquímicas que se acumule y provoque un efecto tóxico y/o inhiba a los microorganismos presentes.

#### IV. CONCLUSIONES

Observando los resultados acerca de la caracterización del agua residual, se puede confirmar que la calidad de la misma va disminuyendo progresivamente en la medida que el tiempo de uso del catalizador en la planta va aumentando, No puede decirse cómo varía la composición del agua en este proceso, pero sí que la concentración de materia orgánica (medida como COD) se incrementa y, con ello, se va volviendo sumamente alcalina, lo cual también es una limitante a los sistemas biológicos de tratamiento.

Asimismo, la relación C:N:P del efluente muestra, no solo que es inadecuado para la proliferación de los microorganismos, sino además, que está limitado en su contenido original de nitrógeno amoniacal disponible para su metabolismo y, sobre todo, en fósforo.

Sin embargo, las substancias orgánicas disueltas en el agua residual, fundamentalmente metilaminas y dimetilformamida, pese a no ser fácilmente biodegradables, pueden eliminarse casi totalmente, aunque para ello es necesario el desarrollo de comunidades microbianas particulares en períodos de adaptación superiores a los 12 días.

La concentración a la que las metilaminas y la dimetilformamida se encuentran en el agua residual no es una limitación para la aplicación de un sistema biológico de tratamiento, indicando la no existencia de un efecto sinérgico en lo que respecta a su potencial carácter tóxico, al menos, como moléculas originalmente presentes.

Sin embargo, en un sistema cerrado, la comunidad microbiana es bastante sensible a cambios en la composición del material orgánico disuelto en el agua residual (de magnitud no conocida), que llevan a una disminución significativa en la eficiencia de remoción de la misma, lo que viene a justificar la propuesta del empleo de un sistema de tratamiento de tipo cascada y contínuo, como es el del reactor biológico rotatorio, ya que en él se incrementa la estabilidad de los sistemas al no exponerse a toda la comunidad microbiana a esas variaciones en la composición y permite la proliferación de comunidades relativamente diferentes a lo largo de las distintas cámaras que constituyen un reactor, comunidades que potencialmente pueden llegar a degradar diferentes substancias orgánicas.

#### V. BIBLIOGRAFIA

Aislable, J. y Atlas, R. (1988). Biodegradation of nitriles in shale oil. Appl. Environ. Microb., 54 (9), 2197-2202.

American Public Health Association (A.P.H.A.) 1965. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters. 12a.ed. New York, N.Y. EUA

American Public Health Association (A.P.H.A.) 1980. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters. 15a.ed. New York, N.Y. EUA

Anderson, D., Day, M., Russell, N. y White, G. (1988). Temporal and geographical distribution of epilithic sodium dodecyl sulfate-degrading bacteria in a polluted South Wales river. Appl. Environ. Microb., 54 (2), 555-560.

Babeu, L. y Vaishnav, D. (1987). Prediction of biodegradability for selected organic chemicals. <u>J. Ind. Microbiol.</u>, <u>2</u> (2), 107-113.

Brown, C. (1985). Isolation methods for microorganisms. En Comprehensive Biotechnology V. IV, ed. M. Moo-Young, John Wiley Sons, New York, EUA. Pp. 21-35.

Difco Manual (1984). <u>Bacto tryptic soy-agar,</u> ed. Difco Laboratories, Detroit, Michigan EUA, p.1025.

Hillenbrand, Jr. y Pentz, C. (1956), <u>Organic Analysis</u> V. III. ed. Mitchell, Jr. et al. Wiley Interscience, New York, N.Y. EUA.

Legan, J., Owens, J. y Chilvers, G. (1987). Competition between specialist and generalist methylotrophic bacteria for an intermittent supply of methylamine. J. General Microbiology, 133, 1061-1073.

Moos, L., Kirsch, E., Wukasch, R. y Grady Jr, C. (1983). Pentachlorophenol biodegradation-I. Water Res., 17(11), 1575-1584.

Patterson, J. y Kodukala, P. (1981). Biodegradation of hazardous organic pollutants. <u>Chem. Eng. Prog.</u> (4), 48-55.

Pitter, P. (1975). Determination of biological degradability of organic substances. <u>Water Res. 10</u>, 231-235.

Siggia, H., Hanna, J. y Kervenski, I. (1950). Quantitative analysis of mixtures of primary, secondary and tertiary aromatic amines. <u>Anal. Chem.</u>, <u>22</u>(10), 1295-1297.

Spain, J. y Van Veld, P. (1983). Adaptation of natural microbial communities to degradation of xenobiotic compounds: Effects of concentration, exposure time, inoculum, and chemical structure.

App. Environ. Microb., 45 (2), 428-435.

Stover, E. y Kincannon, D. (1983). Biological treatability of specific compounds found in chemical industry wastewaters. <u>J. Water Pollution Control Fed.</u>, <u>55</u> (1), 97-109.

Weatherburn, M. (1967). Phenol-Hypochlorite reaction for determination of ammonia. <u>Anal. Chem.</u>, <u>39</u> (8), 971-974.

Yoshimura, K., Machida, S. y Masuda, F. (1980). Biodegradation of long chain alkylamines. J. Am. Oil Chem. Soc. (JACCS), (6), 238-214.

#### CAPITULO CINCO

# ESTUDIOS DE LA REMOCION DE LA MATERIA ORGANICA A REGIMEN PSEUDOESTABLE EN UN REACTOR DE BIODISCOS A ESCALA DE LABORATORIO

#### INDICE DE CAPITULO

- I. DESCRIPCION DEL REACTOR DE BIODISCOS
- I.1 Arranque e inducción de película microbiana en la superficie de los discos del reactor
- II. FORMULACION DEL AGUA RESIDUAL SINTETICA
- III. ESTUDIOS DE LA REMOCION DE MATERIA ORGANICA

  Métodos de análisis
- III.1 Estudio del efecto de la composición del agua de un efluente sintético con un mayor porcentaje de dimetilformamida y otro con un mayor porcentaje de metilaminas
- III.2 Estudio del efecto de la concentración de materia orgánica de efluentes sintéticos de la misma composición a 300, 500 y 800 mg/L
- III.3 Estudio del efecto sobre la remoción de la materia orgánica en un efluente sintético al incrementar el tiempo de residencia de uno a dos días
- III.4 Estudio del efecto producido al adicionar fósforo (fosfatos) a un efluente sintético de una concentración de 800 mg/L de materia orgánica
- III.5 Estudio de la remoción de la materia orgánica en un efluente sintético, neutralizado con HCI (efecto del pH de alimentación)
- III.6 Estudio de la remoción de la materia orgánica empleando agua residual real
- IV. CONCLUSIONES
- V. BIBLIOGRAFIA

#### I. DESCRIPCION DEL REACTOR DE BIODISCOS

El reactor biológico de discos rotatorios que se empleó en esta etapa experimental, es una adaptación de uno previamente existente y que fue descrito por Pedroza y Durán (1990).

Estas modificaciones básicamente consistieron en la reducción de su volumen original de trabajo y superficie total de contacto a la mitad, bloqueando el paso de líquido de la cámara 5 a la 6 y empleando solo las últimas cinco cámaras del mismo. Las características resultantes del reactor pueden observarse en la tabla V-1.

TABLA V-1

CARACTERISTICAS DEL REACTOR DE BIODISCOS MODIFICADO

- Material de construcción de los discos y cuerpo del reactor	acrílico
- Volumen de trabajo	0.025 m <sup>3</sup>
- Número de cámaras	5
- Número de discos	25 (5 por cámara)
- Diámetro de los discos	0.3 m
- Longitud del reactor	0.63 m
- Diámetro del reactor	0.36 m
- Separación entre el extremo de los discos y la pared del reactor	0.025 m
- Superficie total de contacto	3.53 m <sup>2</sup>
- Relación área/volumen	142.85 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
- Velocidad rotacional	21 rpm

En lo que respecta al material de construcción, bajo las consideraciones siguientes se determinó no tomarla como una variable previa a los experimentos de remoción de materia orgánica (tal como aparece en el protocolo de investigacion), sino como una observación paralela a ellos, empleando acrílico y poliestireno y manejarlo como una recomendación final.

En México, muy pocos materiales plásticos pueden conseguirse a las dimensiones requeridas como para fabricar discos de 30 cm de diámetro. De hecho solo el acrílico, el poliestireno y el

polietileno son los materiales que se pueden localizar en el mercado nacional a las dimensiones y espesor adecuados, pero este último no es lo suficientemente rígido para ser empleado en el reactor (Perea, 1990)

- (11) En los estudios en un reactor de biodiscos realizados por Celanese Mexicana, los discos fueron construidos de fibra de vidrio, la cual puede moldearse de acuerdo a las necesidades requeridas, pero este material tiene el problema del peso de los discos y el consecuente consumo energético (Galindo, 1985)
- ili) El agua residual era enviada a la Cd. de México por parte de Celanese Mexicana de su complejo petroquímico "La Cangrejera" en recipientes de poliestireno, sin aparente daño alguno, lo cual hace suponer que a la concentración del agua residual no deben dañar sensiblemente a este tipo de materiales
- iv). No se disponia de los recursos económicos y de tiempo para importar estos materiales.

Consecuentemente, se empleó este reactor ya existente construído, tanto en su cuerpo semicilindrico, como los discos con material acrílico.

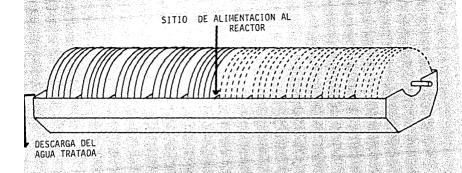
El reactor modificado tiene la opción de emplear tres diferentes velocidades de giro en el tren de discos, por medio de una polea con tres canales donde se puede colocar la banda que transmite la tracción sobre ella. En cada posición la velocidad es diferente. La más baja, de 21 rpm, es la que se empleó y no se estimó conveniente usar la siguiente posición (que incrementa la velocidad en 10 rpm aproximadamente), porque el esfuerzo cortante sobre la formación y estabilidad de la película microbiana en la superficie de los discos se incrementaría favoreciendo su desprendimiento.

No obstante, esta velocidad rotacional influye directamente en la oxigenación del sistema, ya que si éste es bajo, sería necesario incrementar la velocidad de giro de los discos. Sin embargo, como se verá mas adelante, esto no fue necesario. Un esquema de este reactor puede observarse en la figura 5.1.

#### 1.1 ARRANQUE DEL REACTOR E INDUCCION DE LA PELICULA MICROBIANA EN LA SUPERFICIE DE LOS DISCOS

El tren de discos fue desmontado y separados cada uno de ellos, con el fin de lavarlos y eliminar una capa de calcio mineralizado que los cubría parciamente (formada en el curso de usos anteriores con otros tipos de aguas residuales industriales). Paralelamente, se revisaron las mamparas de separación entre cámaras, y se substituyó el viejo material de sellado por nuevo (silicón), para eliminar posibles fugas.

Una vez hecho lo anterior, a cada-cámara se le agregaron entre 4 y 5 litros de agua de la llave y sin alimentación continua se operó el reactor durante una semana a una velocidad rotacional de



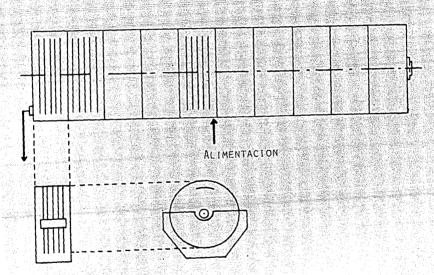


FIGURA 5.1 ESQUEMA DEL REACTOR DESCRITO POR PEDROZA Y DURAN Y, QUE CON ALGUNAS MODIFICACIONES SE EMPLEO EN ESTE TRABAJO, (LOS DISCOS PUNTEADOS FUERON REMOVIDOS Y ESAS CAMARAS NO SE USARON)

21 revoluciones por minuto, reponiendo solo el nivel de agua que se evaporaba.

En la segunda semana, el reactor se vació y nuevamente las cámaras fueron llenadas, pero esta vez con cinco litros de agua residual real (lote 2), ajustando nuevamente el nivel de agua residual perdida por evaporación.

Este nuevo estado de observación del reactor se mantuvo así durante una semana con la intención se visualizar algún posible daño que el agua residual pudiera provocar sobre el material de construcción del reactor y los discos, o bien, sobre el silicón aplicado para sellar las uniones (de este último ya se habia observado su resistencia a las substancia disueltas en el agua residual, pero en condiciones estáticas). Durante este tiempo, a simple vista, no se apreció daño alguno.

Transcurrido este tiempo (y sin advertirse a simple vista crecimiento microbiano en el seno del líquido, aunque sí cierta viscosidad sobre la superficie de algunos discos, lo cual podía deberse a cierta capa de biomasa de los experimentos anteriores que no se desprendió completamente durante el lavado), cada cámara del reactor se inoculó con biomasa del reservorio de microorganismos adaptados. Durante los tres primeros días de esta nueva etapa de operación del reactor, se prosiguió solo reponiendo el nivel del líquido en las cámaras con agua residual del mismo lote pero, a partir del cuarto día se comenzó a alimentar de manera contínua a razón de 25 litros por día y una semana después, el crecimiento microbiano en la superficie de los discos y en el seno del líquido fue muy claro.

La duración global de esta etapa de formación inicial de la película microbiana fue de aproximadamente veinte días, tiempo durante el cual en los diez primeros la velocidad de rotación de los discos se redujo a un valor de 14 ± 2 rpm y en los días posteriores se incrementó a su valor original (21 rpm).

Concluído este tiempo, se inició la alimentación con agua residual sintética de composición mayoritaria en dimetilformamida.

En este período que culmina con la formación de la película de microorganismos sobre la superficie de los discos, se llevan de manera intermedia una serie de procesos que se pueden englobar de la siguiente manera (Characklis y col., 1985):

- Transporte del material orgánico y nutrientes necesarios (inorgánicos y orgánicos) desde el seno del líquido a la superficie húmeda de los discos. Este material también puede estar constituído por partículas como pueden ser microorganismos viables.
- ii) Adhesión y/o adsorción de ese material soluble y corpuscular en la superficie húmeda de los discos ó biopelícula.

Esta adhesión de los microorganismos en la superficie húmeda de los discos fundamentalmente es el resultado de diversas interacciones fisicoquímicas de atracción (fuerzas de van der

Waals y electrostáticas) y fuerzas repulsivas (principalmente electrostáticas), entre las células de los microorganismos y la superficie de un soporte (en este caso los discos) y que puede verse complementada por otro tipo de mecanismos que involucran cierta actividad microbiana, como puede ser la formación de "puentes" poliméricos (Mozes y col. 1987).

- iii) Desarrollo de procesos microbianos dentro de la biopelícula, donde se incluye multiplicación o crecimiento microbiano, formación de productos, mantenimiento y muerte o lisis.
- (v) Desprendimiento y/o desorción del material soluble o corpuscular a partir de la biopelícula y su reingreso al seno líauido. Aguí debe señalarse que el "desprendimiento" está constituído por dos fenómenos: aquel desprendimiento que se caracteriza por la contínua remoción de pequeñas cantidades de la biopelícula y que depende de las condiciones de la dinámica de fluidos en la interfase biopelícula-superficie líquida en el reactor y caracterizado por una remoción masiva y aleatoria, generalmente atribuída a un agotamiento de nutrientes u oxígeno en las capas profundas de la biopelícula y/o a cambios dramáticos en el medio ambiente inmediato a la biopelícula.

#### II. FORMULACION DEL AGUA RESIDUAL SINTETICA

Como se observó en el capítulo anterior, el agua residual proveniente de la planta de metilaminas de "La Cangrejera", asociaba de forma inherente diferentes composiciones en lo que respecta de la materia orgánica disuelta en ella.

Esto representa una limitación que, potencialmente, podría interferir con la interpretación de los resultados de los diferentes experimentos, ya que no se podría distinguir con claridad si el resultado se debe principalmente al efecto sobre el parámetro variado o a la diferente composición del agua residual.

Evidentemente, esto podría ser superado empleando en todos los experimentos un mismo lote de agua residual. Sin embargo, esto no es factible, ya que no se cuenta con la infraestructura para almacenar más de 2 mil litros de agua residual por cerca de 8 o 9 meses, sin que se lleven a cabo efectos de degradación significativos.

Por otro lado, si el volumen global de agua residual fuera almacenado en "La Cangrejera" y enviado paulatinamente a la Cd. Universitaria continuarían los problemas de descomposición de la materia orgánica y, además, surgirían problemas de transportación.

De esta manera, la única alternativa viable que se encontró, fue trabajar con un efluente preparado sintéticamente con el fin de siempre tener la misma composición de metilaminas y dimetilformamida. Para tener un parámetro de comparación, al término de esta fase experimental, se realizó una corrida empleando agua residual real.

Este efluente sintético fue formulado empleando un enfoque de modelación · líneal con restricciones y resuelto a través del programa EUREKA THE SOLVER, --versión 1.0 (1988)--, cuyo listado aparece en el apéndice del presente trabajo. En la tabla V-2, se listan las composiciones resultantes para dos efluentes sintéticos, uno con una mayor composición de DMF y otro con una mayor composición de metilaminas.

Como podrá verse en el listado que aparece en el apéndice, la concentración teórica de carbón orgánico disuelto con que se efectuó la formulación del agua residual sintética rica en dimetilformamida (que se identificará como composición 1), fue de 300 mg/L en 50 litros de agua. Sin embargo, para el agua residual con una mayor composición de metilamínas (a la cual se llamará composición 2), el cálculo se hizo tomando como base una concentración teórica de carbón orgánico disuelto de 100 mg/L en los mismos 50 litros de agua y, por múltiplos de estos valores, se alcanza la concentración experimental de COD que se desea. Este paso fue inevitable, pues la realización de los cálculos con base en la concentración experimental de COD llevaba a resultados con diferente composición entre las distintas substancias orgánicas implicadas.

# TABLA V-2 COMPOSICION DE LOS DOS TIPOS DE AGUA RESIDUAL SINTETICA (A.R.S.) EMPLEADA EN LOS EXPERIMENTOS DE REMOCION DE MATERIA ORGANICA •

## SUBSTANCIA A.R.S. de COMPOSICION 1 A.R.S. de COMPOSICION 2 MAYORITARIA DE DMF MAYORIT. DE METILAMINAS

	5.000	Marine.		150	164	22	0.125-42	100		T. (10.00)
7570	MM	A	27 月 28 7 1		5.9			4.15		20.12
111111	A 14	750 Y. 15	A 188	100		the same				
-	DM.	A		100	22.20	5	6.4	1395.6	2 2	45.71
1	T1/	A 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10		100	4.0			16.5		23.80
	TM.	1123474		45	4.0	and the second second		10000	White the said of the	
-	□ DM	F		320	67.71		100		South Mal	0.35
	1000		TO THE	2-11	HAZELIO					N CONTRACT
			No.	74.4	NAME OF	Water Water		1585		E 4850
7.	de C	. 59	10.21		50.08		3 -455	1	1.5	1.79
5.89° 1 ° 4	15 47 4 18 mm	Section 1		7.7	97 1255	1000	(4.5			0.04
	de 1	Y			23.56			100	200 L	30.94

Por ciento en peso

Usualmente, el procedimiento para hacer 50 litros de agua residual, fue efectuar una mezcla concentrada de las metilaminas y la dimetilformamida a la composición correspondiente para toda una serie experimental y almacenar à una temperatura de entre -10 y -13 °C (que por efecto de sus propiedades coligativas, esta mezcla no se congelaba).

De esta mezcla concentrada se tomaban los mililitros necesarios (después de agitar el recipiente) y se vaciaban en un bidón de 60 litros, conteniendo 50 litros de agua de la llave, se tapaba y agitaba lo mejor posible para inmediatamente colocarse en la alimentación del reactor.

El agua de dilución (de la llave), se tomaba en el bidón de plástico con aproximadamente 24 hrs de anticipación (con excepción de la serie experimental con la mezcla de mayor composicióm en dimetilformamida), se agitaba y se dejaba abierto con el fin de permitir el escape de gases indeseables que pudieran estar presentes, como por ejemplo el cloro usado como agente potabilizador.

#### III. ESTUDIOS DE LA REMOCION DE LA MATERIA ORGANICA

Cada una de las series experimentales que fue realizada (con excepción de las determinaciones efectuadas con la solución de metilaminas-dimetilformamida neutralizadas con HCl y la realizada con el agua residual real), tuvo una duración global promedio de poco más de un mes y puede dividirse en dos partes.

La primera de ellas es la constituída por el período de adaptación de la comunidad microbiana presente en el reactor a las nuevas condiciones de operación del mismo y el seguimiento de la pseudo-estabilidad de su régimen de operación a través de la medición de la concentración del carbón orgánico disuelto en cada una de las etapas y la alimentación. Esta primera parte de una serie experimental tuvo una duración de tres a cuatro semanas, dependiendo de la magnitud del cambio realizado, el cual se buscó mediante el orden de realización de las corridas experimentales hacerlo lo menos drástico posible, con el fin de reducir el tiempo de adaptación que, en términos relativos, es considerado tiempo muerto.

Es importante enfatizar que desde que el reactor fue puesto en operación en marzo de 1990, no ha sido parado con fines diferentes a los derivados del mantenimiento del equipo (que dura solo unos minutos) y, consecuentemente, là biomasa presente en él, no ha sido removida. En otras palabras, en el intervalo de cambio de condiciones de operación entre una corrida experimental y otra, el reactor no era vaciado, ni la biomasa removida, es decir, los cambios se efectuaron sobre la operación contínua del equipo.

La segunda etapa solo dura 16 días y está caracterizada por la observación intensiva de los siguientes parámetros en cada una de las cámaras del reactor y de la alimentación:

- -- Carbón orgánico disuelto
- -- Demanda bioquímica de oxígeno
- -- Temperatura
- -- pН
- -- Oxígeno disuelto
- -- Nitrógeno amoniacal
- -- Sólidos suspendidos totales
- -- Sólidos totales totales

Todos estos parámetros fueron determinados empleando los mismos métodos que se usaron para la caracterización del agua residual y los experimentos de biodegradación y cinética de remoción de la materia orgánica disuelta que ya previamente se mencionaron pero sin entrar en detalle fueron los siguientes:

- El <u>carbón</u> <u>orgánico</u> <u>disuelto</u> de muestras previamente filtradas y diluídas 1:4 fue determinado empleando el equipo de oxidación térmica construido para tal fin, conocido como TOCOR-2 (Maihak, Hamburgo-RFA).
- La <u>demanda</u> <u>bioquímica</u> <u>de oxígeno</u> fue medida en el respirómetro SAPROMAT B-6 (Voith, Heidenheim-RFA) en muestras diluídas con agua

- de la llave previamente agitada durante 10-12 horas aproximadamente y acidificadas a un pH de 7.0 7.4 con ácido clorhídrico 1.5 N.
- La temperatura se midió directamente sobre el reactor y la alimentación empleando un potenciómetro con escala en unidades de pH y temperatura (Prestotek, California-EUA).
- El <u>pH</u> se midió directamente sobre el reactor y el recipiente de alimentación, a través del uso de un potenciómetro portátil (Prestotek, California-EUA).
- El <u>oxígeno disuelto</u> fue determinado a través de un medidor de oxígeno disuelto portátil (Prestotek, California-EUA), con un tiempo de estabilización de lectura de 2 a 3 minutos.
- El <u>nitrógeno amoniacal</u> fue determinado por medio del método de fenol-hipoclorito de Weatherburn (1967), empleando, un espectrofotómetro UV-Visible a una longitud de onda de 400 nm (Perkin-Elmer, Connecticut-EUA).
- Los <u>sólidos</u> <u>totales</u> <u>totales</u> se calcularon mediante la técnica de peso seco, para lo cual se colocaron hasta sequedad unas cápsulas de porcelana a peso constante con 10 ml de muestra en una estufa a 105 °C, después de lo cual se enfriaron en un desecador y se pesaron en una balanza analítica (Sartorius, Göttingen-RFA).
- Finalmente, <u>los sólidos suspendidos</u> <u>totales</u> se determinaron por diferencia de peso de membranas de microfibra de vidrio (Whatman 934-AH), antes y después de filtrar la muestra a través de ellas y puestas a secar en una estufa a 30-35 C durante 24 horas.

Cabe mencionar, que también se determinó fósforo (como ortofosfatos) a través del método D 515-78 "molibdovanadofosfato" de la ASTM (1979), pero sólo para la serie experimental donde de observó el efecto de la adición de fósforo en la alimentación y en las determinaciones con el agua residual sintética neutralizada con HCL.

III.1 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA COMPOSICION DEL AGUA DE UN EFLUENTE SINTETICO CON UN MAYOR PORCENTAJE DE DIMETILFORMAMIDA Y OTRO CON UN MAYOR PORCENTAJE DE METILAMINAS

La determinación del efecto de la diferencia de composición del agua residual sobre la remoción de la materia orgánica disuelta se llevó a cabo comparando dos series experimentales, cuyas características se asientan en la tabla V-3

TABLA V-3

CARACTERISTICAS DE LAS SERIES EXPERIMENTALES PARA
EL ESTUDIO DEL EFECTO DE LA COMPOSICION DE LA
MATERIA ORGANICA SOBRE SU REMOCION BIOLOGICA

PARAMETRO	CORRIDA 1-	CORRIDA 2
Composición de la materia orgánica (ver tabla V-2)	1	2
Concentración de la materia orgánica (como mg COD/L)	300 (284)	300 (237)
Tiempo de residencia hidraúlica (días)		1 2 2 2
pH	alcalino (9.7)	alcalino (10.1)
Fósforo =	sin adición	sin adición
Velocidad de rotación de los discos (rpm)	21	21

Los resultados para ambas series experimentales pueden verse en las figuras 5.2.1-8 y 5.3.1-8, donde se presentan los perfiles promedio del comportamiento de los diferentes parámetros medidos en cada una de ellas.

Como puede verse en dichas figuras, el valor del COD promedio en la alimentación del reactor no coincide exactamente con el indicado en la tabla anterior. Esto se debe a la presencia de fluctuaciones en la concentración de la materia orgánica disuelta en el recipiente de alimentación debidas a la gran volatilidad de las metilaminas (escape al medio ambiente). También pudiera haber cierta interacción con los agentes potabilizadores presentes en el agua de dilución (de la llave) que provocaba la formación de un sólido blanco que precipitaba. Finalmente, los propios errores de manipulación al efectuar las diluciones que, aunque se trataron de corregir sobre la marcha en la primera etapa de cada corrida experimental, esas fluctuaciones no se pudieron evitar.

Antes de proceder a realizar la comparación de los resultados para estas dos corridas, es importante comentar la gráfica de COD para la serie experimental con la composición 1, porque en ella se observan dos etapas, una con un porcentaje de remoción del orden del 60% y otro de un porcentaje de remoción muy bajo.

Al alcanzar la primera etapa la operación pseudoestable, se decidió iniciar la segunda etapa de la serie experimental. Pocos días después del cambio se empezó a notar una modificación de coloración en la biomasa (de blanquecino a un color entre rosa y naranja) y la disminución en la remoción, en la medida que este nuevo color predominó, llegando al valor mínimo que se muestra en la Fig. 5.2.1 y el sistema ya no se recuperó.

Dar una respuesta satisfactoria a este fenómeno no es sencillo y la explicaciones más lógicas que se tienen son las siguientes:

- La posible presencia de agentes potabilizadores en el agua de dilución (posiblemente cloro), por sí mismos o interactuando con las metilaminas y/o la dimetilformamida dañaron de tal manera a los microorganismos que provocaron el cambio en su coloración y la reducción en el porcentaje de remoción de la materia orgánica.
- La posible formación de metabolitos intra o extracelulares de los microorganismos y/o por alguna substancia producida por interacción de las metilaminas y/o la dimetilformamida y el soporte "teóricamente" inerte, que dañen a los microorganismos al alcanzar cierta concentración.

La comparación del comportamiento de parámetros como temperatura (fig.5.2.4 y 5.3.4), pH (fig. 5.2.5 y 5.3.5), oxígeno disuelto (fig.5.2.6 y 5.3.6), informan poco. Las cámaras finales siempre están a una temperatura inferior a la de la alimentación debido a la transferencia de energía que utiliza el agua para evaporarse y que la segunda corrida se llevó a cabo con dos grados centigrados menos, pero no se estima que sea una variación que haya tenido significancia.

En lo que respecta al pH, para ambas alimentaciones es consecuencia de su composición y pese a ser esta última bastante diferente, el valor del pH en la respectiva alimentación solo presenta una diferencia de aproximadamente media unidad, lo cual se conserva a lo largo del reactor. Evidentemente, la diferencia entre el pH inicial y al final de la cámara 5 se debe a la remoción de las metilaminas. Por último, la poca diferencia entre los valores registrados a lo largo de las cinco cámaras, tiene como causa aparente el poco incremento adicional que se presenta en la remoción de metilaminas entre ellas.

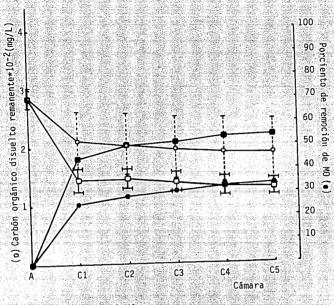
En la curva de oxígeno disuelto, el incremento en la concentración que se observa de la alimentación a la cámara I, se debe a la introducción de oxígeno al seno del líquido por medio de la rotación de los discos y su contacto con el aire atmosférico, esto a una razón superior a la que están consumiento los microorganismos en esa cámara, conservando así el cáracter aerobio del sistema.

La diferencia entre la concentración de oxígeno disuelto en la alimentación de ambas corridas puede tener como origen la diferencia de temperatura en el medio ambiente y, aunque posiblemente esto también sea válido para explicar la diferencia entre la concentración de este elemento en el reactor, aquí también puede tener como causa probable la mayor actividad microbiana en la corrida de composición i, desprendiéndose esto a partir del mayor porcentaje de remoción que se alcanza con respecto de la corrida de composición 2.

Sin embargo, la parte interesante de la comparación estriba a través de la variable fundamental de éstas y todas las series experimentales realizadas, es decir, el carbon orgánico disuelto.

En las figuras 5.2.1 y 5.3.1 aparecen las curvas para el COD promedio remanente y el porcentaje de remoción en cada una de las cámaras del reactor. Como podrá apreciarse, para la corrida de composición 1 la alimentación fue de aproximadamente 280 mg/L y la de la corrida de composición 2 del orden de 240 mg/L, los cuales no son muy diferentes entre si y se estima que no ejercen un papel determinante sobre la validez de los resultados. En estos se advierte que fue mayor la remoción para la corrida de composición 1 que para la de composición 2, lo cual puede ser justificable a través de los tipos de sustancias implicadas en ambos casos. Existen informes donde se establece que las metilaminas como "malos" sustratos de crecimiento (y con ello se tiene una producción restringida de biomasa que no permite incrementar la capacidad degradadora del sistema) Para la dimetilformamida no se conocen datos al respecto. Por otro lado, si se observan las figuras 5.2.7 y 5.3.7 se advierte una mayor concentración de sólidos suspendidos totales para la corrida de composición mayoritaria en DMF lo que indica una mayor cantidad de microorganismos.

Evidentemente, salta a la vista que la composición sí tiene influencia en el porcentaje de remoción y, aparentemente, mientras más preponderante sea la proporción de metilaminas mayor efecto tiene en el porcentaje de remoción de la materia orgánica.



- Primeros 10 días
- O Global

FIGURA 5.2.1

PERFIL DEL COD REMOVIDO Y PORCENTAJE DE REMOCION DE LA MATERIA ORGANICA (CORRIDA 1)

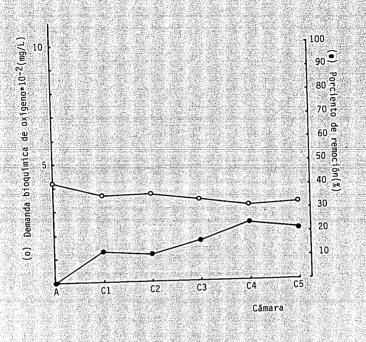


FIGURA 5.2.2

PERFIL DE LA DBOU REMOVIDA Y SU PORCENTAJE
DE REMOCION (CORRIDA 1)

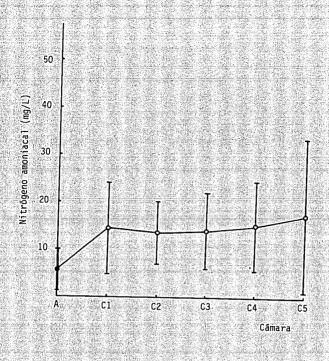


FIGURA 5.2.3

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE NITROGENO-AMONIACAL (CORRIDA 1)

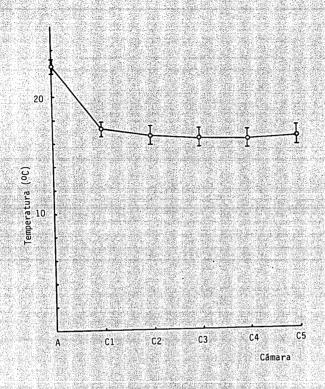


FIGURA 5.2.4
PERFIL DE TEMPERATURA (CORRIDA 1)

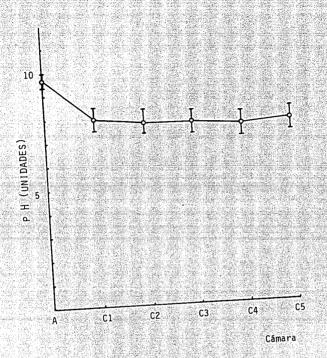


FIGURA 5.2.5
PERFIL DE PH (CORRIDA 1)

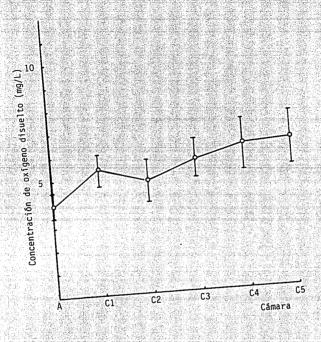


FIGURA 5.2.6

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE OXIGENO DISUELTO (CORRIDA 1)

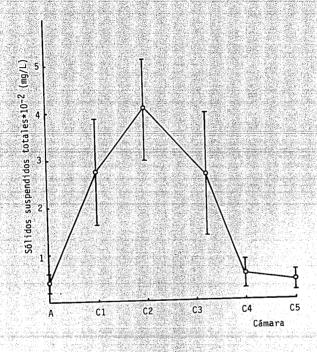


FIGURA 5.2.7

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE SOLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES (CORRIDA 1)

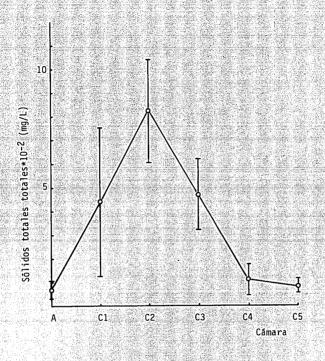


FIGURA 5,2,8

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE SOLIDOS
TOTALES TOTALES (CORRIDA 1)

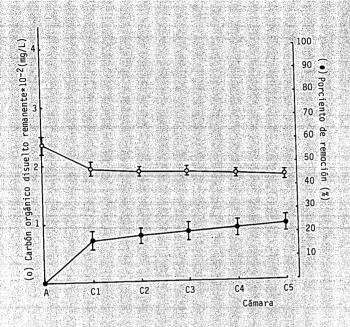


FIGURA 5.3.1

PERFIL DEL COD REMOVIDO Y SU PORCENTAJE

DE REMOCION (CORRIDA 2)

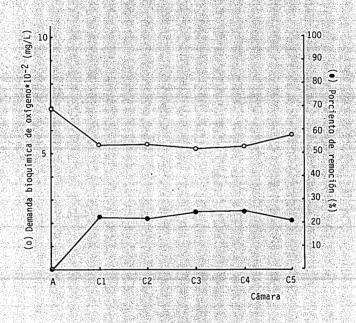


FIGURA 5.3.2

PERFIL DE LA DBO<sub>U</sub> REMOVIDA Y SU PORCENTAJE
DE REMOCION (CORRIDA 2)

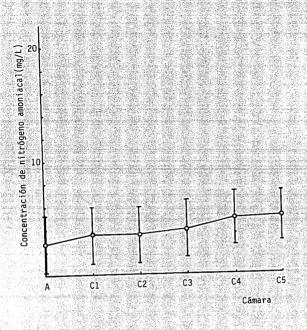


FIGURA 5.3.3

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE NITROGENO AMONIACAL (CORRIDA 2)

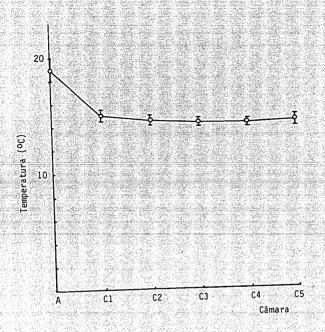


FIGURA 5.3.4 PERFIL DE TEMPERATURA (CORRIDA 2)

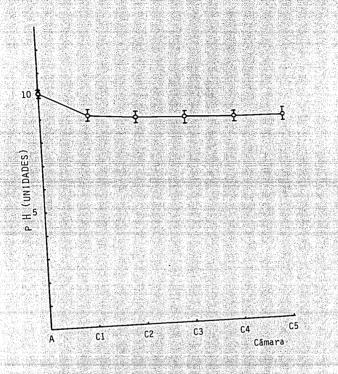


FIGURA 5.3.5 PERFIL DE PH (CORRIDA 2)

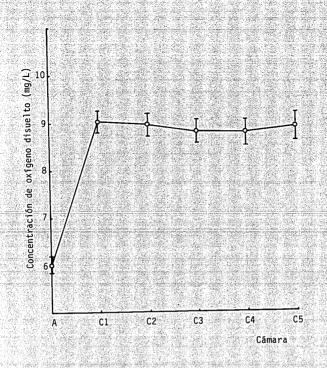


FIGURA 5.3.6

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE OXIGENO
DISUELTO (CORRIDA 2)

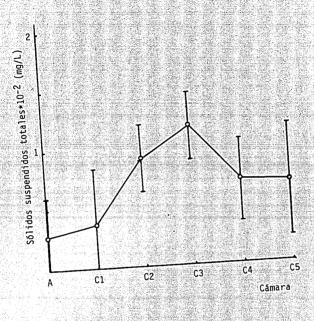


FIGURA 5:3.7

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE SOLIDOS SUSPEDIDOS TOTALES (CORRIDA 2)

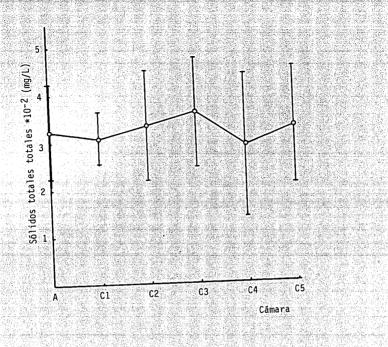


FIGURA 5.3.8

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE SOLIDOS
TOTALES TOTALES (CORRIDA 2)

## III.2 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CONCENTRACION DE LA MATERIA ORGANICA DE EFLUENTES SINTETICOS DE LA MISMA COMPOSICION A 300, 500 Y 800 mg/L

El seguimiento del efecto que ejerce la concentración de la materia orgánica disuelta en el agua residual sintética, sobre la eficiencia de remoción del reactor de biodiscos, se llevó a cabo a través de tres series experimentales, cuyas características aparecen en la tabla V-4.

Como puede advertirse en las figuras 5.3.1, 5.4.1 y 5.5.1, la concentración de materia orgánica en el efluente de la cámara 5 es una función de la concentración en la alimentación. Es decir, mientras más alto fue el COD en la alimentación, mayor fue el COD en la salida de la cámara 5. Sin embargo, los resultados vistos como porcentaje remoción son inversos. El mayor porcentaje de remoción se alcanza en la disolución más concentrada y el menor porcentaje de remoción en la menos concentrada, la misma observacion puede ser vista en las figuras 5.3.2, 5.4.2 y 5.5.2 donde se muestran los porcientos de remoción a través de las lecturas de DBO.

TABLA V-4

CARACTERISTICAS DE LAS SERIES EXPERIMENTALES PARA
EL ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CONCENTRACION DE LA

MATERIA ORGANICA SOBRE SU REMOCION BIOLOGICA

PARAMETRO	CORRIDA 2	CORRIDA 3	CORRIDA 4
Composición de la materia orgánica (ver tabla V-2)	2	2	2
Concentración de la materia	300	500	800
orgánica (como mg COD/L)	(237)	(513)	(809)
Tiempo de residencia hidraúlica (días)	1	1	1
pH	The court of the comment of the comment of	alcalino	and the freeze of the state of the first of the
	hart a side		(10.5)
Fósforo	sin adición	sin adición	sin adición
Velocidad de rotación de los discos (rpm)	21	21 :	21

Si adicionalmente se observan las figuras 5.3.3, 5.4.3 y 5.5.3, nuevamente se ve la tendencia hacia el aumento de la concentración de nitrógeno amoniacal a lo largo del reactor, lo que significa una mayor liberación de este ión y por ende un mayor consumo de la parte carbónica de las moléculas de metilaminas. Pero en ellas también es evidente que esa tendencia es mayor en las disoluciones más concentradas.

En las figuras 5.3.7, 5.4.7 y 5.5.7 se tienen los resultados de la concentración de sólidos suspendidos totales, como un índice de la concentración de microorganismos en el seno del líquido. Se puede ver en ellas, que en la medida que aumenta el COD de la alimentación disminuye la concentración de estos sólidos.

Esto aparentemente puede implicar un efecto negativo hacia la reproducción celular a causa de la mayor concentración de la materia orgánica, ya sea por las substancias alimentadas en sí mismas, o por algún producto metabólico de los microorganismos implicados en la degradación de las metilaminas y la dimetiliformamida.

En las figuras 5.3.4-6 y 8, 5.4.4-6 y 8 y 5.5.4-6 y 8, se asientan respectivamente los perfiles de parámetros como temperatura, pH, oxígeno disuelto y sólidos totales totales. De la primera se desprende que la temperatura a la que se lleva a cabo la primera de estas tres corridas, es 2°C superior a la de las otras dos. Sin embargo, se considera no significativa la influencia que esta ligera variación pudo tener.

Es común a estos 3 perfiles de temperatura, la disminución en sus valores en la medida que el agua residual pasa por las diferentes cámaras del reactor, ello se debe a fenómenos de transferencia de masa en la interfase aire-líquido, donde la energía que el agua más superficial (en ese contacto) necesita para evaporarse hacia el medio ambiente, la toma del seno del líquido disminuyendo su temperatura.

Por su parte, los perfiles de pH son muy semejantes en los tres casos. De hecho, la única diferencia estriba en que el pH de la primera de estas tres corridas tiene un valor de aproximadamente 0.4 unidades menos, lo cual se debe a la menor concentración de metilaminas presentes. En estos perfiles, la disminución que se observa en los valores registrados a lo largo del equipo muy probablemente se debe a la remoción de la metilaminas.

En la curva de oxígeno disuelto, los diferentes valores registrados en el recipiente de alimentación bien puede tener su origen en la diferencia de temperatura en el medio ambiente (ya que la solubilidad es función de la temperatura). Sin embargo, las diferencias que se presentan en las diversas cámaras del reactor; además de estar influenciadas por la temperatura del medio ambiente, también pueden ser una consecuencia de una mayor concentración de microorganismos en ellas (mayor concentración de microbios, mayor oxígeno consumido), lo cual puede desprenderse de las curvas de sólidos suspendidos totales.

Finalmente, en torno de los datos obtenidos para los sólidos totales totales, su mayor contribución muy probablemente se deba a las sales disueltas en el agua de dilución. Una contribución adicional pueden ser los sólidos blancos que se forman por la interacción de las metilaminas, la dimetilformamida y alguna(s) substancia(s) presentes en el agua de dilución.

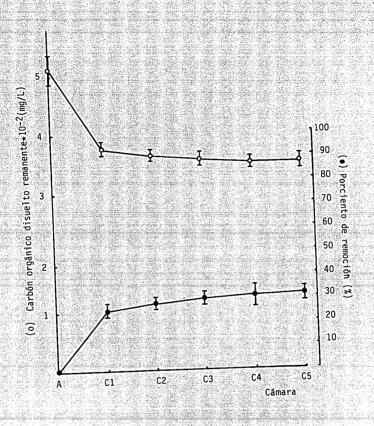


FIGURA 5.4.1'

PERFIL DEL COD REMOVIDO Y SU PORCENTAJE
DE REMOCION (CORRIDA 3)

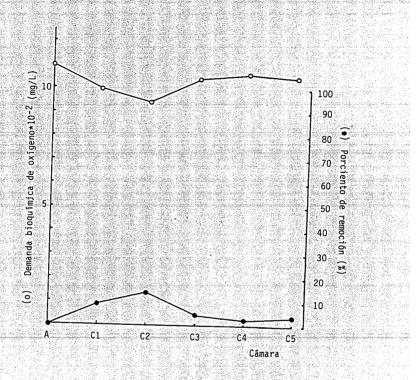


FIGURA 5.4.2

PERFIL DE LA DBO<sub>U</sub> REMOVIDA Y SU

PORCENTAJE DE REMOCION (CORRIDA 3)

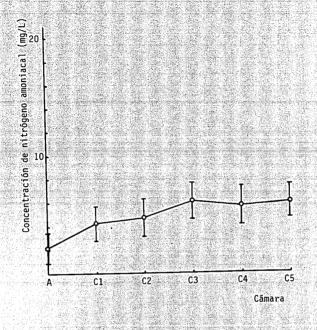


FIGURA 5.4.3

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE NITROGENO
AMONIACAL (CORRIDA 3)

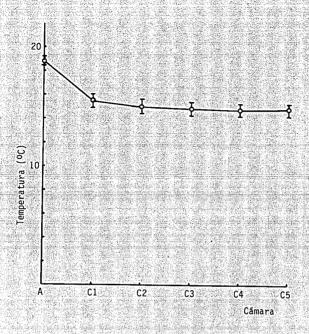


Figura 5.4.4 Perfil de temperatura (corrida 3)

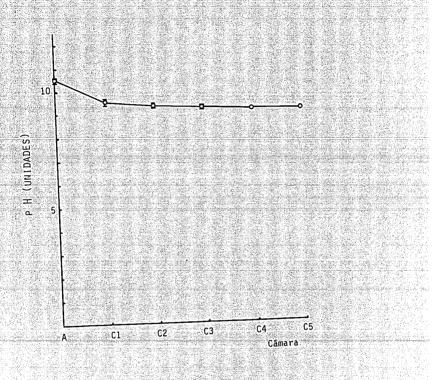


FIGURA 5.4.5
PERFIL DE PH (CORRIDA 3)

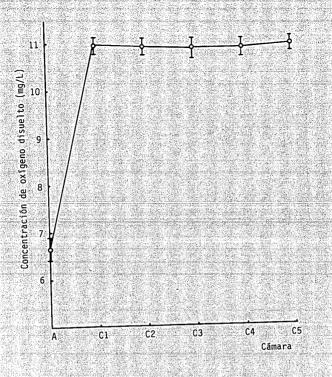
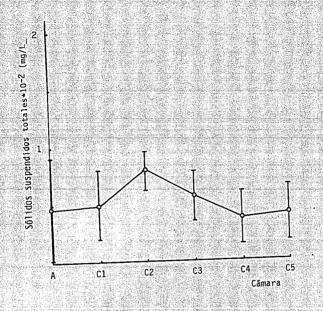


FIGURA 5.4.6

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE OXIGENO DISUELTO (CORRIDA 3)



PERFIL DE LA CONCENTRACION DE SOLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES (CORRIDA 3)

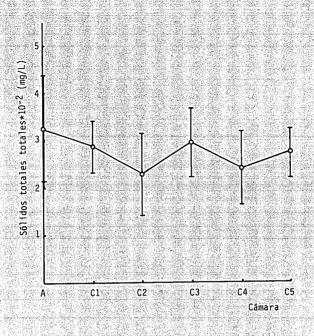


FIGURA 5.4.8

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE SOLIDOS
TOTALES TOTALES (CORRIDA 3)

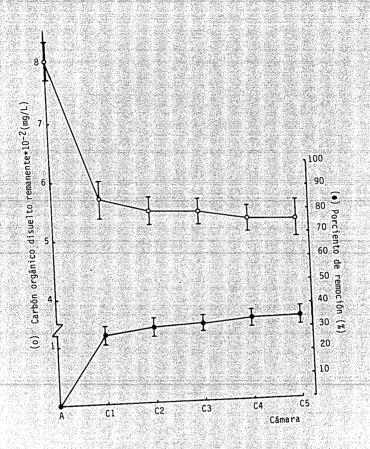


FIGURA 5.5.1

PERFIL DEL COD REMOVIDO Y SU PORCENTAJE
DE REMOCION (CORRIDA 4)

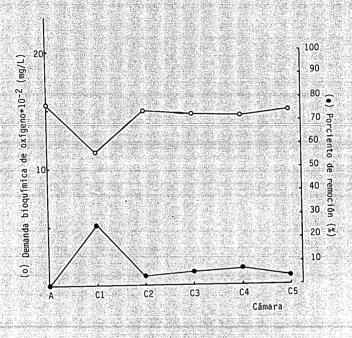


FIGURA 5.5.2

PERFIL DE LA DBO<sub>U</sub> REMOVIDA Y SU PORCENTAJE

DE REMOCION (CORRIDA 4)

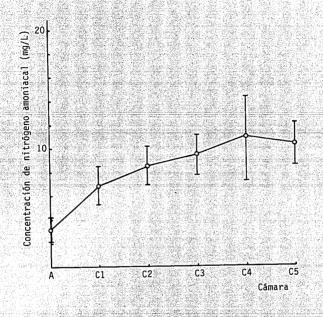


FIGURA 5.5.3

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE NITROGENO
AMONIACAL (CORRIDA 4)

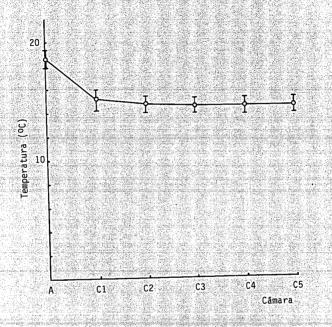


FIGURA 5,5.4
PERFIL DE TEMPERATURA (CORRIDA 4)

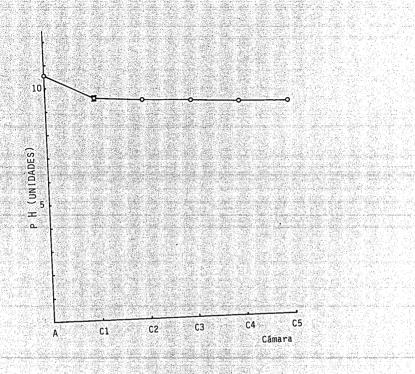


Figura 5.5.5 Perfil de PH (corrida 4)

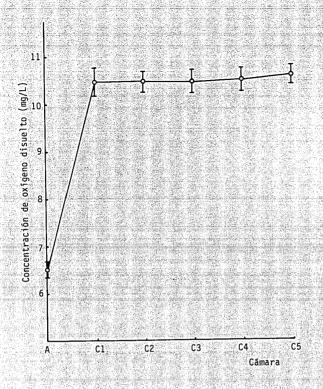


FIGURA 5.5.6

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE OXIGENO DISUELTO (CORRIDA 4)

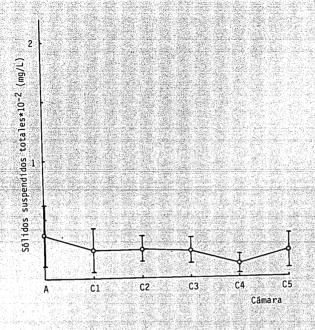


FIGURA 5.5.7

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE SOLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES (CORRIDA 4)

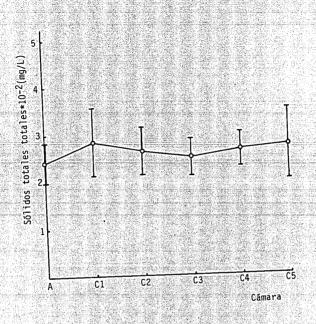


FIGURA 5.5.8.

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE SOLIDOS
TOTALES TOTALES (CORRIDA 4)

## III.3 ESTUDIO DEL EFECTO SOBRE LA REMOCION DE LA MATERIA ORGANICA EN UN EFLUENTE SINTETICO AL INCREMENTAR EL TIEMPO DE RESIDENCIA DE UNO A DOS DIAS

El estudio de este efecto tiene como base la comparación de los resultados de dos series de experimentos con las características que pueden apreciarse en la tabla V-5.

Generalmente, un incremento en el tiempo de residencia hidraúlica lleva a pensar que la eficiencia de remoción debe incrementarse. Sin embargo, en este caso ocurrió lo contario al calcularse con base en las lecturas de COD, pero coincide bien al hacerse el cálculo en funcion de la DBO. En el primer caso, porciento de remoción en la serie experimental operada con dos días de tiempo de residencia hidraúlica disminuyó aproximadamente en 10 unidades (ver figuras 5.5.1 y 5.6.1), y en el segundo se incrementa en un poco más de 15%. Esto no fue lo único sorpresivo de esta corrida con respecto de la anterior, lo mismo ocurrió para la concentración de los sólidos suspendidos totales, donde se registró una disminución de 5 mg/L en las cámaras finales del reactor para la corrida con el tiempo de residencia mayor (ver las gráficas 5.5.7 y 5.6.7).

TABLA V-5 CARACTERISTICAS DE LAS SERIES EXPERIMENTALES PARA

EL ESTUDIO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA HIDRAULICA SOBRE LA REMOCION DE LA MATERIA ORGANICA DISUELTA

PARAMETRO	CORRIDA 4	CORRIDA 5
Composición de la materia orgánica (ver tabla V-2)	2	2
Concentración de la materia Orgánica (como mg COD/L)	800 . (809)	800 (805)
Tiempo de residencia hidraúlica (días)	$\frac{\frac{2}{2}\frac{2}{2}}{\frac{2}{2}\frac{2}{2}} = \frac{\frac{2}{2}\frac{2}{2}}{\frac{2}{2}\frac{2}{2}} = \frac{\frac{2}{2}\frac{2}{2}}{\frac{2}{2}\frac{2}{2}}$	2: - : - :
pH	alcalino (10.5)	alcalino (10.7)
Fósforo	sin adición	sin adición
Velocidad de rotación de los discos (rpm)	21	21

Por el contrario, el perfil de concentración del nitrógeno amoniacal (Fig.5.6.3) sí muestra una mayor cantidad de este compuesto en la corrida de 2 días de tiempo de residencia, lo que correspondería a la lógica de una mayor utilización de las metilaminas por parte de los microorganismos, pero esto contradice

a la menor remoción del carbón orgánico disuelto registrado en esta serie experimental.

Aparentemente, la variable relevante pudo haber sido la temperatura (los perfiles de pH son prácticamente idénticos); ya que ésta fue 2°C menor para la corrida de 2 días de tiempo de residencia (inclusive hasta 12°C en la cámara 5). Esto evidentemente explica la ligeramente mayor concentración de oxígeno en esta serie experimental ya que la solubilidad del oxígeno en el agua es función inversamente proporcional a la temperatura (a menor temperatura mayor solubilidad) y también la menor remoción de COD y concentración de sólidos suspendidos totales, debido a una menor actividad metabólica de los microorganismos producto de una menor temperatura.

Si esto es cierto, entonces la concentración de nitrógeno amoniacal en esta segunda corrida (superior entre 2.5 y 4 mg/L) está influenciada por pequeños errores en la obtención de los datos, ya sea en la toma de alicuotas de la muestra (0.1 ml) y/o en la estabilidad de los reactivos o bien porque hubo fijación de este elemento desde el medio ambiente. En esta explicación fisicoquímica, se estaría hablando de que la comunidad microbiana degradadora de las metilaminas y dimetilformamida es muy sensible a variaciones en la temperatura (cerca de los 15°C).

otra posible explicación de estos resultados preponderantemente metabólica y estaría basada en la suposición de que los microorganismos consumen las metilaminas en la misma razón (o ligeramente superior) que en la serie experimental con menor tiempo de residencia, por lo que como un producto final se libera nitrógeno amoniacal, pero la parte carbónica de la molécula no llega a transformarse en material celular y dióxido de carbono, acumulándose como un subproducto de ese metabolismo y registrándose como COD.

La diferencia entre los valores de porciento de remoción calculados con el COD y la DBO, puede deberse a que en la última corrida la mayor concentracion de nitrógeno amoniacal liberado y el mayor tiempo de residencia puede facilitar la presencia de microorganismos nitrificadores, cuyo metabolismo también participa en el consumo de oxígeno en el sistema y consecuentemente en la DBO, pero no se registra de forma alguna sobre el valor del COD.

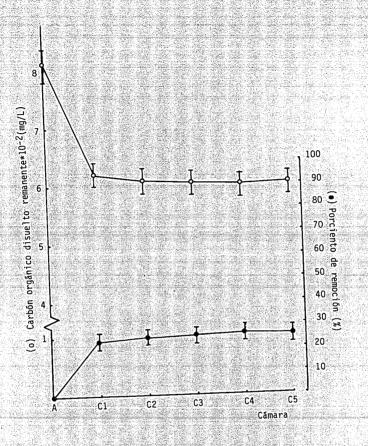


FIGURA 5.6.1

PERFIL DEL COD REMOVIDO Y SU PORCENTAJE
DE REMOCION (CORRIDA 5)

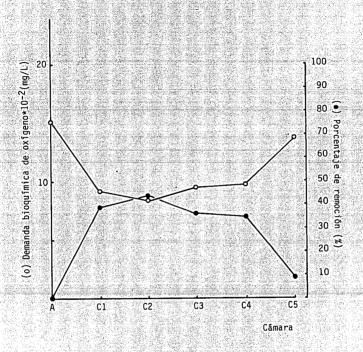


FIGURA 5.6.2

PERFIL DE LA DBO REMOVIDA Y SU PORCENTAJE

DE REMOCION (CORRIDA 5)

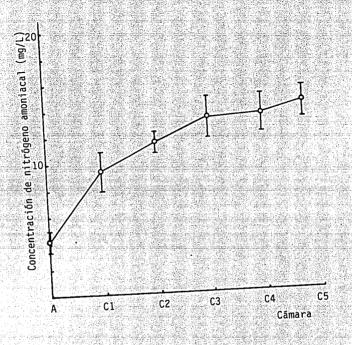


FIGURA 5.6.3

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE NITROGENO
AMONIACAL (CORRIDA 5)

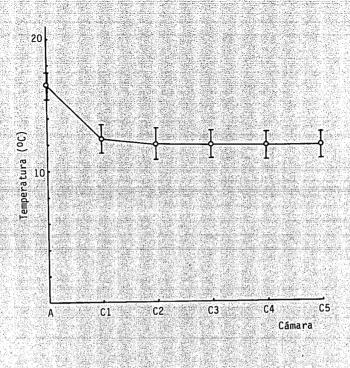


FIGURA 5.6.4

PERFIL DE TEMPERATURA (CORRIDA 5)

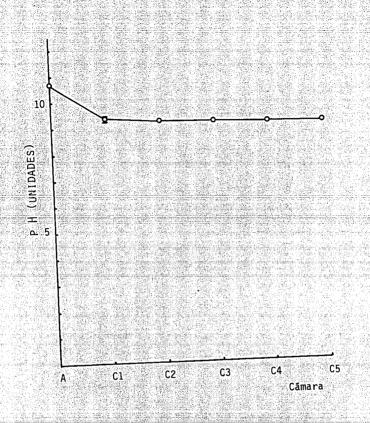


Figura 5.6.5 Perfil DE PH (CORRIDA 5)

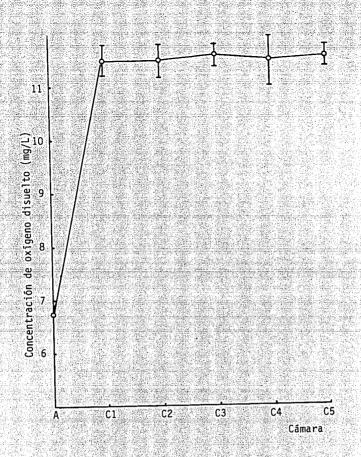


FIGURA 5.6.6

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE OXIGENO
DISUELTO (CORRIDA 5)

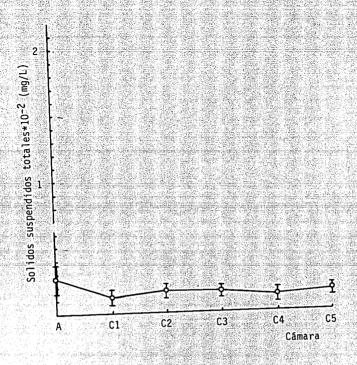


FIGURA 5.5.7

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE SOLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES (CORRIDA 5)

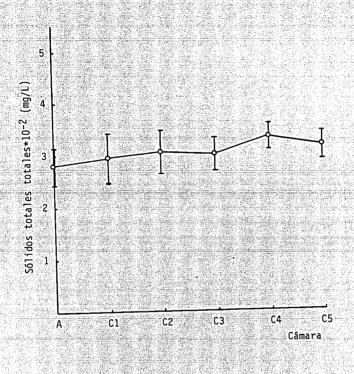


FIGURA 5.6.8

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE SOLIDOS
TOTALES TOTALES (CORRIDA 5)

## III. 4 ESTUDIO DEL EFECTO PRODUCIDO AL ADICIONAR FOSFORO (FOSFATOS) A UN EFLUENTE SINTETICO A LA MISMA CONCENTRACION Y COMPOSICION DE MATERIA ORGANICA

Este estudio experimental se llevó a cabo realizando y comparando dos serie experimentales, cuyas características están acotadas en la tabla V-6.

Cabe aclarar de antemano que, para poder realizar la corrida experimental marcada como número 2 en dicha tabla, se tuvo que calentar artificialmente el ambiente cercano al reactor por medio de un calentador de resistencia eléctrica y flujo de radiación térmica frontal. Esto se hizo para mantener una temperatura semejante a la de las corridas anteriores. Sin embargo, por las características del calentador mencionadas líneas arriba, el perfil de temperatura se vio modificado ligeramente, tal como puede verse en la figura 5.7.4. No obstante, se estima que esto no invalida los resultados obtenidos.

TABLA V-6
CARACTERISTICAS DE LAS SERIES EXPERIMENTALES PARA
EL ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ADICION DE FOSFORO
EN LA REMOCION DE LA MATERIA ORGANICA DISUELTA

PARAMETRO	CORRIDA 5	CORRIDA 6
Composición de la materia orgánica (ver tabla V-2)	2 -	2
Concentración de la materia orgánica (como mg COD/L)	800 (805)	800 (784)
Tlempo de residencia hidraúlica (días)	2	2
pH	alcalino (10.7)	alcalino: (10.6)
Fósforo	SIN adición	CON adición (41)
Velocidad de rotación de los discos (rpm)	21	21

Como podrá verse, al comparar las gráficas correspondientes de ambas series experimentales, los resultados son bastante semejantes para la mayoría de ellas.

En el caso de las figuras de COD (5.6.1 y 5.7.1), solo existe una diferencia de 27 menos para la corrida con fósforo adicionado, (no hay una diferencia significativa). Pero lo mismo aplica para las figuras 5.6.3 y 5.7.3 donde se muestra el perfil del nitrógeno

amoniacal en el sistema. En esas gráficas, que a la descarga de la cámara 5 de ambas corridas solo existe una diferencia de 0.5 mg/L a favor de la primer corrida. También debe notarse que la concentración de este elemento en la alimentación de la segunda corrida fue menor en una magnitud de 3 mg/L y que el incremento en la cantidad de nitrógeno producido en la cámara 1 para esta segunda corrida es superior a la producida en la primera (ΔΝΗ<sub>3</sub>(1)=5.21, ΔΝΗ<sub>3</sub>(2)=6.5), lo que implica aparentemente una mayor liberación de nitrógeno y, con ello, un mayor consumo de metilaminas y apariencia una actividad microbiana ligeramente mayor.

Como esta observación, vendría de alguna manera contradecir el no incremento en el porcentaje de remoción de la materia orgánica disuelta y el no aumento en la concentración de los sólidos suspendidos totales, la explicación metabólica dada en el inciso anterior seguiría siendo válida.

En lo que respecta al perfil de oxígeno disuelto (figuras 5.6.6 y 5.7.6), se ve que la concentración es bastante menor para la serie experimental con fósforo. Estos datos pueden estar influenciados por el aumento artificial en la temperatura, registrado en las cámaras del reactor en esta segunda corrida, pero también por una mayor actividad microbiana.

Las curvas de pH (5.6.5 y 5.7.5), son prácticamente idénticas. .

Los perfiles de temperatura, debido a las razones apuntadas previamente, (figuras 5.6.4 y 5.7.4) no tienen semejanza, sobre todo porque no se advierte la caída de temperatura entre la alimentación y la cámara I y, además, porque la segunda corrida se desarrolla a una temperatura promedio superior en 2°C, por lo que la lógica haría suponer una mayor actividad microbiana (de magnitud desconocida), lo que aparentemente corresponde acorde a los datos de nitrógeno amoniacal.

Pero, de acuerdo a las datos de porcentaje de remoción y COD remanente en el agua residual sintética, tanto la temperatura la ligeramente mayor en el reactor, como la adición de fósforo no tinen efecto alguno. Esto último se ve un tanto reforzado por los resultados de la adición de fósforo durante los experimentos de la cinética de remoción de la materia orgánica disuelta en el agua residual real (capítulo IV).

El ligero ascenso en la concentracion de fósforo registado a lo largo del reactor, puede tener su origen en su absorcion en el agua residual del medio ambiente, o bien en la desorción del mismo de las paredes del reactor (adherido en previos experimentos con otros tipos de aguas residuales ó cuando el lavado del mismo, problemas asociados a la toma y manejo de muestras son poco probales, ya que en estas determinaciones se incrementaron las precauciones pero no son imposibles.

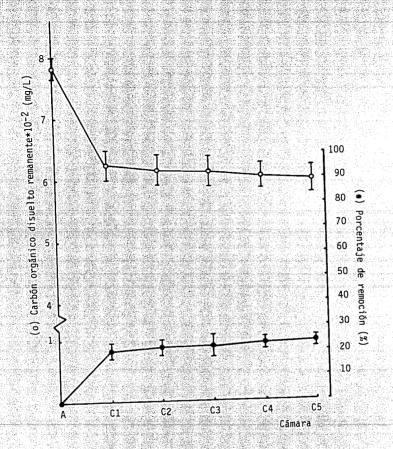


FIGURA 5.7.1

PERFIL DEL COD REMOVIDO Y SU PORCENTAJE
DE REMOCION (CORRIDA 6)

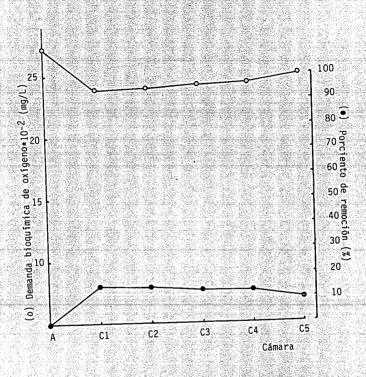


FIGURA 5.7.2

PERFIL DE LA DBO<sub>U</sub> REMOVIDA Y SU PORCENTAJE

DE REMOCION (CORRIDA 6)

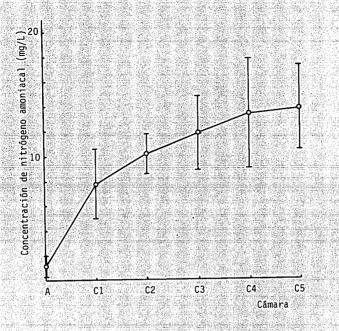
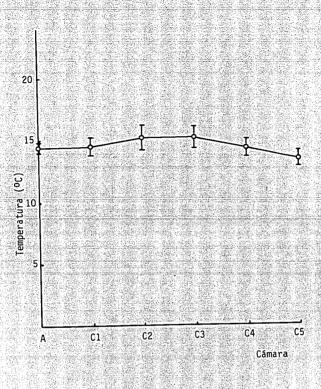


FIGURA 5.7.3

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE NITROGENO
AMONIACAL (CORRIDA 6)



PERFIL DE TEMPERATURA (CORRIDA 6)

FIGURA 5.7.4

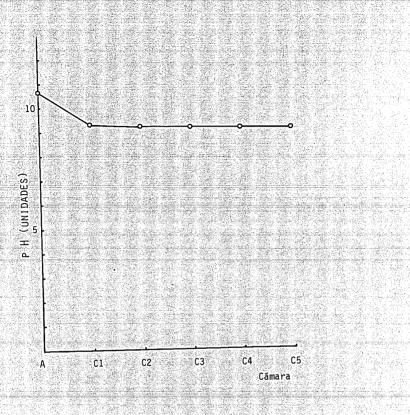


FIGURA 5.7.5

PERFIL DE PH (CORRIDA 6)

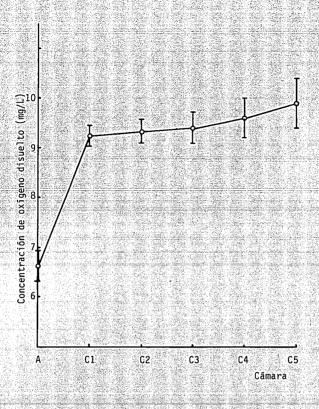


FIGURA 5.7.6

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE OXIGENO DISUELTO (CORRIDA 6)

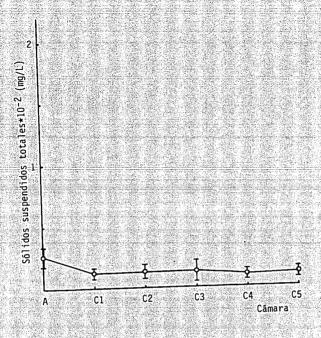
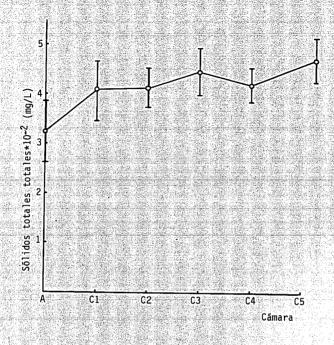


FIGURA 5.7.7

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE SOLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES (CORRIDA 6)



PERFIL DE LA CONCENTRACION DE SOLIDOS TOTALES TOTALES (CORRIDA 6)

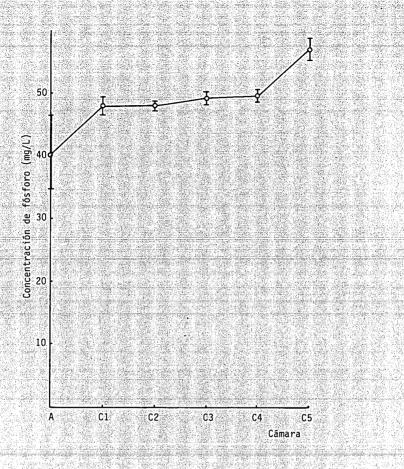


FIGURA 5.7.9

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE FOSFORO
[FOSFATOS](CORRIDA 6)

## III.5 ESTUDIO DE LA REMOCION DE LA MATERIA ORGANICA DISUELTA EN UN EFLUENTE SINTETICO NEUTRALIZADO CON HCI (EFECTO DEL pH DE ALIMENTACION)

El desarrollo del estudio de este efecto se pensaba realizar originalmente conservando la concentración en la alimentación de la segunda serie experimental en 800 mg/L, pero ello no fue posible debido al efecto de dilución que se provocó al neutralizar la solución concentrada de metilaminas y dimetilformamida con el HCl concentrado. Sin embargo, esto no tiene efecto alguno, partiendo del hecho de que la concentración final está incluida dentro del intervalo de concentraciones previamente experimentado.

Otro punto que se debe mencionar es respecto al valor del pH en la alimentación de la segunda corrida. La cantidad de ácido que se agregó fue buscando llegar a un pH de la disolución de 7.4-7.5 unidades, quedando finalmente en 7.35 para que, al agregar el ácido fósforico y diluir con el agua de la llave, quedara lo más cercano al valor de 7.0, ya que en el bidón de alimentación (de 50 litros) sería muy difícil ajustar el pH. Esto no fue posible porque los 5 ml de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> agregados llevaron el pH hasta el valor mostrado en la tabla V.7. y no se estimó conveniente agregar algún

mostrado en la tabla V.7. y no se estimó conveniente agregar algún álcali para evitar interaciones químicas de difícil pronóstico debidas al catión agregado.

TABLA V-7

CARACTERISTICAS DE LAS SERIES EXPERIMENTALES PARA EL ESTUDIO DEL EFECTO DE LA MODIFICACION DEL PH DE ALIMENTACION SOBRE LA REMOCION DE LA MATERIA ORGANICA DISUELTA EN EL RBR

PARAMETRO	CORRIDA 6	CORRIDA 7
Composición de la materia orgánica (ver tabla V-2)	2	2
Concentración de la materia orgánica (como mg COD/L)	784	630
Tiempo de residencia hidraúlica (días)	2	2
pH	alcalino (10.6)	6.4
Fósforo	con adición (41.0)	con adición (45.0)
Velocidad de rotación de los discos (rpm)	21	21

También debe decirse que la temperatura siguió siendo mantenida por medio del calentador cuyas características se mencionaron previamente.

Como podrá verse en la figura 5.8.1, que corresponde a la curva de COD remanente y porciento de remoción, el efecto de modificar el pH de la alimentación es muy notable, ya que dicho porcentaje se incrementa arriba del 75% y el valor mínimo registrado de COD (en la cámara 4) es de aproximadamente 130 mg/L, resultados muy superiores a los alcanzados en cualquiera de las series experimentales anteriores.

El ligero incremento que se observa en el COD de la cámara 5, con respecto de la cámara 4, es una característica relativamente común de algunos sistemas en cascada (etapas), donde se presenta una ligera resuspensión de la materia orgánica disuelta debido fundamentalmente a la lisis celular de una fracción de los microorganismos presentes.

Lo mismo puede decirse de la curva de nitrógeno amoniacal (5.8.3), donde los valores promedio se incrementan más de 10 veces con respecto de las corridas anteriores, siendo el valor más alto alcanzado de 400 mg/L en la cámara 5. Esto confirma de alguna manera que la concentración de nitrógeno amoniacal es un producto final del metabolismo microbiano sobre las metilaminas y dimetilformamida y en la medida de que se emplea a una razón menor que la contraparte carbónica se acumula en el efluente. La irregularidad de la curva puede deberse a errores en la preparación de las muestras ya que para poder leer los valores se tuvieron que hacer diluciones 1:10 de alícuotas de 0.1 ml. Esto sin embargo, no altera la tendencia de la curva.

Los valores mostrados en el perfil de temperaturas (gráfica 5.8.4), señalan un grado centígrado superior a la corrida anterior, lo que evidentemente es muy poco probable tenga influencia sobre estos resultados.

La curva de pH (5.8.5), muestra un ligero ascenso en el pH de la alimentación al reactor, manteniendose durante las diferentes cámaras a un pH casi de 7, lo cual es un pH bastante bueno para las condiciones de descarga de cualquier efluente industrial.

Evidentemente, esta muy buena remoción de la materia orgánica disuelta producto de la actividad de la comunidad microbiana en el sistema, también se manifiesta en los niveles de oxígeno disuelto en el reactor. En las cámaras donde la concentración de materia es mayor y con ello la actividad metabólica de los microorganismos degradadores, conlleva a un mayor consumo de oxígeno, pero en la medida que la concentración de esas substancias disminuyen, el consumo de ese elemento también, manifestándose en un mayor valor de oxígeno disuelto en las últimas cámaras (gráfica 5.8.6).

Finalmente, en la gráfica 5.8.7 aparecen los valores de los sólidos suspendidos totales en la alimentación y el reactor, los cuales también se incrementan alrededor de 10 veces respecto a las series experimentales anteriores. En esa gráfica se verecomo la

mayor concentración se alcanza en las cámaras 3 y 4 para luego en la 5 disminuir, incluso por abajo de la concentración en la cámara 2, posiblemente debido a que los microorganismos mueren y se por lisis celular se resuspende su contenido en la fase líquida, elevando el valor del COD y bajando la concentración de los sólidos suspendidos totales.

En esta última corrida por limitaciones de tiempo no se determino la DBO<sub>u</sub>, a la cual corresponderia la figura 5.8.2.

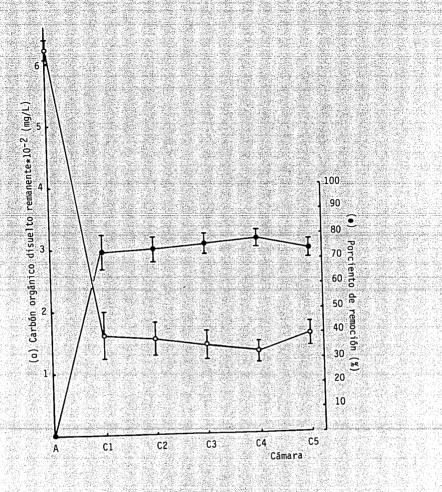


FIGURA 5:8.1

PERFIL DEL COD REMOVIDO Y SU PORCENTAJE
DE REMOCION (CORRIDA 7)

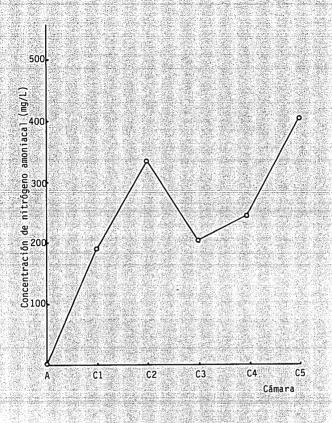


FIGURA 5.8.3

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE NITROGENO AMONIACAL (CORRIDA 7)

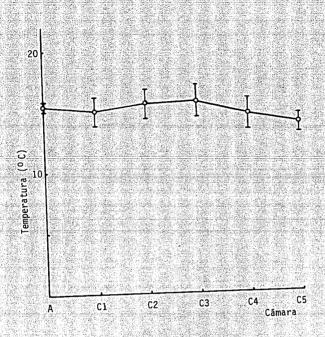


FIGURA 5.8.4

PERFIL DE TEMPERATURA (CORRIDA 7)

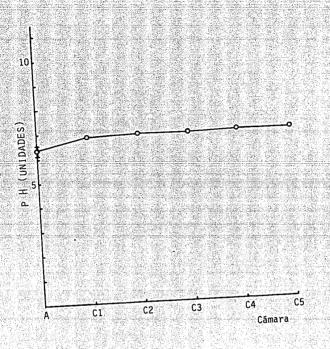


Figura 5.8.5 PERFIL DE P.H (CORRIDA 7)

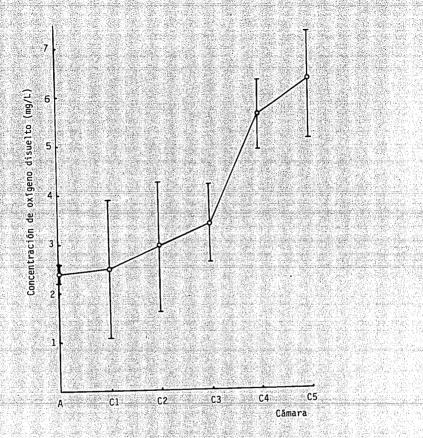


FIGURA 5.8.6

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE OXIGENO DISUELTO (CORRIDA 7).

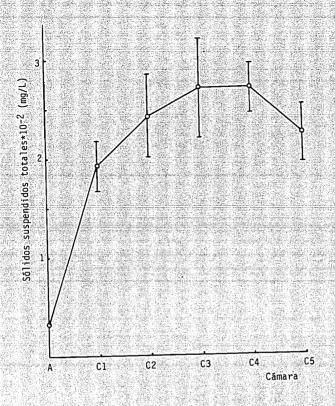


FIGURA 5.8.7

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE SOLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES (CORRIDA 7)

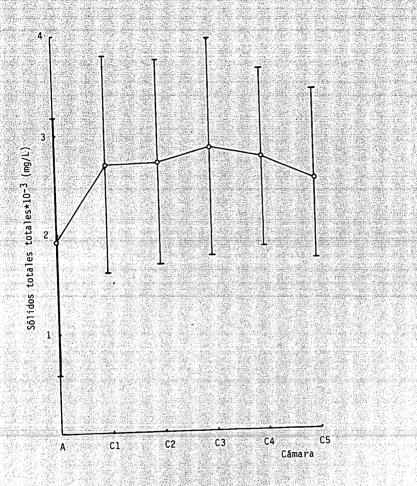


FIGURA 5:8.8

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE SOLIDOS
TOTALES TOTALES (CORRIDA 7)

## III.6 ESTUDIO DE LA REMOCION DE LA MATERIA ORGANICA EMPLEANDO AGUA RESIDUAL REAL

El desarrollo de una serie experimental completa, tal como fueron las anteriores no fue posible debido al escaso volumen de agua residual real de que se disponía. Por ello se optó por alimentarla al reactor y tomar los datos que ese volumen permitiera, e interpretarlos como una tendencia del papel que podrían desempeñar las substancias orgánicas disueltas en el agua residual a una baja concentración. Las condiciones de experimentación a las cuales estos datos fueron tomados, aparecen en la tabla V.8.

TABLA V-8

CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA OBSERVACION
DE LA TENDENCIA DE REMOCION DE LA MATERIA ORGANICA
DISUELTA EN EL AGUA RESIDUAL REAL (EFECTO DE
LOS CONTAMINANTES ORGANICOS A BAJA CONCENTRACION)

P-ARAMETRO	CORRIDA 8
Concentración de la materia	750
orgánica (como mg COD/L)	
Tiempo de residencia hidraúlica (días)	2
На	alcalino
	(10.3)
Fósforo	SIN adición
Velocidad de rotación de los discos (rpm)	21

Al efectuar el cambio de las condiciones de experimentación de los estudios con agua sintética neutralizada a las condiciones presentes, evidentemente se provocó el desprendimiento de una parte de la biomasa adherida a los discos (la más externa radialmente) durante los 3 días inmediatos al cambio, pero esto fue superado y la película se recuperó en un lapso de aproximadamente 5 días. Sin embargo, la biopelícula resultante fue un poco más delgada que la de la experimentación anterior y, además cambió de apariencia, de un color entre amarillo y crema (en la anterior corrida) a un ligero tono blancuzco en la primera cámara y una apariencia translúcida y gelatinosa en las 4 últimas, apariencia que ya se había visto durante los experimentos de cinética de remoción en matraces.

Como podrá advertirse, en la figura 5.9.1 donde se muestran los valores promedio del COD remanente y el porciento de remoción de

la materia orgánica disuelta en las diferentes cámaras del reactor, los resultados son superiores en un poco más del 15% a los logrados con el agua residual sintética neutralizada, alcanzando un porcentaje de remoción superior al 90%.

Evidentemente, esto se refleja en los valores de los sólidos suspendidos totales, que se incrementan en más de 100 ppm (Fig. 5.9.7), sin embargo, la concentración de nitrógeno amoniacal (Fig. 5.9.3), pese a mostrar la tendencia ascendente en la concentración de este compuesto a lo largo del reactor, lo es en un menor grado que la registrada en la corrida anterior.

Como era lógico esperar, estos resultados desembocan en un perfil de oxígeno disuelto, con una concentración de menos de 3 ppm en las dos primeras cámaras donde los microorganismos llevan a cabo la mayor remoción de la materia orgánica y consecuentemente el mayor consumo de oxígeno, el cual va siendo estabilizado en la medida que la materia orgánica es removida del agua residual, hasta llegar a 8.8 mg/L en la descarga de la cámara 5.

La temperatura a la que se tomaron estos experimentos, esta incluida dentro del intervalo de valores a las que se realizaron las anteriores series experimentales. Pero el perfil de pH si presenta una evolución diferente a los anteriores, ya que se parte de un pH básico en la alimentación y se alcanza un pH cercano al neutro en la cámara 3 para luego subir ligeramente hasta un valor de 7.8.

Sín embargo, estos resultados con el agua residual real solo deben tomarse como una tendencia y de ninguna manera como concluyentes, no solo por el poco volumen de agua de que se disponia, y con ello el poco tiempo para poder tener más resultados, sino además por la forma de desarrollo del experimento (también motivado por ese volumen limitado).

Cuando se comenzó a alimentar el agua residual real al reactor, en este se encontraba el líquido del agua sintética neutralizada y la biomasa que con ese influente se formó, dándose un fenómeno de dilución y mezclado del influente real en el sintético y así, después del período de alta inestabilidad que causó el cambio, la nueva biomasa comenzó a dominar en la superficie de los discos. Entonces, la muy buena remoción de la materia orgánica disuelta que se alcanzó con el agua residual real puede, no solo deberse al efecto de la baja concentración de los contaminates orgánicos que pueden estar presentes(y a la composición de todos ellos) sino también a la presencia de enzimas u otras biomoléculas que durante la experimentación con agua sintética neutralizada pudieron formarse y que en ese momento se encontraban en el seno del líquido en las cámaras del reactor y/o en la biopelícula y que pudieron influir o al menos facilitar algún paso del metabolismo microbiano en la remoción de la materia orgánica.

Otra apreciación interesante que se puede desprender de la concentración de nitrógeno amoniacal, del COD y los sólidos suspendidos totales es la siguiente:

Si por un lado, el porcentaje de remoción de la materia orgánica en el agua residual real es mucho mayor al de todas las corridas anteriores, lo cual también provoca una mayor producción de biomasa épor que la concentración de nitrógeno amoniacal es menor?

## Esto puede tener dos posibles causas:

- t). En la medida que las metilaminas y la dimetilformamida son degradadas por una parte de la comunidad microbiana consumiendo la parte carbonosa de la molecula y liberando la fracción nitrogenada de la misma como nitrógeno amoniacal, este último es transformado por otra parte de los microorganismos a otras especies químicas del nitrógeno y/o material celular que, evidentemente, no pueden ser detectados por el método de análisis.
- II). En el agua residual real, están presentes otra(s) molécula(s) orgánica(s) que no contienen átomos de nitrógeno o los tienen en una proporción mucho menor con respecto a los átomos de carbono que en la metilaminas y la dimetilformamida (como por ejemplo alquilaminas de cadena larga), que se constituyen como fuentes de energía o carbono más favorables, que son cuantificadas como COD pero que al ser degradadas no liberan átomos de nitrógeno o al menos no lo hacen en la misma proporción que las metilaminas.

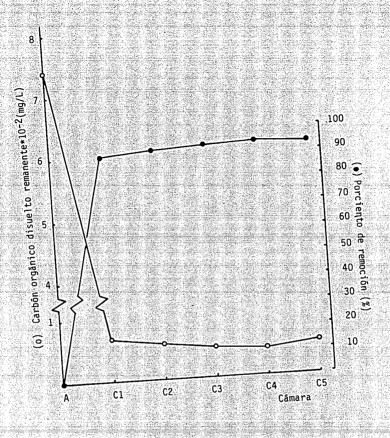


FIGURA 5:9:1

PERFIL DEL COD REMOVIDO Y SU PORCENTAJE

DE REMOCION (CORRIDA 8)

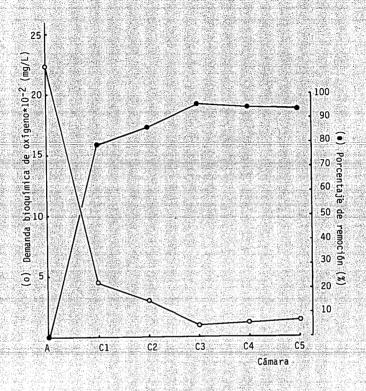


FIGURA 5.9.2 PERFIL DE LA BDOU REMOVIDA Y SU PORCENTAJE DE REMOCION (CORRIDA 8)

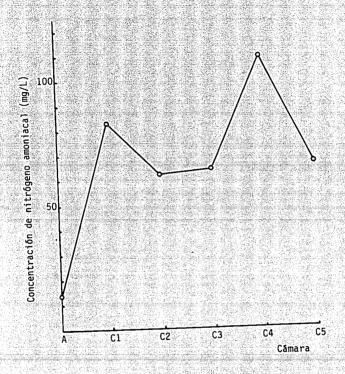


FIGURA 5.9.3

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE NITROGENO AMONIACAL (CORRIDA 8)

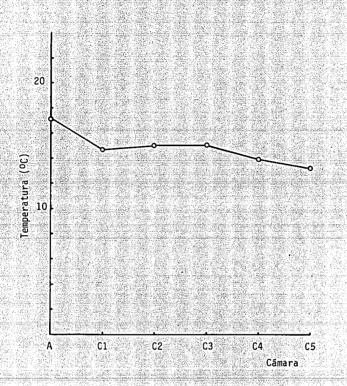


Figura 5.9.4
Perfil de temperatura (corrida 8)

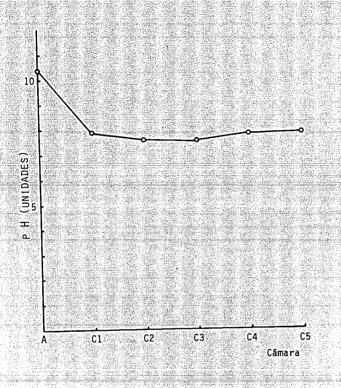


FIGURA 5.9.5
PERFIL DE P.H (CORRIDA 8)

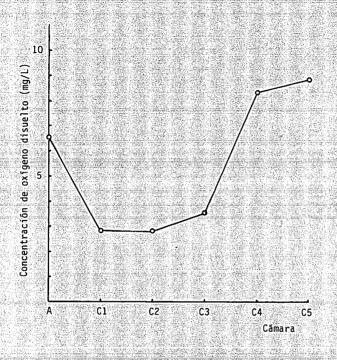


FIGURA 5.9.6

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE OXIGENO DISUELTO (CORRIDA 8)

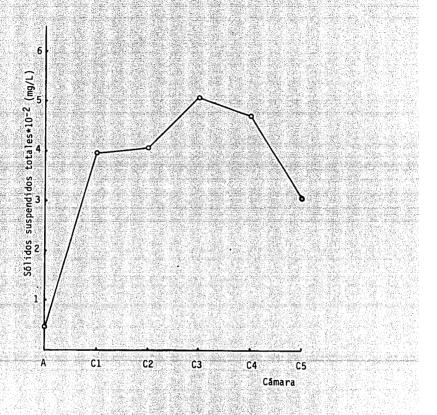


FIGURA 5.9.7

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE SOLIDOS
SUSPENDIDOS TOTALES (CORRIDA 8)

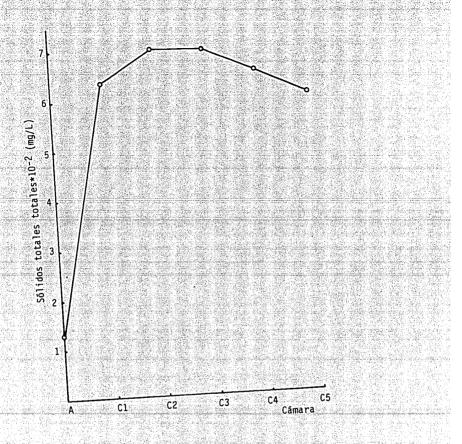


FIGURA 5.9.8

PERFIL DE LA CONCENTRACION DE SOLIDOS
TOTALES TOTALES (CORRIDA 8)

#### IV. CONCLUSIONES

Como se ha podido ver a través de todo el conjunto de series experimentales, tanto las desarrolladas con el agua sintética como en las pruebas efectuadas con agua residual real, las perspectivas que con base en las características inherentes a un reactor biológico de discos rotatorios, hicieron pensar en este tipo de equipos como la alternativa potencial para el tratamiento de efluentes de este tipo, se han visto confirmadas. No solo porque en ningun momento de la operación de este reactor, a ninguna composición ó condición de alimentación, se observó la formación de espuma, sino además, porque llegó a alcanzarse en algunas condiciones de experimentación (disolución a pH neutralizado y agua residual real) porcentajes de remoción de materia orgánica bastante buenos.

Por otro lado, se ha visto que en lo que respecta a la remoción de la materia orgánica disuelta, el comportamiento de este equipo sigue características semejantes a las mostradas en el proceso de tratamiento de otro tipo de efluentes industriales, esto es, el mayor porcentaje de depuración se presenta en la primera cámara, aumenta un poco en la segunda y finalmente solo se incrementa en valores mínimos en las cámaras restantes.

Complementariamente a lo anterior, también se observó (sobre todo a raíz de los resultados de las últimas series experimentales), que la cámara 5 del reactor, puede ser omitida, ya que en ella el porcentaje de remoción con respecto al alcanzado en la cámara 4 es despreciable, e incluso en algunos casos, se provocó una ligera disminución de la calidad depurativa de la disolución acuosa alimentada debido muy probablemente a la lisis celular de una parte de la biomasa presente y/o liberación de material orgánico intracelular.

En lo que respecta al material de construcción del equipo que se probó en las series experimentales (acrílico en todas las corridas y poliestireno solo con el agua residual real), con las reservas que puede implicar un análisis de materiales formal, la apreciación visual externa no indica daños.

En el caso del poliestireno, estuvo en contacto con el agua residual real solo 3 semanas, tiempo dentro del cual no se vió ningún tipo de diferencia entre el área que quedó inmersa en el seno del líquido y aquella que quedó fuera de él. Por su parte, el acrílico estuvo en contacto con el líquido tratado toda la experimentación en el reactor (11 meses aproximadamente) y la comparación entre los discos empleados y no usados en los experimentos solo muestran una ligera pérdida de brillo, por lo que aparentemente ambos materiales pueden emplearse en la contrucción del reactor que va a usarse en el tratamiento de este efluente residual industrial, sin embargo, es recomendable llevar a cabo el seguimiento de un potencial daño sobre el poliestireno durante más tiempo.

También debe anotarse que al poliestireno rápidamente se le adhirieron los microorganismos (lo que pudo haber sido facilitado por el hecho de que estas placas estaban estáticas y soportadas

sobre una de las paredes del reactor en cada una de las cámaras). En el acrílico también hubo buena adhesión por parte de los microorganismos, los blancos en la mayoría de las corridas, los blanco-crema en la corrida con agua sintética neutralizada y los gelatinoso-translúcidos en la experimentación con agua residual real. Sin embargo, también debe anotarse que en las pruebas respirométricas, realizadas para medir DBO, siempre aparecieron los microorganismos rosas, pero en el reactor no, desconociéndose las causas de ello.

Finalmente en torno de las condiciones de operación experimentadas se puede establecer que:

- La variable que tiene una mayor relevancia sobre la eficiencia de remoción es el pH, ya que a valores cercanos al neutro, la calidad de depuración es mucho mayor que a pHs fuertemente básicos, pero no se puede concluir si se debe a una mayor proliferación de microorganismos en el sistema, si faculta alguna capacidad metabólica de los originalmente presentes o si les permite superar alguna condición adversa a su metabolismo.

La composición sí juega un papel importante en la eficiencia de remoción, pero si el cambio se sostiene, se recupera con relativa velocidad. De hecho, la composición mayoritaria en metilaminas a pH básico presenta una eficiencia de remoción menor que la mayoritaria en DMF.

A pH básico, la concentración no tiene un efecto notorio sobre la eficiencia de remoción de la materia orgánica, pero hay indicios de que afecta la producción de biomasa en el sistema. Esta eficiencia de remoción puede ser el resultado neto de la degradación biológica y por factores fisicoquímicos, pero no setiene forma de distinguir la proporción entre ellos:

Bajo las mismas condiciones de pH, el tiempo de residencia hidráulico de 2 días, no lleva a resultados superiores respecto al valor alcanzado con un tiempo de un día. Lo mismo es extensible a la adición de fósforo, ya que aunque de forma limitada, este nutriente es tomado del medio ambiente (en el laboratorio).

Es conveniente investigar sobre la presencia de otras substancias orgánicas disueltas a bajas concentraciones en el agua residual ya que, con base en los resultados obtenidos, sí tienen un papel importante sobre la eficiencia de remoción de la misma.

Sería adecuado efectuar dos corrida a <u>condiciones de campo</u> empleando agua residual real, bajo las siguientes condiciones de experimentación:

- Tiempo de residencia hidráulico: 1 día
- Concentración de materia orgánica: 700 800 mg/L de COD
- Condición de pH en la alimentación: básico y neutro
- Sin fósforo
- Con una duración de 2 a 3 meses

Ya que esas resultaron ser las condiciones más favorables que se desprenden de las series experimentales realizadas.

#### V. BIBLIOGRAFIA

Characklis, W.; Bakke, R. y Trulear, M. (1985). Fundamental considerations of fixed film systems. En <u>Comprehensive Biotechnology</u>. V. 4., ed. Moo-Young, M. John Wiley • Sons., New York, EUA, pp.495-961.

Galindo, E. (1985). Control y optimización de un sistema de lodos activados y evaluación de un reactor biológico como alternativa para el tratamiento de efluentes en la industria petroquímica. Reporte interno, Celanese Mexicana S.A. La Cmagrejera, Ver. México.

Mozes, N.; Marchal, F.; Hermesse, M.; Van Haecht, J.; Reuliaux, L.; Leonard, A. y Rouxhet, P. (1987). Immobilization of microorganisms by adhesion: Interplay of electrostatic and nonelectrostatic interactions. Biotech. Bioeng., 30, 439-450.

Pedroza-Islas, R y Durán de Bazúa C. (1990). Aerobic treatment of maize-processing wastewaters in a 50 liter rotating biological reactor. Biological Wastes, 32, 17-22.

Perea, R. (1990). Información personal, Gerencia de Ventas, servicio técnico de Polímeros de México

#### CAPITULO SEIS

#### CONCLUSIONES GENERALES

#### INDICE DE CAPITULO

- I. DISCUSION GLOBAL DE RESULTADOS
- II. CONCLUSIONES GLOBALES
- III. BIBLIOGRAFIA

#### DISCUSION GENERAL DE RESULTADOS

A lo largo de poco más de dos años, fueron desarrollados una serie de experimentos, que han sido plasmados en los dos capítulos anteriores, mediante los cuales, se han encontrado importantes resultados, sorpresivos unos, confirmatorios otros. Ahora en las siguientes líneas ellos se abordarán de manera integral para tratar de llegar a su esencia.

Como se ha visto en el capítulo 4, durante la caracterización del agua residual no fue posible llevar a cabo la determinación de la proporción con que las diferentes metilaminas se encontraban disueltas en el agua residual, indudablemente debido a la baja concentración en que se encuentran presentes en el agua residual.

Realmente hubiera sido muy interesante seguir la desaparíción preferencial o no de las diferentes substancias orgánicas (o al menos de las metilaminas) implicadas en el sistema. Sin embargo, como se apuntó en el momento oportuno en ese capítulo, esto no fue posible, tanto por el hecho de no poder concentrar las muestras de agua residual con las técnicas más comunes y sencillas, ni tener la infraestructura para emplear técnicas cromatográficas. Pero ni aún teniendo el equipo cromatográfico mínimo necesario, esto hubiera sido una tarea sencilla. Por el contrario, quizás fuera labor de un pequeño trabajo de investigación en química analítica, por que como apuntan Sithole y Guy (1986), muchas alquilaminas y,

en particular las metilaminas, son algunos de los compuestos más difíciles de determinar (y evidentemente de cuantificar), incluyendo en ello el empleo de técnicas cromatográficas.

Se han propuesto varios métodos de determinación cromatográfica para las metilaminas, entre los que destacan los trabajos de O'Donnel y Mann (1964), Smith y Waddington (1968), Umbreit y col., (1969), Di Corcia y Samperi (1974), Dunn y col. (1976), Kuwata y col., (1980) y Björkquist (1981). En todos ellos, se busca superar alguna limitación en el anáisis realizado por algún método previo. Sin embargo, en mayor o menor grado reproducían el principal problema de este tipo de técnicas, y en particular, la de cromatografia de gases. Esto de debe a la limitada definición de algunas substancias debido a la fuerte tendencia de la metilaminas adsorberse en. 105 soportes cromatográficos. cual frecuentemente altera los tiempos de retención de estos compuestos.

Por esta razón, pudo haber sido injustificable la adquisición de las columnas y reactivos necesarios en las diferentes metodologías, ya que para los objetivos terminales del presente proyecto, la determinación de parámetros de amplio espectro (como el COD) cubría los requisitos mínimos suficientes. Esto no quiere decir que para llevar a cabo un estudio integral de tratamiento de efluentes, sobre todo si contienen substancias potencialmente tóxicas o peligrosas (inclusive de cierta especialidad), no deba darse el seguimiento de los compuestos que desaparecen, se forman y/o acumulan.

Por ejemplo, el hecho de que en los experimentos de remoción de la materia orgánica en el reactor de biodiscos empleando agua residual real no se haya alcanzado una remoción total y si, por el contrario, se tuvieran problemas para separar la biomasa producida, principalmente debido a la consistencia viscosa que tomaba el agua residual tratada. plantean la necesidad de investigar sobre formación de sustancias la metabólicas intermedias de difícil biodegradación que potencialmente sean las que se estén acumulando en el sistema, tal como puede ser el caso del material coloidal que se formó en estos experimentos, el cual participaba del valor del COD, pero que en el de la DBO no tuvó significancia. En particular, es importante profundizar sobre la posible formación de substancias orgánicas tóxicas a baja concentración, muy especificamente de la nitrosodimetilamina.

Por su parte, los resultados de los ensayos microbiológicos de toxicidad de las metilaminas, la dimetilformamida y el agua residual al Bacillus subtilis, también son muy claros y no requieren un desglose adicional, sobre todo porque satisfacen el objetivo para el cual fueron desarrollados; es decir, evita la interferencia de potenciales efectos tóxicos de esas substancias durante las pruebas de biodegradación y en el proceso de adaptación de los microorganismos a esos compuestos. Sin embargo, a raíz de los resultados que para el parámetro de sólidos suspendidos totales se obtuvieron en las pruebas desarrolladas en el reactor biológico de discos rotatorios, en particular las efectuadas a tres diferentes concentraciones de materia orgánica medida como COD (en donde se ve claramente como los valores

disminuyen conforme se incrementa la concentración), parecen implicar la necesidad de efectuar otro tipo de ensayos microbiológicos, quizás con microorganismos aislados del sistema de tratamiento, o quizás con B. subtilis en agar conteniendo como únicas fuentes de carbono y energía aquellas substancias disueltas en el agua residual; en ambos casos, de forma semejante a los bioensayos anteriores, expuestos a diferentes concentraciones de los reactivos industriales. Estos bioensayos, aunados a los resultados cromatográficos de la desaparición y formación de compuestos durante el tratamiento, permitirá buscar algún efecto tóxico o inhibitorio de alguna de las substancias presentes.

Lo anterior, evidentemente, tiene una base de sustentación si se recuerdan algunas de las reacciones bioquímicas de desmetilación que aparecen en la literatura (Large 1981 y Lüdi y col. 1988)

i) 
$$CH_3^*NH_3^{\dagger} + H_2^*O \longrightarrow metilamina-deshidrogenasa \longrightarrow HCHO +  $NH_4^{\dagger}$$$

ii) 
$$CH_3NH_3^{\dagger} + H_2O + O_2 \xrightarrow{\text{metilamina-oxidasa}} HCHO + NH_4^{\dagger} + H_2O_2$$

iii) 
$$(CH_3)_2NH_2^{\dagger} + H^{\dagger} + O_2$$
 aminosecundaria  $CH_3NH_3^{\dagger} + H_2O + HCHO$ 

monooxigenasa

$$(v)$$
  $(CH_3^+)_2^-NH_2^+ + H_2^+O \xrightarrow{DMA-deshidrogenasa} \rightarrow CH_3^-NH_3^+ + HCHO$ 

$$\begin{array}{c} \nu) & = (\text{CH}_3)_3^{1} \text{NH}^{\dagger} + \text{H}^{\dagger} + 0_2 \xrightarrow{\hspace{1cm} \text{monooxigenasa}} & (\text{CH}_3)_3^{1} \text{NO} + \text{H}_2^{0} \\ \\ & (\text{CH}_3)_3^{1} \text{NO} + \text{H}^{\dagger} \xrightarrow{\hspace{1cm} \text{N-oxido-aldolasa}} & (\text{CH}_3)_2^{1} \text{NH}_2^{\dagger} + \text{HCHO} \end{array}$$

vi) 
$$(CH_3)_3NH^{\dagger} + H_2O \xrightarrow{\text{deshidrogenasa}} (CH_3)_2NH_2^{\dagger} + HCHO$$

vii) 
$$\frac{\text{HCON(CH}_3)_2}{\text{N,N-dimetilformamidasa}}$$
 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH + HCOH

Evidentemente se desconoce qué trayectoria o que trayectorias de desmetilación se llevaron a cabo en el reactor, se sabe menos aun el posible orden en que ocurren, y la velocidad con que se efectuan. Lo único que se puede distinguir de estas reacciones es que en casi todas ellas se tienen como productos el formaldehido y la metilamina inmediatamente inferior de la que se parte, lo que lleva a pensar en la potencial ocurrencia de un efecto de inhibición por acumulación (concentración) de un producto en el medio. Por ejemplo, el bloqueo de la reacción de desmetilación de la TMA puede deberse a la presencia de cierta concentración de la DMA, ya sea como producto de una reacción o de la originalmente presente en la dilución.

Otra posible explicación del porqué la concentración de sólidos suspendidos totales se vió disminuída en función de un incremento en la concentración de la materia orgánica disuelta, sería la de que con ese incremento se provocó una modificación en alguna

propiedad del sistema. Una de ellas podría ser la capacidad de adhesión y/o floculación de los microorganismos (por ejemplo la tensión superficial), ya que durante la reproducción de los microorganismos a escala de matraz se observó que si se rompía el floculo al homogeneizar una muestra para inocular otro matraz, el crecimiento por alguna razón desconocida se veía un poco retrasado.

En lo que respecta a los resultados para los experimentos de biodegradación simple y con microorganismos adaptados, así como de las pruebas de remoción en matraces, también por sí mismos son bastante explicativos. Muestran que bajo ciertas condiciones las tres metilaminas y la dimetilformamida son biodegradables y por lo tanto factibles de ser removidas del agua residual donde se encuentran a través de un sistema de tratamiento biológico. Indican además, que la metodología de adaptación y selección de los microorganismos degradadores de metilaminas y dimetilformamida a partir de una comunidad microbiana de amplio espectro (como son aquellos provenientes de una planta de tratamiento), fue correcta, Evidentemente, esto se ve facilitado por la composición de las metilaminas y la dimetilformamida que aunque, las 4 tienen agresivas y no ideales para el propiedades cultivo microorganismos. además de ser biogénicas, no problemáticas como, por ejemplo, los hidrocarburos poliaromáticos. Estos por su estructura molecular, cuando son suceptibles de ser transformados por la acción de microorganismos es un proceso sumamente lento, dándose casos de que sea a razones de 0.3 mg/mL día (Weissenfels v col. 1990).

Algunos substratos orgánicos pueden ser clasificados como fuentes limitantes de carbono o de energía (Gommers, 1988). Esto depende del porcentaje del carbono que es consumido por los microorganismos y canalizado para la síntesis celular, de la cantidad convertida a dióxido de carbono y del destinado para otras funciones metabólicas. Esto, aunado a la comparación de los resultados de remoción de la materia orgánica en el agua residual real (tanto en matraces como en el reactor de biodiscos), con los obtenidos para los experimentos con agua sintética a pH básico. hacen pensar en la posible presencia de otra u otras substancias orgánicas que, aunque a una menor concentración, se constituyan en una fuente de energía complementaria para los microorganismos presentes en el sistema (o simplemente como inductores de algo). Consecuentemente un mayor porcentaje del carbono de las metilaminas y la dimetilformamida puede usarse para la síntesis celular, aumentando la concentración de microorganismos viables y con ello la remoción de las metilaminas y la dimetilformamida. La presencia de esa posible substancia podría ser una función dependiente del tiempo de uso del catalizador en el reactor donde se producen las metilaminas a partir de alcohol metílico y amoníaco.

Por otro lado, las pruebas a nivel de matraces se llevarón a cabo en condiciones de temperatura controlada, alrededor de 28°C, aproximadamente 10 °C arriba del promedio de los experimentos en el reactor de biodiscos. Esto hace imposible una comparación más estrecha entre los resultados obtendidos para el agua residual en matraces y los obtenidos en el reactor. Es conveniente ubicar el

efecto de esta variable (y el grado en que lo hace), ya sea efectuando una serie exprimental a una temperatura entre 25 y 28°C en el biorreactor, o bien, seguir la remoción de la materia orgánica en matraces a una temperatura controlada en un intervalo de 17 a 20°C.

De la comparación de los resultados de las corridas experimentales con agua sintética a pH básico, con los con del HCl diluído, parece sugerirse que la remoción alcanzada en las primeras corridas tiene una importante participación de factores fisicoquímicos, como la volatilidad. No debe perderse de vista que las metilaminas aunque disueltas y muy solubles en el agua residual, son gases a temperatura y presión atmosférica normal. Durante la experimentación con aguas neutralizadas con HCl, el factor de volatilidad se ve reducido puesto que se forman las sales orgánicas entre las metilaminas y el ácido y el mecanismo de remoción de la materia orgánica es fundamentalmente biológico.

Dado que estos experimentos no se programarón para determinar la remoción alcanzada en el reactor de biodiscos debida a factores fisicoquímicos hasta al momento no se tiene una explicación al respecto.

Finalmente, la alta concentración del nitrógeno amoniacal en los efluentes con un porcentaje de remoción alto, puede ser indice de que este compuesto es un producto final del metabolismos microbiano, casi confirmando la ocurrencia de algunas de las reacciones bioquímicas de desmetilación sucesiva que líneas arriba se establecieron. Implicaría, (dependiendo de que reacciones se lleven a cabolla presencia de enzimas oxigenasas, las cuales requieren de iones hidronio para fijar el oxígeno a una de las fracciones metílicas de la molécula de las metilaminas. Esto explicaría porqué la mayor remoción de la materia orgánica se dió a pHs prácticamente neutros o ligeramente ácidos.

Por otro lado, este nivel alto de nitrógeno amoniacal plantea la imposibilidad de que el efluente tratado pueda ser descargado al medio ambiente donde se provocarían, si las condiciones de desnitrificación. Esto hace necesario un sistema de tratamiento de adicional y/o ser uilizada como una fuente complementaria de nitrógeno en una planta de tratamiento biológico para remover material carbónico donde exista una proporción C:N:P:, deficiente en nitrógeno.

Por ejemplo, el efluente tratado podría enviarse a la actual planta de lodos activados, en donde, daría una fuente asimilable de este elemento.

#### II. CONCLUSIONES GLOBALES

A través de los resultados alcanzados durante toda la serie de experimentos realizados se pueden establecer las siguientes conclusiones finales:

- 1) De las características que presenta el agua residual proveniente de la planta de metilaminas del complejo de Celanese de "La Cangrejera", se puede ver que es deficiente, tanto en nitrógeno amoniacal como fósforo. Sin embargo, la ausencia del primer compuesto no implica una fuerte limitación al empleo de un tratamiento ya que éste se libera en la medida que las reacciones metabólicas proceden y, en el caso del segundo, su ausencia en la alimentación al biorreactor, bajo las condiciones ambientales del laboratorio no mostró tener un papel fuertemente limitante sobre la remoción de la materia orgánica.
- 2) La calidad del agua residual va empeorando, medida como un incremento en la concentración de la materia orgánica disuelta (carbón orgánico disuelto y metilaminas totales) y un aumento en la alcalinidad de su pH, conforme el catalizador va reduciendo su actividad.
- 3) A través de comunidades microbianas específicamente adaptadas, la materia orgánica disuelta en el agua residual es fundamentalmente biodegradada hasta dióxido de carbono y material celular, por lo que el empleo de un sistema de tratamiento biológico para removerla es factible.
- 4) El agua residual de metilaminas puede ser tratada de manera directa (esto es, no implica la necesidad de diluir), ya que la concentración a la que se encuentran no es lo suficientemente alta como para manifestar un efecto tóxico sobre los microorganismos. Sin embargo, queda pendiente el estudio acerca de la formación de algún metabolito que pueda inhibir y/o tener algun efecto tóxico sobre los microorganismos durante el tratamiento al alcanzar cierta concentración.
- 5). El pH resultó ser la variable principal de la que depende la eficiencia de remoción de la materia orgánica en el sistema, alcanzándose la mayor depuración a un pH alrededor del valor neutro. Sin embargo en tales condiciones, las propiedades de sedimentabilidad de los microorganismos suspendidos en el seno del líquido no son buenas, resultando un efluente ligeramente turbio.
- 6) El nitrógeno amoniacal liberado durante la actividad microbiana sobre las moléculas de metilaminas y dimetilformamida se acumula en el efluente del reactor, lo que hace poco recomendable su descarga directa al medio ambiente y/o recirculación al proceso. recomienda sistema de tratamiento de un nitrificación-desnitrificación para remover nitrógeno bien. integrarlo a otro sistema de tratamiento biológico para otro efluente industrial, como fuente complementaria de nitrógeno.

- 7) En el tratamiento del agua residual industrial proveniente de la planta de metilaminas del complejo "La Cangrejera" de Celanese Méxicana, S.A., el empleo de un reactor biológico de discos rotatorios es factible, ya que en ningún momento se produjeron problemas de formación de espuma, ni de coloraciones.
- 8) Si el proceso de tratamiento biológico de este tipo de agua residual es realizado con un valor inicial de pH cercano al neutro será suficiente con un reactor de biodiscos de 4 cámaras para alcanzar un buen porcentaje de remoción de la materia orgánica. Es importante realizar estudios adicionales para incrementar las propiedades de sedimentabilidad de los microorganismos producidos.
- 9) El material de construcción de los discos del reactor puede ser acrílico ó poliestireno, pero es necesario profundizar los estudios acerca del tiempo de vida útil que alcancen.
- 10) La redución de la concentración de la materia orgánica disuelta en la agua residual de 94% con un tiempo de residencia hidráulico de dos días y la relativamente poca producción de biomasa resultante, (respecto de otros tipos de aguas residuales) son muy buenos resultados para un sistema de tratamiento aerobio de efluentes industriales considerados como recalcitrantes al tratamiento biológico.

- Bjorkquist, B. (1981). Separation and determination of aliphatic amines by high performance liquid chromatography with ultraviolet detection. J. Chromatography, 204, 109.
- Chromek, J.; Kupec, J.; Mladek, M. y Marvan, P. (1983). A study of respiration of the alga Scenedesmus quadricauda in batch conditions under influence of N,N-dimethyformamide and dimethylamine. Arch. Hydrobiol. Suppl., 63 (4), 441.
- Di Corcia, A. y Samperi, R. (1974). Gas chromatographic determination at the parts-per-millon level of aliphatic amines in aqueous solution. Anal. Chem., 46 (8), 977-981.
- Dunn, S.; Simenhoff, M. y Wesson, L. Jr. (1976). Gas chromatographic determination of free mono-, di-, and trimethylamines in biological fluids. Anal. Chem., 48 (1), 41-44.
- Gommers, P.; van Schie, B.; van Dijken, J. y Kuenen, J. (1988). Biochemical limits to microbial growth yields: An analysis of mixed substrate utilization. <u>Biotech. Bioeng.</u> 32, 86-94.
- Kawata, K.; Yamazaki, Y. y Uebori, M. (1980). Determination of traces of low aliphatic amines by gas chromatograpy. <u>Anal. Chem.</u>, 52 (12), 1980-1982.
- Large, P. (1981). Microbial growth on methylated amines. En Microb. Growth C-1 Compounds Proc. 3rd. Intl. Symp. 1980, ed. Edward Howard, Hieden Pub, Londres, pp. 55-70.
- Matter-Müller, C.; Gujer, W. Giger, W. y Stumm, W. (1980). Non-biological elimination mechanisms in a biological sewage treatment plant. Prog. Water Tech., 12, 299.
- O'Donnell, J. y Mann, C. (1964). Gas chromatographic separation of amines and amides. Anal. Chem., 36 (11), 2097-2099.
- Roberts, P.; Munz, C. y Dändliker, P. (1984). Modeling volatile organic solute removal by surface and bubble aeration. <u>J. Water Poll. Control Fed.</u>, 65-(2), 157.
- Sithole, B. y Guy, R. (1986). Determination of alkylamines by indirect photometric chromatography. <u>Analyst</u> 111; 395-397.
- Smith, L. y Waddington, D. (1968). Gas Chromatographic analysis of aliphatic amines using aromatic polymers. <u>Anal.</u> <u>Chem.</u> 40 (3), 522-527.
- Umbreit, G.; Nygren, R. y Testa, A. (1969). Determination of traces of amines salts in water by gas chromatography. <u>J. Chromatog.</u>, 43, 25-32.

Weissenfels, W.; Beyer, M. y Klein, J. (1990). Degradation of phenanthrene, fluorene and fluoranthene by pure bacterial cultures. Appl. Microbiol. Biotechnol., 32, 479-484.

192

#### APENDICE 1

### Alil METODOLOGIA PARA DETERMINAR EL CONTENIDO DE CARBON ORGANICO DISUELTO (COD)

Este parámetro fue determinado empleando un aparato construído para medir carbón orgánico total conocido como TOCOR-2 (Maihak, Hamburgo, RFA), el cual debe encontrarse correctamente calibrado y operando a las siguientes condiciones:

Temperatura del horno de combustión: 800 C

Flujo volumétrico de la muestra alimentada al horno

40 mL/h

Flujo volumétrico del aire de de combustión alimentado al equipo

24 L/h

Los pasos especificos son los siguientes:

- 1. Se filtró la muestra de agua residual a través de membranas de microfibra de vidrio Whatman 934-AH (durante la fase experimental en el reactor) ó a través de membranas acetato de celulosa Millipore de 0.45 µm de diámetro (durante las pruebas en matraz).
- Se efectuó una dilución 1:4, de la muestra de agua residual con agua desionizada, teniendo previamente calibrado el aparato para medir el carbón orgánico (TOCOR-2) con este tipo de agua de dilución como agua cero.
- 3. La muestra diluída es acidificada con ácido clorhídrico 1.5 N hasta un pH entre 3.0 y 3.5.
- 4. La muestra acondicionada es alimentada al horno de combustión del aparato TOCOR-2 a una razón de 40 mL por hora, tomando la lectura de 10 a 15 minutos después de ello, tiempo más que suficiente para que dicha lectura sea estable.

## A1.2 METODO DE HILLENBRAND Jr. Y PENTZ (1956) PARA LA DETERMINACION DE AMINAS TOTALES

- Mezcla indicadora: Mezclar cinco partes de indicador verde de bromocresol al 0.1% con una parte de rojo de metilo disuelto en metanol al 0.1% (dura estable aproximadamente 15 días)
- 2. Trasferir 50 ml de la muestra conteniendo de 3 a 5 miliequivalentes de aminas a matraces Erlenmeyer de 250 mL (por triplicado)
- 3. Adicionar de 6 a 8 gotas de la mezcla indicadora
- Nuetralizar, titulando la muestra con una solución estándar de ácido clorhídrico 0.1 N, hasta la desaparición del color verde
- 5. Si la mezcla es colorida, emplar titulación potenciométrica
- 4. La cantidad total de aminas presentes en la muestra viene dada por:

7 en peso de la muestra = A • N • Ew gramos de muestra • 10

donde:

A = mL de HCl gastados en la neutralización

N = normalidad verdadera del HCl

Ew = peso equivalente de la amina

# AI.3 METODO DE SIGGIA, HANNA Y KERVENSKY (1950) PARA LA DETERMINACION DE AMINAS TOTALES, PRIMARIAS, SECUNDARIAS Y TERCIARIAS

#### 1. Reactivos:

- A. Mezcla de etilenglicol-alcohol isopropílico 1:1
- B. HCl 1 N en la mezcla A (96 mL de HCl concentrado, aforado a un litro con esa mezcla)
- C. Anhidrido acético, QP
- D. Salicilaldehido, QP

#### 2. Aminas totales:

Un volumen de muestra conteniendo 0.02 moles de aminas totales se adiciona en 50 mL de la mezcla  $\underline{A}$  (para absorber la amina), se titula potenciométricamente con la disolución  $\underline{B}$  hasta el punto de neutralización

#### 3. Aminas secundarias y terciarias:

Un volumen de muestra conteniendo aproximadamente 0.02 moles de aminas totales, se absorbe en 50 mL de la mezcla A

Procurando una fuerte agitación, 5 mL de salicilaldehido son agregados, y se deja reposar a temperatura ambiente durante media hora. Se titula potenciométricamente con la disolución <u>B</u> hasta el punto de neutralización

#### 4. Aminas terciarias:

Un volumen de muestra conteniendo aprximadamente 0.02 moles de aminas totales, se coloca en un recipiente adecuado y se coloca en un baño de hielo. 10 mL de anhidrido acético son agregados lentamente mientras el recipiente se agita circularmente. Se deja reposar a temperatura ambiente durante 15 minutos

El contendido de ese recipiente es absorbido en 50 mL de la mezcla  $\underline{A}$ , en otro recipiende y se titula potenciométricamente con la disolución  $\underline{B}$  hasta el punto de neutralización

#### 5. Calculos:

moles de la amina respectiva

mL de HCl . N

gramo de muestra

gramo de muestra • 1000

Aminas primarias = aminas totales - aminas secundarias y terciarias

Aminas secundarias = aminas secundarias y terciarias - amina: terciarias

### AL4 METODO DE WEATHERBURN (1967) PARA LA DETERMINACION DE NITROGENO AMONIACAL

#### 1. Reactivos:

- A. Disolver 20 gramos de fenol en 2 litros de agua, adicionar inmediatamente 100 mg de nitroprusiato de sodio. Guardar en un frasco ámbar en refrigeración (el reactivo es estable hasta por un mes)
- B. Disolver 10 gramos de NaOH en 2 litros de agua y agregar 16.8 mL de hipoclorito de sodio al 57.
- 2. Hacer una curva de referencia con el reactivo de amonio que se va a utilizar en el medio de cultivo
- 3. Las muestras deben ser diluídas hasta tener una concentración menor a 10 mM, para alcanzar una buena sensibilidad
- 4. Poner alícuotas de 50 μL de la muestra en tubos de ensayo
- 5. Agregar 2.5 ml del reactivo A y agitar
- 6. Agregar 2.5 mL del reactivo B y agitar
- 7. Dejar que se lleve a cabo la reacción durante media hora y leer el valor de la absorbancia en un espectrofotómetro a 625 nm.

### ALS METODO DEL MOLIBDOVANADAFOSFATO PARA LA DETERMINACION DE FOSFORO

#### 1. Reactivos:

Disolución de vanadato-molibdato de amonio:

- i) Disolver 40 g de  $((NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O)$  en 400 mL de agua.
- (ii) Disolver 1.0 g de metavanadato de amonio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) en una mezcia de 300 mL de agua y 200 de HNO<sub>3</sub> concentrado
- III) Agregar la primera disolución a la segunda, mezciar y aforar a un litro con agua
- 2. Efectuar disoluciones estándar de fósforo a diferentes concentraciones y medir la absorbancia a 400-420 nm en un fotómetro de filtro ó a 400 nm en un espectrofotómetro, usando agua como la solución de referencia. Graficar la absorbancia como ordenada y la correspondiente concentración de fósforo como abscisa)
- 3. Transferir 50 mL de una muestra limpia (filtrar si hay materia suspendida), en un matraz Erlenmeyer. Si la muestra contiene más de 10~mg/L de fósforo, usar una muestra correspondientemente más pequeña.

Diluir si es el caso a 50 mL con agua, agregando 25 mililitros de la disolución de molibdato-vanadato de amonio, mezclando bien y permitiendo el desarrollo del color durante 2 minutos. Medir la absrobancia y estimar la concentración de fósforo de acuerdo a la curva de referencia.

### APENDICE 2

LISTADO DEL PROGRAMA GENERADO PARA LA FORMULACION
DEL AGUA RESIDUAL SINTETICA DE COMPOSICION 1 Y 2
EMPLEANDO EL PROGRAMA EUREKA THE SOLVER VERSION 1.0

```
Eureka: The Solver, Version 1.0
Saturday May 5, 1990, 2:46 pm.
Name of input file: A:\AGUASINT.EKA
: HIPOLITO LUCERO SANCHEZ
; El presente programa está elaborado para la formulación
; del agua residual sintética que contiene metilaminas v
: dimetilformamida en disolución.
: COMPOSICION UNO (MAYORITARIA EN DMF)
; Este es un modelo lineal con restricciones que parte de
: los siguientes datos:
xMMA = 380; Concentración de disol. reactivo de MMA g/l
 xDMA = 530; Concentración de disol, reactivo de DMA g/l
 xTMA = 335 : Concentración de disol, reactivo de TMA g/l
xDMF = 944; Concentración de disol, reactivo de DMF g/l
 ; El peso molecular (g/gmol) de estos compuestos es:
 ; MMA = 31.06, DMA = 45.08, TMA = 59.11, DMF = 73.095
 ; El porcenta je de carbón orgánico en la molécula es:
 ; MMA = 38.63, DMA = 53.24, TMA = 60.90, DMF = 49.25
  Con la siguiente restricción:
  La concentracion de aminas totales debe estar entre:
       4.024e-3 v 8.048e-3 mol/1
 ; Las ecuaciones son las siguientes:
  (0.3863*xMMA*vMMA + 0.5324*xDMA*vDMA + 0.609*xTMA*vTMA +
   0.4925*xDMF*vDMF)*1000/50 = 300 : mg/l de COT
   4.024 <= ((xMMA*vMMA/31.06) + (xDMA*vDMA/45.08) +
  (xTMA=vTMA/59.11)) = 1000/50 <= 8.048
    vMMA • 1000 > 3
    vDMA+1000 > 3
    vTMA * 1000 > 3
    vDMF • 1000 > 3
   Solution:
    Variables
                 Values
    VDMA
                      012602711
    vDMF
                      .021521671
     vMMA:
                     .0047358336
```

.0036410097

VTMA

				rsio					Pa			
				2:4								
				<b>NAG</b>								

	4.0				1000			
1		425				30.00	$\alpha \alpha \alpha$	. 2.
· X	DMA			2 2 1 1 1 V	- 3.	30. U		
44.	desired to	197	1100000	1,212,223		2000 12 12 12 15	1000000	
100	1.0		Services	75 75 75		The second	Company of the	
	200		17 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18			1 2 2 2		1.0
80 B	MARIE PARTY			12. 4 1.4 4.	1 - 100		1.67	200
	DMF	1000	10000	_		14.OC	nnn	
- X	UMI		-5/a/7/ =	- 1.5	96	14.UL	$\omega \omega \omega$	
safer - i	1. 4000.0		A Sample of Street	7-17-1-1	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	of Sellies	Section	
	100			1.128	200			315
Sec.	Girls Con-			continuity in	12.00	and the same of	100	0.34
77000	**********	Victoria Car	and the same	1 1 1 1 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	12237	- SALLO	4.55	100
	MMA	1.42	Patrick.	- 1 minutes	22.20	30.00	ነດለር	
	mm <i>r</i>	1 3 3 m		25		30.00		134
4	French and			100	3375 No. 1	error and a second		
	State 25	115 (115)		-31.30		3.0	CHARLES.	
499	-2.	(4) - C		42 12 200	3000	3.0	200	
41	a stanfactor	1.00	Charles	J 14 Sept.	4.5	12.50		3.1
17. 1	ТМА		24 PM	1000	20.01	35.00	งกกก	112

Evaluation of formulas:	
Formulas	Values
×MMA =	380.00000
380 =	380.00000
difference =	.00000000
· 45 - 45 - 45 - 45 - 45 - 45 - 45 - 45	
×DMA =	530,00000
530	530.00000
The control of the co	.00000000
*TMA =	335,00000
335 =	335.00000
difference =	.00000000
	The state of the s
xDMF =	944.00000
944	944.00000
difference =	.00000000
(0.3863•xMMA =	300.00000
300 *** =	300.00000
difference =	.00000000
4.024 =	4.0240000
= ((xMMA*vMMA/ =	4.5348719
difference =	and the second of the second
8.048 =	8.0480000
difference =	-3.5131281

*************			A CONTRACTOR AND A CONT
	the state of the s	THE STORES STREET, STREET, STREET	
Eureka: The Solver,	Version 1 O		Page 3
Dui oka. The Borrer		Brand Commence State Management Commence of States 1	STANDARD BURGO SERVICE SERVICE AND A SUBSTITUTE OF STREET
			gard against a faithful a faith a chaire again an
Saturday May 5, 199	U. 2:46 DM.		
			Andrew Control of the second section of the Patrician Control of the Control of t
Name of input file:	A.V ACTIACINIT	rrya	
wame or input the.	A. MOUNDHILL		
	Street Land Street Street Street Street	in the contract of the contrac	there are not seen to be a constitution of the
			*************

4.7358336 vMMA+1000 3.0000000 1.7358336 difference = vDMA\*1000 -12.602711 3.0000000 9.6027115 difference = vTMA • 1000 3.6410097 3.0000000 difference = : .64100972 vDMF \* 1000 21.521671 3 3.0000000 difference = 18.521671

```
Eureka: The Solver, Version 1.0 --
Saturday May 26, 1990, 5:20 pm.
Name of input file: A:\AGURESS\AGUASINT.EKA
: HIPOLITO LUCERO SANCHEZ
: El presente programa está elaborado para la formulación
; del agua residual sintética que contiene metilaminas y
; dimetilformamida en disolución.
     COMPOSICION DOS (MAYORITARIA EN METILAMINAS)
; Este es un modelo lineal con restricciones que parte de
; los siguientes datos:
 xMMA = 380; Concentración de disol. reactivo de MMA g/l
 xDMA = 530; Concentración de disol. reactivo de DMA g/l
 xTMA = 335 : Concentración de disol, reactivo de TMA g/l
 xDMF = 944; Concentración de disol. reactivo de DMF g/l
 ; El peso molecular (g/gmol) de estos compuestos es:
 MMA = 31.06, DMA = 45.08, TMA = 59.11, DMF = 73.095
 ; El porcentaje de carbón orgánico en la molécula es:
 ; MMA = 38.63, DMA = 53.24, TMA = 60.90, DMF = 49.25
 : Con la siguiente restricción:
 : La concentración de aminas totales debe estar entre:
       4.024e-3 v 8.048e-3 mol/l
 ; Las ecuaciones son las siguientes:
 $ min(vDMF)
 (0.3863*xMMA*vMMA + 0.5324*xDMA*vDMA + 0.609*xTMA*vTMA +
  0.4925*xDMF*vDMF)*1000/50 = 100; mg/l de COT
  4.024 <= ((xMMA=vMMA/31.06) + (xDMA=vDMA/45.08) +
  (xTMA*vTMA/59.11))* 1000/50 <= 8.048
   5 > vMMA*1000 > 1
   vDMA+1000 > 1
   vTMA * 1000 > 1
   vDMF • 1000 > 1
  Solution:
   Variables
              Values
   VDMA
                   .0087890411
   vDMF
                   .0010001759
   VMMA
                   .0049999994
   VTMA
                   .0064750484
```

		*******			 	 	*****
Eureka: The	Solver. V	ersion 1.0	400 an 7 an de di 1	a diament		Page	2

Saturday May 26, 1990, 5:20 pm.
Name of input file: A:\AGURESS\AGUASINT

**xDMA** 530.00000

**xDMF** 944,00000

**xMMA** 380,00000

**xTMA** 335.00000

Confidence level = 96.9% All constraints satisfied.

#### Evaluation of formulas:

- Formulas	Values
xMMA	= 380.00000
380	= 380.00000
difference =	: 00000000
xDMA	= 530.00000
530	= 530.00000
difference =	= 00000000
xTMA	= 335.00000
335	= 335.00000
difference =	= 00000000
xDMF	= 944.00000
944	= 944.00000
difference =	00000000
= (0.3863*xMMA :	= 100.00000
100 :	= 100.00000
difference =	.0000000
4.024 = ((xMMA*vMMA/	4.0240000 = 4.0240056 -5.5547676e-06

Eureka: The Solver, Vers Saturday May 26, 1990, Name of input file: A:\A	5:20 pm.	Page 3
8.048 = difference =	8.0480000 -4.0239944	
5 = vMMA*1000 = difference = 5.7	5.0000000 4.9999994 1867887e-07	
1 = difference =	1.000000 3.9999994	
vDMA•1000 = 1 = difference =	8.7890411 1.0000000 7.7890411	
	6.4750484 1.0000000 5.4750484	
vDMF*1000 =	1.0001759 1.0000000	

#### APFNDICF 3

### DISEÑO DE UN REACTOR BIOLOGICO DE DISCOS ROTATORIOS DE DOS LITROS DE CAPACIDAD

#### Consideraciones de diseño:

Capacidad: 2 litros

Relación área/Volumen: 204.5 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>

Relación L/D inicial, sin considerar el espacio: 3.0

entre discos y la separación entre cámaras

Número de cámaras: 5

#### <u>Dimensiones</u> <u>calculadas</u> <u>iniciales:</u>

Diametro del semicilindro (líquido): 12.0 cm Longitud del semicilindro (líquido): 35.0 cm Volumen semicilindro (líquido): 1979:2 cm Número de discos: 25 Diámetro de los discos: 10.0 cm 7 del área sumergida permanentemente: 37.357.

Volumen desplazado por los discos: 340.13 mL

#### Dimensiones corregidas:

Diámetro del semicilindro (líquido): 12.0 cm
Longitud total del reactor: 44.5 cm
Volumen total del reactor: 2036.59 cm
Relación área/volumen: 192.82 m²/m²
Relación L/D 3.7
Radio en la zona nunca sumergida del disco 1.0 cm